



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012129253/13, 13.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.12.2009 US 61/286,177

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2014 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 27.10.2015 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1236397 A2, 04.09.2002. WO 2008/
089140 A1, 24.07.2008. RU 2267272 C1, 10.01.2006(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 16.07.2012(86) Заявка РСТ:
US 2010/060067 (13.12.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/081877 (07.07.2011)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж
3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Т.Н. Лью

(72) Автор(ы):

ВУД Уиллард Е. (US),
БИВЕРСОН Нейл Дж. (US),
КУДУК Уильям Дж. (US)

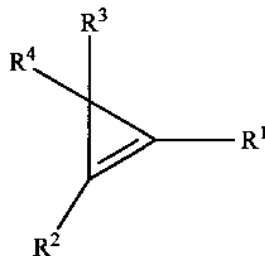
(73) Патентообладатель(и):

СЕЛЛРЕЗИН ТЕХНОЛОДЖИЗ, ЛЛК (US)

(54) ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ИНГИБИТОРА СОЗРЕВАНИЯ ИЛИ ВЫЗРЕВАНИЯ ИЗ ПОЛИМЕРА, ВОЛОКНА, ПЛЕНКИ, ЛИСТА ИЛИ УПАКОВКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сельскохозяйственной промышленности. Термопластичная композиция содержит термопластичный полимер и модифицированный циклодекстрином термопластичный полимер, который имеет комплекс включения с циклодекстрином, ковалентно связанный с термопластичным полимером и содержащий циклодекстриновую часть и ингибитор, имеющий структуру



где каждый из R¹, R², R³, R⁴ независимо представляет собой водород или C₁-16-углеводородную группу и где по меньшей мере один из R¹ или R² является метилом. Композиция

термопластичного полимера предназначена для получения волокон, пленки, ткани, мягкой упаковки, жесткого контейнера, ламината, крышки или вкладыша для обеспечения сохранения сельскохозяйственной продукции. Способ получения модифицированного циклодекстрином термопластичного полимера

предусматривает ковалентное связывание циклодекстриновой части с полиолефином с образованием композиции привитого циклодекстрина и контактирование привитого циклодекстрина с ингибитором, причем контактирование осуществляется в закрытом пространстве. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 10 табл., 3 пр.

R U 2 5 6 6 9 8 5 C 2

R U 2 5 6 6 9 8 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

A01N 25/10 (2006.01)*A01N 3/00* (2006.01)*A01N 3/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012129253/13**, 13.12.2010(24) Effective date for property rights:
13.12.2010

Priority:

(30) Convention priority:
14.12.2009 US 61/286,177(43) Application published: **27.01.2014** Bull. № 3(45) Date of publication: **27.10.2015** Bull. № 30(85) Commencement of national phase: **16.07.2012**(86) PCT application:
US 2010/060067 (13.12.2010)(87) PCT publication:
WO 2011/081877 (07.07.2011)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij bul'var, 11, ehtazh 3,
"Goulingz Internehsnl Ink.", T.N. Lyu**

(72) Inventor(s):

**WOOD Willard E. (US),
BEAVERSON Neil J. (US),
KUDUK William J. (US)**

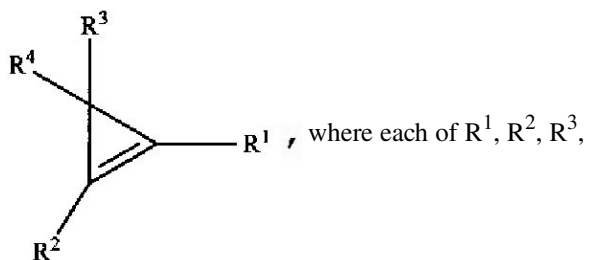
(73) Proprietor(s):

CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC (US)(54) **MATURATION OR RIPENING INHIBITOR RELEASE FROM POLYMER, FIBRE, FILM, SHEET OR PACKAGING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to agriculture. A thermoplastic composition contains a thermoplastic polymer and a cyclodextrin-modified thermoplastic polymer, having an inclusion complex with cyclodextrin, covalently bonded with a thermoplastic polymer and containing a cyclodextrin part and an inhibitor having the structure



R^4 is independently hydrogen or a C_{1-16} -hydrocarbon group and where at least one of R^1 or R^2 is methyl. The thermoplastic polymer composition is intended to produce fibres, films, fabrics, soft packaging, hard containers, laminates, covers or inserts for storing agricultural products.

EFFECT: method of producing a cyclodextrin-modified thermoplastic polymer includes covalently bonding a cyclodextrin part with a polyolefin to form a grafted cyclodextrin composition and contacting the grafted cyclodextrin with an inhibitor, wherein contacting is performed in a closed space.

10 cl, 10 tbl, 3 ex

Эта заявка была подана в качестве Международной патентной заявки РСТ 13 декабря 2010 года, имя заявителя - CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC, национальная корпорация США, которая является заявителем для всех указанных стран кроме США, а изобретателями являются Willard E. Wood, гражданин США, Neil J. Beaverson, гражданин США, и William J. Kuduk, гражданин США, которые являются заявителями только для США, и заявляет приоритет Патентной заявки США за номером 61/286,177.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное раскрытие относится к способам продления срока полезного использования сельскохозяйственной продукции или сельскохозяйственных материалов. Изобретение также относится к использованию упаковочных материалов, способных замедлять созревание сельскохозяйственной продукции, продлевать срок жизни сельскохозяйственной продукции и предотвращать порчу сельскохозяйственной продукции путем использования олефинового антагониста или ингибитора сайтов этиленового рецептора в белках, регулирующих рост и созревание. Раскрытие относится к композициям термопластичных полимеров, типично - виниловых полимеров или композиций полиолефинов, которые могут высвобождать антагонист или ингибитор. Данные композиции или полимерные материалы можно использовать в виде волокон, тканых или нетканых материалов, пленок, полимерных сеток различной толщины, жестких или полужестких листов, стружки и в качестве покрытия или барьерного покрытия или в других полезных полимерных формах для изготовления упаковочных материалов, упаковки, упаковочных вкладышей и другой упаковочной технологии.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Срок хранения сельскохозяйственной продукции или сельскохозяйственных материалов, включая целые растения, части растений, включая фрукты, овощи, клубни, луковицы, срезанные цветы и другие активно дышащие растения или растительный материал, обычно определяется, по меньшей мере, частично количеством этиленового гормона, выделяемого дышащим растительным материалом. Этилен - известный гормон вызревания или созревания. Любая значительная концентрация этилена в растительном материале или вокруг него инициирует созревание растения, которое поддерживается или ускоряется в зависимости от концентрации. См. Burg и др., Plant Physiol. (1967) 42 144-152 и в общем Fritz и др., Патент США №3879188. Было сделано много попыток либо удалить этилен из внешней атмосферы упаковки, окружающей сельскохозяйственную продукцию, либо удалить этилен из окружения при хранении, с целью увеличения продолжительности срока хранения. Известно, что снижение концентрации этилена можно достичь путем уменьшения стимулирующего воздействия определенного этиленового рецептора в растениях. Многие соединения, отличные от этилена, взаимодействуют с этим рецептором: некоторые подражают действию этилена; другие предотвращают связывание этилена и тем самым препятствуют его действию.

Многие соединения, действующие как антагонисты или ингибиторы, блокируют действие этилена путем связывания с сайтом связывания этилена. Эти соединения можно использовать для препятствия действию этилена. К сожалению, они часто диффундируют с сайта связывания в течение периода нескольких часов, что приводит к снижению ингибирования. См. E. Sisler и C. Wood, Plant Growth Reg. 7, 181-191 (1988). Поэтому проблема таких соединений заключается в том, что воздействие должно быть продолжительным, если необходимо, чтобы действие продолжалось долее нескольких часов. Было показано, что циклопентадиен является эффективным блокирующим агентом этиленового связывания. См. E. Sisler и др., Plant Growth Reg. 9, 157-164 (1990). Способы предотвращения этиленового ответа в растениях, использующие

диазоциклопентадиен и его производные, раскрыты в Патенте США №5100462, авторы Sisler и др. В Патенте США №5518988 авторы Sisler и др. описывают использование циклопропен, имеющих $Ci-4$ алкильные группы, для блокировки действия этилена.

Предпочтительным олефиновым антагонистом или ингибитором сайтов рецептора
5 или образования этилена в сельскохозяйственной продукции является 1-метилциклопропен, его производные и аналоги также пробовали применять в качестве антагониста или ингибитора образования этилена из дышащего растения или растительного материала. 1-Метил-циклопропен (1-МСП), 1-бутен и другие олефины проявляют по меньшей мере измеряемую активность в отношении ингибирования
10 образования этилена и таким образом продлевают срок хранения. Мы нашли, что 1-бутен хорошо моделирует активность 1-МСП. Несколько предложений было сделано для способа получения и высвобождения 1-МСП с целью ингибирования выделения этилена, что в результате замедляет созревание и поддерживает качество растительного материала. В настоящее время 1-МСП дозируют непосредственно из баллона под
15 давлением или путем выпуска 1-МСП из небольшого пакета, содержащего комплексный 1-МСП. В этих технологиях 1-МСП выпускают из точечного источника, что вызывает градиент концентрации в помещении хранилища, что в результате приводит к различному ингибированию созревания, где часть сельскохозяйственной продукции имеет прекрасный срок хранения, а часть сельскохозяйственной продукции, находящаяся
20 под воздействием меньших концентраций 1-МСП, имеет тенденцию к меньшему ингибированию и имеет более короткий срок хранения.

Несмотря на эти усилия, в данной области техники существует значительная потребность в улучшении способов предотвращения созревания и порчи растений.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к термопластичным материалам, которые могут содержать
25 совместимую с ними композицию циклодекстрина таким образом, что композиция циклодекстрина содержит эффективное количество и контролируемое высвобождаемое количество олефинового ингибитора образования этилена в сельскохозяйственной продукции. Можно получить термопластичный материал с циклодекстриновыми
30 «подвешенными» группами или включить циклодекстрин в полимерный каркас. Термопластичный материал можно использовать в качестве материала для изготовления контейнеров для сельскохозяйственной продукции, упаковки или компонентов упаковки или вкладышей, которые могут выделять равномерное количество олефинового ингибитора, ингибирующее этилен, таким образом, что сельскохозяйственная продукция
35 внутри контейнера имеет равномерное качество и увеличенный срок использования. Композиции данного изобретения могут также содержать композиции покрытия, которые могут формировать слой на подложке. Слой, содержащий циклодекстрин с соединением ингибитора в центре циклодекстрина, является эффективным источником ингибитора.

Изобретение предполагает термопластичную композицию, содержащую совместимый
40 или «подвешенный» материал циклодекстрина, причем внутри циклодекстринового материала удерживается эффективное количество олефинового ингибитора образования этилена в сельскохозяйственной продукции. Этот термопластичный материал может быть отформован на или нанесен на волокно, пленку, листы или жесткие или
45 полужесткие контейнеры, которые могут высвобождать олефиновый ингибитор в закрытом объеме внутри структуры упаковки таким образом, что сельскохозяйственный материал имеет продолжительный срок использования или более эффективно используется. Изобретение также предполагает, что соединение циклодекстрина может

быть замещенным циклодекстрином, содержащим олефиновый ингибитор, причем полимерный материал имеет привитый на него циклодекстрин, содержащий олефиновый ингибитор или полимерную композицию, в которой соединение циклодекстрина включено в полимерную цепочку или каркас таким образом, что циклодекстрин

содержит олефиновый ингибитор.

Изобретение также предполагает, что термопластичная композиция, содержащая этот циклодекстрин, может быть произведена с помощью уникального метода таким образом, что циклодекстрин и термопластичный материал сформованы в условиях пониженного содержания воды с тем, чтобы полимер абсорбировал значительные количества олефинового ингибитора, позволяя циклодекстриновому материалу образовывать комплекс включения с олефиновым ингибитором. После того, как образовался комплекс включения с циклодекстриновым материалом, термопластичный материал может быть сформован в или нанесен на упаковочный материал, и упаковочный материал можно использовать для упаковки дышащего сельскохозяйственного материала. Сельскохозяйственный материал упаковывают в термопластичную упаковку и приводят в контакт с соответствующим и активирующим количеством воды таким образом, что циклодекстрин высвобождает олефиновый материал в концентрациях, достаточных для ингибирования созревания сельскохозяйственной продукции. Ингибирующий материал также высвобождается из упаковки под воздействием на упаковку контролируемого уровня влажности. Влажность можно контролировать путем формования упаковки из полимера, содержащего соединение циклодекстрина и соединение ингибитора. Во время транспортировки и хранения при низких температурах хранения (например, между приблизительно 2°C и приблизительно 14°C), влажность в закрытом объеме вокруг сельскохозяйственной продукции будет высокой (например, между приблизительно 70% и приблизительно 100% относительной влажности) из-за нормальной потери влаги из сельскохозяйственной продукции благодаря выдоху в закрытый объем упаковки. Следует отметить, что газообразные продукты (т.е. диоксид углерода и вода) являются реагентами в процессе фотосинтеза. Возрастающей влажности в закрытом объеме упаковки достаточно для высвобождения ингибитора. Альтернативно, первоначальная влажность в упаковке может быть изменена путем добавления воды до запечатывания упаковки сельскохозяйственной продукции с целью высвобождения ингибитора. Относительную влажность можно контролировать путем внесения влажности (водного тумана, обрызгивания или пара) в воздух с помощью увлажнителей при упаковке.

Более того, типичный упаковочный материал для сельскохозяйственной продукции можно изготовить из обычных упаковочных материалов и может содержать сельскохозяйственную продукцию вместе с упаковочным вкладышем, содержащим материал данного изобретения, который может высвобождать соединение ингибитора с помощью повышения или добавления контролируемого уровня влажности.

Изобретение относится к термопластичному полимеру, содержащему соединение циклодекстрина, содержащего олефиновый ингибитор образования этилена. Соединение циклодекстрина, содержащее материал ингибитора, можно использовать в основном объеме полимера или в покрытии. В полимере соединение циклодекстрина можно привить на полимер или внедрить в полимерный каркас. Вторым аспектом изобретения является термопластичную композицию, содержащую термопластичный полимер и производное соединения циклодекстрина с олефиновым ингибитором образования этилена в центральной поре циклодекстрина. Дополнительным аспектом изобретения является пленка, волокно, лист, жесткий или полужесткий упаковочный материал,

тканый или нетканый материал, изготовленные из полимерной композиции изобретения. Еще одним аспектом изобретения является способ упаковки сельскохозяйственной продукции с целью продления ее срока использования или снижения созревания или вызревания путем упаковки сельскохозяйственной продукции в упаковку, которая

5 содержит по меньшей мере некоторую часть упаковки, изготовленную из полимерных композиций данного изобретения. В таком способе упаковка может содержать пленку или жесткий или полужесткий упаковочный материал, образующий закрытое пространство, содержащее сельскохозяйственную продукцию. Альтернативно, упаковочный материал можно изготовить из обычных полимерных материалов и он

10 может заключать в себе сельскохозяйственную продукцию, упакованную с упаковочным вкладышем, содержащим полимерный материал данного изобретения. Еще одним дополнительным аспектом изобретения является способ производства полимерной композиции, содержащей циклодекстрин и олефиновый ингибитор образования этилена, включающий аккуратное введение ингибитора в отсутствие воды в центральную пору

15 молекулы циклодекстрина, содержащуюся в полимерном материале. Дальнейшим аспектом изобретения является контролируемое введение ингибитора в центральную пору циклодекстрина в условиях контролируемой температуры, влажности и давления. И в заключение, аспектом данного изобретения является способ контролируемого высвобождения олефинового ингибитора образования этилена из полимерной

20 композиции данного изобретения, используя точно изменяемое под действием влаги выделение ингибитора из полимерных материалов, описанное выше. Мы обнаружили, что олефиновый ингибитор можно контролируемым образом высвобождать из полимерных композиций данного изобретения путем точного поддержания определенной влажности внутри упаковочного материала таким образом, что уровень

25 влажности пропорционален количеству этиленового ингибитора, высвобождаемого полимерными материалами в упаковочной структуре или в методе упаковки.

В целях данного раскрытия, термин «циклодекстриновая композиция» означает (1) производное циклодекстрина, такое, что циклодекстрин содержит по меньшей мере одну функциональную группу на одной из гидроксильных групп остатка глюкозы в

30 циклодекстрине, (2) полимерное соединение такое, что циклодекстриновый материал привит на функциональную группу полимера, (3) с циклодекстрином, сформованным непосредственно на полимерной структуре таким образом, что циклодекстрин включен в полимерную структуру цепочки или полимерный каркас.

Термин «сельскохозяйственная продукция или сельскохозяйственный материал»

35 включает практически любое целое растение, часть растения, например, фрукт, цветок, срезанный цветок, семя, луковицу, саженец, корень, лист, цветок или другой активно дышащий материал, и, как часть его созревания, выделяет этилен в качестве гормона созревания.

Термин «олефиновый ингибитор образования этилена в сельскохозяйственной

40 продукции» описывает олефиновое соединение, содержащее по меньшей мере одну олефиновую двойную связь, имеющее от приблизительно 3 до приблизительно 20 атомов углерода и представляет собой алифатическое или циклическое соединение, причем оно имеет по крайней мере минимальную этиленовую антагонистическую или ингибирующую активность.

Термин «модифицированный полимер», как используется в данном описании, означает полимер, такой, как полиолефин, имеющий либо ковалентно связанную с ним сшивающую группу, способную связывать циклодекстрин с полимером, или циклодекстрин, ковалентно связанный с полимером непосредственно или через

сшивающую группу.

Термин «совместимый с полиолефином» или «совместимый с полимером», как используют здесь, означает, что компонент при добавлении к или приведении в контакт с композицией, содержащей модифицированный полиолефин или модифицированный полимер, в том смысле, как этот термин используется в этом описании, не подвергается разделению фазы с композицией и не является губительным для относящимся к делу физическим характеристикам образующегося полиолефина таким, как прочность при растяжении, показатель текучести расплава, цвет, запах или другие физические характеристики полиолефина или полимера, которые они имели бы в противном случае.

Термин «полимерная сетка», как используется здесь, означает плоскую структуру, включая покрытие, тканую или нетканую ткань, мягкую пленку, жесткую или полужесткую пленку или лист, сформованный термическим методом упаковочный компонент или по-другому экструдированные, отлитые или сформованные такие пленки или листовые структуры, которые можно использовать в упаковочной технологии.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Мы открыли термопластичную композицию, которая может быть использована в виде нетканых волокон или тканого материала, в виде пленки упаковочного материала или покрытия на нем, для упаковки сельскохозяйственной продукции или материалов сельскохозяйственной продукции с целью продления срока хранения или замедления или остановки созревания. Термопластичная композиция изобретения типично содержит высвобождаемый олефиновый антагонист или ингибитор образования этилена в сельскохозяйственной продукции. Ингибитор обычно вводят в центральную пору молекулы циклодекстрина. Молекулу циклодекстрина обычно вводят в полимер в виде замещенного малыми молекулами циклодекстрина, привитого заместителя или его включают в полимерный каркас или полимерную цепь. Такая композиция обычно содержит приблизительно 1,0-90% (вес.) полиолефина и приблизительно 0,1-65% (вес.) или 2-50% (вес.) привитой циклодекстрином смолы. Циклодекстриновая часть составляет приблизительно 0,1-20% (вес.) или 0,2-10% (вес.) композиции в пересчете на всю полимерную композицию. В полимерной композиции приблизительно 0,005-10% (вес.) или 0,2-5% (вес.) доступных центральных пор молекулы циклодекстрина могут быть заняты материалом олефинового ингибитора. Вся композиция по настоящему изобретению может содержать от приблизительно 0,01 до приблизительно 1% (вес.) олефинового ингибитора образования этилена, а также сельскохозяйственную продукцию или материал сельскохозяйственной продукции. Сам олефиновый ингибитор содержит соединение, имеющее от трех до приблизительно 20 атомов углерода, содержащее по меньшей мере одну двойную связь и содержащее циклическую, олефиновую или диазо-диеновую структуру. Обычно композиция может содержать приблизительно 0,001-1 или 0,002-0,5 или 0,003-0,2 моля соединения ингибитора, предпочтительно 1-МСП на каждый моль циклодекстрина в композиции. Характерные соединения, пригодные в качестве олефиновых ингибиторов образования этилена, включают 1-метилциклопентен, 1-бутен, 2- бутен, изобутен и т.д.

При производстве полимерных соединений данного изобретения мы обнаружили, что точный контроль содержания воды в полимере важен для поддержания стабильности олефинового ингибитора образования этилена в упаковочном продукте. При снижении содержания воды оказалось легче контролировать олефиновый ингибитор в структуре центральной поры в циклодекстриновом материале до использования материала в качестве части или компонента сельскохозяйственной продукции или компонента упаковки сельскохозяйственной продукции. В производстве полимерных материалов

полимер, содержащий циклодекстриновые фрагменты, можно объединить с термопластичным полимерным материалом, не содержащим циклодекстриновые фрагменты, с целью производства или маточной смеси полимера, или целевого полимерного материала, используемого в производстве волокон ткани пленки или

5 упаковочных структур изобретения. В такой композиции полимер, содержащий циклодекстриновую часть, может быть соединен с термопластичным полимером. В композиции маточной смеси полимера термопластичный полимер может содержать приблизительно 1-65% (вес.) термопластика, содержащего циклодекстриновые фрагменты. В конечной полимерной композиции, используемой для формирования

10 упаковочных материалов, полимерная композиция содержит приблизительно 0,1-20% (вес.) полимера, включающего циклодекстриновую часть. На такой стадии производства олефиновый ингибитор образования этилена может находиться в молекуле циклодекстрина (например, в виде маточной смеси циклодекстрин/олефиновый ингибитор для введения в чистые термопластики) во время формирования контейнеров

15 для сельскохозяйственной продукции, упаковки или компонентов упаковки или после объединения циклодекстрина с термопластичным материалом в процессе переработки или при последующей загрузке циклодекстриновых пор с олефиновым ингибитором после формирования контейнеров для сельскохозяйственной продукции, упаковки или компонентов упаковки.

20 Предпочтительными материалами для использования в полимерных композициях изобретения являются полиолефины и полиолефиновые сополимеры, включая полиэтилен, полипропилен, сополимер(этилен-пропилен), сополимер этилен-альфа олефин и другие похожие гомо- и сополимеры альфа-олефинов. В одном предпочтительном способе полимер, содержащий циклодекстриновые фрагменты,

25 может быть получен путем прививания циклодекстрина на полиолефин, модифицированный малеиновым ангидридом. Такие полиолефины могут содержать от приблизительно 0,5 до приблизительно 20 или 0,5-10% (вес.) малеинового ангидрида. Такие материалы можно ввести в реакцию с циклодекстрином таким образом, что гидроксильное соединение материала циклодекстрина реагирует фрагментом

30 малеинового ангидрида в полиолефиновом каркасе, тем самым образуя полимерную композицию так, что материал малеинового ангидрида полностью реагирует с образованием полиолефинов, модифицированных циклодекстрином. Такие материалы могут содержать от приблизительно 1 до приблизительно 20% (вес.) циклодекстрина в конечной полимерной композиции.

35 Важным аспектом изобретения является способ производства или введения олефинового ингибитора в центральную пору молекулы циклодекстрина, используя процесс, включающий контролирование низкого содержания влаги и высокого давления при умеренной температуре. В производстве полимерной композиции изобретения полимер, содержащий циклодекстриновую часть, может быть подвергнут действию

40 олефинового ингибитора в молярном соотношении приблизительно 0,5-10 молей ингибитора на моль циклодекстрина в закрытом пространстве при давлении приблизительно 1-15 атмосфер и температуре от приблизительно 0°C до приблизительно 100°C для эффективного введения олефинового ингибитора в центральную часть молекулы циклодекстрина в обсуждаемых выше количествах. Влагу можно

45 контролировать таким образом, что содержание влаги в полимере составляет <800 миллионных долей, и закрытое пространство в камере обработки содержит менее 5 миллионных долей влаги. Альтернативно содержание влаги в закрытом пространстве составляет менее чем около 1% относительной влажности. С целью высвобождения

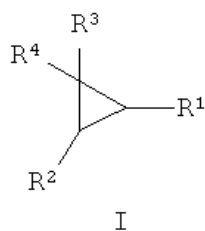
ингибитора или антагониста содержание влаги повышают.

В заключение, важным аспектом изобретения является способ контролируемого высвобождения олефинового ингибитора из компонентов или материалов упаковки таким образом, что эффективная концентрация молекулы ингибитора в закрытом пространстве в упаковочной системе эффективно контролирует, ингибирует или снижает созревание или вызревание материалов. В таком способе полимерную композицию с соединением циклодекстрина и олефиновым ингибитором используют в производстве упаковочного материала, сельскохозяйственную продукцию или сельскохозяйственный материал размещают в упаковочном материале и в закрытом объеме внутри упаковочного материала создают контролируемое количество влаги или влажность в упаковке, как описывалось выше. При типичных температурах хранения в этих условиях влага вызывает высвобождение олефинового ингибитора из молекулы циклодекстрина. Эта эффективная концентрация олефинового ингибитора в пустотах в материале упаковки эффективно сохраняет сельскохозяйственную продукцию.

Модифицированная циклодекстрином полиолефиновая композиция или смола может содержать смесь полимера и полимера, содержащего циклодекстрин или замещенный циклодекстрин. Полимер может содержать от приблизительно 0,1 до приблизительно 20% (вес.) или предпочтительно 0,3-10% (вес.) циклодекстрина. Термопластичные полимерные композиции содержат смесь большей части полиолефиновой смолы и от приблизительно 1% (вес.) до приблизительно 65% (вес.) модифицированной циклодекстрином полиолефиновой смолы в пересчете на полимерную композицию; и от приблизительно 0,0001 (вес.) до приблизительно 3% (вес.) или приблизительно 0,0002-2% (вес.) или от приблизительно 0,0005% (вес.) до приблизительно 1% (вес.) летучего олефинового ингибитора или соединения антагониста.

Соединение ингибитора

Соединение ингибитора этого изобретения включают C_{4-20} олефиновые соединения, предпочтительно с двойной связью на крайнем атоме углерода. Производные циклопропена, соответствующие приведенной ниже формуле I, могут действовать в качестве ингибитора. В данной формуле R^1 представляет собой независимо водород или C_{1-16} алкил, R^2 представляет собой независимо водород или C_{1-16} алкил и R^3 и R^4 независимо являются водородом или C_{1-16} алкилом при условии, что по меньшей мере один из R^1 или R^2 является метилом.



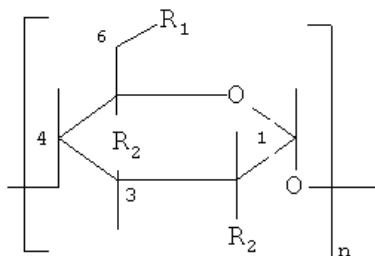
Циклодекстрин

Циклодекстрин (CD) представляет собой циклический олигомер звеньев α -D-глюкопиранозиды, образованных в результате действия определенных ферментов, таких как Циклодекстрин глюкозилтрансфераза (CGTase). Три коммерчески доступных циклодекстрина (альфа-, бета- и гамма-) состоят из шести, семи и восьми мономеров глюкозы со связью в α -1,4-положениях соответственно. Наиболее стабильная 3-мерная конфигурация молекулы для этих олигосахаридов представляет собой тороид с меньшим и большим отверстием тороида, представляющими собой первичную и вторичную

гидроксильные группы. Характерное соединение мономера глюкозы придает CD жесткость, молекулярную структуру в виде усеченного конуса с пустотой внутри, имеющей характерный объем. Эта внутренняя пустота, имеющая липофильный характер, (т.е. имеющая сродство к углеводородам по сравнению с внешней поверхностью), является ключевым структурным свойством циклодекстрина, дающим ему способность к комплексообразованию (например, с ароматическими углеводородами, спиртами, галогенидами и галогеноводородами, карбоновыми кислотами и их эфирами и т.п.). Комплексообразующая молекула должна отвечать критерию размера, т.е. хотя бы частично размещаться во внутренней пустоте циклодекстрина, образуя комплекс включения.

ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОДЕКСТРИНА			
CD СВОЙСТВА	α -CD	β -CD	γ -CD
Степень полимеризации (n=)	6	7	8
Размер молекулы (Å)			
внутренний диаметр	5,7	7,8	9,5
внешний диаметр	13,7	15,3	16,9
высота	7,0	7,0	7,0
удельное вращение $[\alpha]^{25D}$	+150,5	+162,5	+177,4
цвет комплекса с йодом	синий	желтый	жел-кор
растворимость в воде (г/100 мл) $^{25^{\circ}C}$	14,50	1,85	23,20

Олигосахаридное кольцо образует тор в виде усеченного конуса с первичными гидроксильными группами каждого глюкозного остатка, лежащими на узком конце тора. Вторичные глюкопиранозные гидроксильные группы лежат на широком конце. Исходную молекулу циклодекстрина и ее полезные производные можно представить следующей формулой (углеродные атомы кольца показывают традиционную нумерацию), в которой свободные связи представляют остальные связи в циклической молекуле:



Следует учитывать размер внутренней пустоты в CD (т.е. α , β , γ), и модификация функциональной группой может быть применима для изменения характеристик желаемого внутреннего полимера и поверхностного полимера в дополнение к формированию комплексов включения с целевыми летучими соединениями или примесями. Для достижения определенного результата может понадобиться более чем один размер пустот, и функциональные группы могут стать необходимыми.

Согласно настоящему раскрытию материал циклодекстрина представляет собой соединение, содержащее комплекс включения с соединением ингибитора или антагониста, сформированный в центральной поре каждого циклодекстринового фрагмента в полимерной композиции изобретения. Олефиновый антагонист или соединение ингибитора могут включать соединение C_{4-20} , имеющее по меньшей мере одну олефиновую группу. В результате включения соединения олефинового ингибитора в центральную пору молекулы циклодекстрина любая полимерная композиция, содержащая циклодекстриновую часть, может содержать большую долю

циклодекстриновых фрагментов с олефиновым ингибитором в виде комплекса включения в центральной поре циклодекстринового кольца. В определенных изобретениях центральную пору используют как место связывания, но в настоящем изобретении центральную пору используют в качестве места для хранения олефинового ингибитора или антагониста для последующего контролируемого высвобождения из полимерной композиции для контроля созревания сельскохозяйственной продукции или сельскохозяйственных материалов.

Производные циклодекстрина

Термопластичные композиции данного изобретения могут содержать производные циклодекстрина. Производные циклодекстрина совместимы с материалом полимера. Производные циклодекстрина можно объединить с олефиновым ингибитором таким образом, что олефиновый ингибитор образует комплекс включения в центральной поре. Такой полимерный материал, содержащий замещенный циклодекстрин, может быть использован в способе контролируемого высвобождения олефинового ингибитора из композиции для контроля или снижения созревания сельскохозяйственной продукции или материалов сельскохозяйственной продукции. Способы производства полимера с циклодекстрином, содержащим олефиновый ингибитор, в основном сходны с полимерными композициями, содержащими циклодекстриновую часть. Более того, полимерные композиции, содержащие материал замещенного циклодекстрина с олефиновым ингибитором, можно использовать в способах контролируемого высвобождения олефинового ингибитора, используя в основном схожие стадии процесса.

Молекулы CD содержат первичный гидроксил, способный к реакции с модифицированным функциональными группами полиолефином, в положении шесть фрагмента глюкозы и вторичный гидроксил в положениях два и три. Благодаря геометрии молекулы CD и химизму заместителей в кольце все гидроксильные группы отличаются своей реакционной способностью. Однако в подходящих реакционных условиях сухие молекулы CD могут реагировать с получением замещенного CD. CD с выбранными заместителями (т.е. замещенный только по первичному гидроксилу или выборочно замещенный по одной или обоим вторичным гидроксильным группам) по желанию можно также привить. Направленный синтез производных молекул с двумя различными заместителями также возможен. Эти заместители могут размещаться в случайном порядке или замещать определенный гидроксил. Более того, в реакцию могут быть введены спиртовые производные CD (например, гидроксиэтильные и гидроксипропильные) и аминопроизводные с образованием привитого CD.

Предпочтительная схема получения материала замещенного CD, совместимого с поливинильными смолами, включает реакции первичных и вторичных гидроксильных групп молекулы CD. Это означает, что гидроксильные группы CD реагируют с реакционноспособными компонентами заместителя, образуя соединение, с получением продукта реакции замещенного циклодекстрина. Образование связи как на первичном, так и на вторичном гидроксильных группах молекулы CD включает хорошо известные реакции. Первичные -ОН группы молекул циклодекстрина легче вступают в реакцию, чем вторичные группы. Однако молекула может быть замещена практически в любом положении с образованием полезных композиций. В общем, мы обнаружили, что широкий ряд замещающих фрагментов может быть применен к молекуле. Такие производные молекул циклодекстрина могут включать алкилированный циклодекстрин, гидрокарбониламино циклодекстрин и др. Замещенный фрагмент должен включать область, которая обеспечивает совместимость с производным материалом.

Амино- и азидо-производные циклодекстрина, имеющие фрагменты, содержащие

разветвленный термопластичный полимер, можно использовать для листов, пленки или контейнеров данного изобретения. Сульфонильные производные молекулы циклодекстрина могут быть использованы для образования аминокпроизводных из замещенной сульфонильной группой молекулы циклодекстрина путем нуклеофильного

5 замещения сульфонатной группы азид-ионом (N_3^-). Азидо-производные затем переводят в замещенные аминосоединения путем восстановления. Такие производные можно получить по симметрично замещенным аминогруппам (эти производные с двумя или более амино- или азидо- группами, симметрично расположенными на молекуле циклодекстрина, или как симметрично замещенное амино- или азидо- производное

10 молекулы циклодекстрина). В результате реакции нуклеофильного замещения, которая дает содержащие азот группы, первичные гидроксильные группы на 6-ом атоме углерода являются наиболее вероятным положением для введения азотсодержащих групп. Примеры азотсодержащих групп могут быть полезными в данном изобретении, включая ацетиламино группы (-NHAc), алкиламино, включая метиламино, этиламино,

15 бутиламино, изобутиламино, изопропиламино, гексиламино и другие алкиаминные заместители. Амино- и алкиламино- заместители могут далее реагировать с другими соединениями, которые взаимодействуют с атомом азота с последующим замещением аминогруппы. Другие возможные азотсодержащие заместители включают

20 диалкиламиновые, такие как диметиламино, диэтиламино, пиперидино и пиперизино. Молекула циклодекстрина может быть замещена гетероциклами, включающими «подвешенные» имидазольные группы, гистидин, имидазольные группы, пиридиновые и замещенные пиридиновые группы.

Модифицированные циклодекстрином поливинильные полимеры

25 Циклодекстрин можно использовать как часть термопластичного полимера. Циклодекстрин может быть «подвешенной» группой или быть включенным в полимерный каркас. Модифицированные циклодекстрином полимеры, включая целевые полимеры, такие как полиолефиновые смолы, можно получить ковалентной прививкой циклодекстриновых фрагментов к полиолефину или полиолефиновой смеси. Прививку

30 можно осуществить путем реакции функциональной группы, например, гидроксильной группы циклодекстрина (CD) с функциональной группой, например, эпокси фрагментом кислоты, хлорангидрида кислоты или ангидрида, на полимере или смеси полимеров с образованием связи между циклодекстрином и полиолефином. В другом примере осуществления ангидрид или эпокси компонент функциональной группы полимера

35 может быть использован для образования продукта реакции. Например, первичный гидроксил циклодекстрина реагирует с эпокси, хлорангидридным или малеиновым ангидридным фрагментами смолы в условиях, которые превращают в основном все ангидридные группы в полуэфиры.

Модифицированные полимеры и привитые циклодекстрином полимерные композиции

40 согласно данному раскрытию применимы в волокнах, тканых или нетканых материалах, экструдированных или отлитых структурах таких, как тонкие пленки, ламинаты, полужесткие пленки и жесткие контейнеры. Например, эти структуры придают функциональные свойства структуре мягкой упаковки, вкладышам, крышкам и другим элементам упаковки. Полимеры, которые могут содержать циклодекстриновую часть в каркасе полимера, могут принимать несколько форм. Полимер может быть линейным

45 полимером, имеющим повторяющиеся звенья, полученные из циклодекстриновых структур. Полимер может иметь чередующиеся остатки, полученные из циклодекстрина и одного или более других мономеров, обычно путем поликонденсации. Более того, полимеру можно придать форму последнего полимера или полимера, образованного

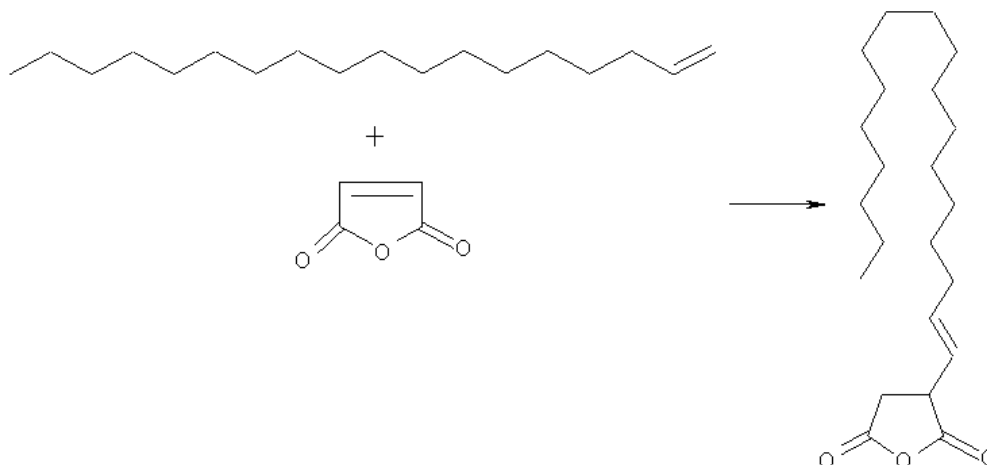
экстенсивной сшивкой молекулы циклодекстрина в сильно сшитую структуру.

Циклодекстрин можно сшить с 1-хлор-2,3-эпоксипропеном с образованием сильно сшитой циклодекстриновой структуры. Линейная трубка из циклодекстринов может быть получена конденсацией циклодекстрина в линейную трубку, где в полимерной структуре циклодекстрин построен как ступенька лестницы в структурном формате. Линейные и сильно разветвленные полимеры циклодекстрина с эпокси соединениями такими, как этилхлоргидрин, образуют сополимер циклодекстрина и этилхлоргидрина. Линейные композиции могут быть получены реакцией молекулы циклодекстрина с аминоэтилами и последующей конденсацией с реагентами поликонденсации, показанными в работе Hwang и др., "Effects of Structure of β -Cyclodextrin-Containing Polymers on Gene Delivery," Bioconjugate Chem., 2001, 12(2), стр.280-290.

Варианты осуществления данного изобретения также включают стружку с основным размером менее приблизительно 10 мм и весом приблизительно 20-50 мг, где стружка включает композиции данного раскрытия как описано выше.

Дальнейшие варианты осуществления включают контейнер, содержащий закрытое пространство, окруженное полиолефиновой сеткой, причет сетка включает композиции как описано выше, такие контейнеры полезны, например, при упаковке еды. Дополнительно волокна и пленки, изготовленные из композиций данного раскрытия, также включены в объем данного раскрытия.

Внесение малеинового ангидрида в нормальный альфа-олефин приводит к образованию алкенилянтарного ангидрида. «Еновая» реакция представляет собой не прямое заместительное присоединение. Это включает реакцию аллильного водорода олефина (ена) с «енофилом», например, малеиновым ангидридом. Результатом реакции является образование новой связи между двумя ненасыщенными углеродами, а аллильный водород переходит к малеиновому ангидриду через циклическое переходное состояние. Реакция может быть проведена, используя ряд нормальных альфа-олефинов от 1-бутена до C_{30+} нормального альфа-олефинового воска. Молекула малеинового ангидрида предоставляет реакционноспособную ангидридную группу алкенилянтарного ангидрида, в то время как длинная цепь алкильной части предоставляет гидрофобные свойства.

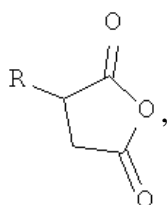


Материалы алкенилянтарного ангидрида доступны коммерчески, например, производные малеинового ангидрида включают продукты с алкенильным каркасом, который начинается с C_8 продолжается до C_{18} . Путем изменения природы исходного алкена (т.е. прямые цепи в отличие от изомеризованных форм) можно изменять физико-химические свойства образующегося алкенилянтарного ангидрида (например, твердая

форма против жидкой формы при комнатной температуре). Коммерчески доступные применимые материалы включают: додеценилентарный ангидрид, н-тетрадеценилентарный ангидрид, гексадеценилентарный ангидрид, изо-гексадеценилентарный ангидрид, октадеценилентарный ангидрид и тетрапропенилентарный ангидрид. Полиметиленовые цепочки показаны в определенной конформации в целях удобства и не соответствуют структурам композиции изобретения.

Алкилзамещенные янтарные кислоты и ангидриды являются предпочтительными карбоновыми кислотами и ангидридами с высокой молекулярной массой. Эти кислоты и ангидриды могут быть приготовлены реакцией малеинового ангидрида с олефином или хлорированным углеводородом таким, как хлорированный полиолефин. Реакция включает только нагревание двух реагентов при температуре в интервале приблизительно от 100°C до приблизительно 300°C, или приблизительно 100-200°C.

Продуктом данной реакции является алкилзамещенный янтарный ангидрид, причем заместитель образуется из олефина или хлорированного углеводорода. Продукт можно гидрировать для удаления всех или части ненасыщенных этиленовых ковалентных связей с помощью стандартных процедур гидрирования, если необходимо. Алкилзамещенные янтарные ангидриды можно гидролизовать в соответствующую кислоту путем обработки водой или паром. Алкилзамещенные янтарные кислоты и ангидриды с высокой молекулярной массой могут быть представлены формулой:



где R является алкильным заместителем. Предпочтительно R содержит от приблизительно 10 до приблизительно 500 атомов углерода, или от приблизительно 15 до приблизительно 500 атомов углерода, или от приблизительно 18 до приблизительно 500 атомов углерода.

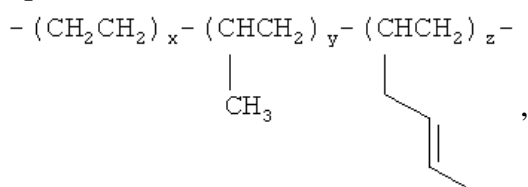
Термопластичные смолы

Полиолефины, такие как полиэтилен и полипропилен можно использовать в данном изобретении наряду с сополимерами этилена и пропилена и других альфа-олефиновых мономеров.

Внедрение функциональных групп в коммерческие полиолефины можно проводить, используя растворные, расплавные и твердофазные способы, известные в этом уровне техники. В данном способе мономеры ковалентно связываются с виниловыми полимерами или полиолефиновыми полимерами, включая сополимеры олефинов с другими мономерами такими, как виниловые мономеры. Полиолефины, пригодные для модифицированных или не модифицированных вариантов осуществления данного изобретения, включают полиэтилен или ПЭ, полипропилен или ПП, сополимер этилен-пропилена или ПЭП, сополимер этилен/метилакрилат и сополимер этилен/этилакрилат. Функциональность полиолефинов можно модифицировать путем введения ненасыщенных ангидридов и карбоновых кислот. Можно использовать любой виниловый полимер упаковочного класса.

Полиолефин и полиолефин с введенными функциональными группами имеют широкое применение в промышленности, например, при совместной экструзии связывающих смол в многослойных пленках и бутылках для пищевой промышленности, совместителях для инженерных полимеров и связывающие смолах для топливных баков в автомобильной

индустрии, пластификации и совмещаемости безгалогенных полимеров для кабелей и для материалов наполнителей, используемых в строительстве крыш. Полиолефины с введенными функциональными группами могут найти применение в контейнерах, контактирующих с едой. Полиолефины с введенными функциональными группами, применимые в данном раскрытии, представляют собой полиэтилен и полипропилен, привитые малеиновым ангидридом, (OREVAC™ и LOTRYL™, которые можно приобрести у Arkema, Филадельфия, Пенсильвания, смолы PLEXAR®, которые можно приобрести у EQUISTAR, Роттердам, Нидерланды, смолы ADMER®, которые можно приобрести у Mitsui Chemicals, Токио, Япония, смолы FUSABOND®, которые можно приобрести у DuPont, Уилмингтон, Делавэр, смолы OPTIM™, которые можно приобрести у MANAS, Индия и EXXELOR™, которые можно приобрести у Exxon/Mobil, Хьюстон, Техас), EP, EVA и EPDM с введенными функциональными группами (такие, как сополимеры этилена, пропилена и бутадиена или этилена, пропилена и 1,4-гексадиена) сополимеры этилен-октена, этилен-н-бутилакрилат-малеинового ангидрида, терполимеры этилен-этилакрилат-малеинового ангидрида и сополимеры этилен-глицидилметакрилата и т.д. Сополимер этилен-пропилен-1,4-гексадиена можно представить как:



где x выбран таким образом, чтобы этилен составлял приблизительно 70-90% (вес.), y выбран таким образом, чтобы пропилен составлял приблизительно 10-30% (вес.) и z выбран таким образом, чтобы 1,4-гексадиен составлял приблизительно 5% (вес.). Свободные связи связывают похожие группы, Н или концевые группы.

Другие полиолефины, известные в данном уровне техники, могут быть использованы в композициях данного изобретения для придания технологическому процессу или целевому продукту желаемых свойств. Например, полибутен можно добавить для повышения прочности волокна. Другие олефины, которые можно добавить для получения сополимеров или смесей, включают альфа-олефины такие, как 1-гексен и 1-октен, которые придают эластичность.

Композиции в соответствии с данным раскрытием могут быть приготовлены, используя реактивную экструзию, путем подачи сухого циклодекстрина или его производных (<0,10% влаги), полиолефина с введенными функциональными группами и, по желанию, второго олефина в экструдер при температурах, достаточных для реакции циклодекстрина с полиолефином с введенными функциональными группами во время прохождения расплава полимера и циклодекстрина через экструдер с образованием продукта реакции, содержащего, например, эфирную группу, которая ковалентно связывает циклодекстрин с полиолефином. Соотношение полиолефина с введенными функциональными группами к полиолефину без введенных функциональных групп может быть подобрано для определенного применения и процесса переработки.

Настоящее изобретение имеет целью получение стехиометрического продукта реакции циклодекстрина (CD) и сшивающего агента для прививки (т.е. ангидрида, эпоксида и т.д.) с нелетучей совместимой с полимером карбоновой кислотой, что приводит к модифицированному полимеру, особенно пригодному для маточных смесей, которые затем можно смешать с одним или более термопластичным полимером, не имеющим функциональных групп, и термопластичным эластомером в массовом отношении одна

(1) часть композиции маточной смеси к десяти (10)-двадцати (20) частям полимера, не имеющего функциональных групп. Материалы с функциональными группами малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и малеинового ангидрида пригодны для связывания CD полиолефином. Стехиометрическое отношение для прививки в расплаве рассчитывают на основе грамм-моля (молекулярная масса по формуле соединения, где один (1) грамм-моль CD (α , β или γ модификация) эквивалентен одному (1) грамм-молю привитого фрагмента ангидрида, глицидила или карбоновой кислоты.

Структуры данного изобретения можно получить путем нанесения покрытия, содержащего соединение циклодекстрина и комплексный 1-МСП на подложку. Подложка для покрытия может представлять собой любую форму такую, как гибкая пленка, сетка, нетканый или тканый материал или пена. Любую подложку, упомянутую выше, можно использовать, но предпочтительными являются пленки и волокна в форме тканых или нетканых материалов. Подложка может быть пористой или без пор и может быть получена из таких материалов, как пластик, бумага или ткань как из натуральных, так и из синтетических волокон.

Композиция покрытия может содержать привитой циклодекстрин или замещенный циклодекстрин в наносимом в виде покрытия растворе, дисперсии или суспензии. Покрытие можно получить путем объединения материалов покрытия в жидкой фазе. Такие жидкости могут содержать водные материалы или неводные жидкости или могут быть в виде водной фазы, содержащей не комплексообразующие смешивающиеся с водой дополнительные растворители (например, эфиры гликолей). Водные покрытия предпочтительны из-за их низкой цены и простоты в производстве. Как уже обсуждалось, содержание влаги конечного покрытия важно для параметров контроля за высвобождением 1-МСП. Покрытия на основе растворителей могут быть получены, они имеют преимущество в том, что не содержат значительных количеств воды, которая требует этап сушки. Многие растворители требуют более короткого цикла сушки при более низких температурах.

Покрытие может быть приготовлено путем диспергирования или растворения составляющих частей покрытия в жидкой фазе и перемешивания до однородного состояния. Композиции такого покрытия по большей части состоят из жидкой фазы, обычно 50-70% (вес.) жидкости. Покрытие может содержать приблизительно 0,5-20% (вес.) циклодекстрина, рассчитанных как циклодекстрин в форме замещенного циклодекстрина или полимера, привитого циклодекстрином. В зависимости от количества циклодекстрина в соединении циклодекстрина, композиция покрытия может содержать приблизительно 5-40% (вес.) соединения циклодекстрина.

Циклодекстрин обычно вводят в композицию покрытия в виде малых частиц или мелкой дисперсии. Такие малые частицы можно формировать перед добавлением к жидкой фазе, но можно сформировать механически уже после добавления.

Такие композиции покрытий обычно содержат виниловые полимеры, приспособленные для целей покрытия. Такие полимеры обычно формулируют в виде жидких растворов, которые также содержат быстро сохнувший материал растворителя. Обычно композиции покрытий содержат гомополимеры, сополимеры, терполимеры и т.д., включая ацетатные, акриловые, стирольные, полисахаридные, акриламид/акриловые сополимеры и карбоксиметилцеллюлозу и другие полимерные системы; вспомогательные вещества или носители такие, как гелеобразующие агенты, включая природные соединения такие, как каррагинан и желатин, наполнители, связующие, смазки, поверхностно-активные вещества и/или диспергирующие вещества, смачивающие агенты, агенты, способствующие растеканию, диспергирующие агенты, вещества,

способствующие прилипанию, адгезивы, антивспенивающие вещества, загустители, эмульгаторы, неорганические агенты, такие как хлорид кальция, хлорид магния, хлорид лития, хлорид цинка, нитрат магния и нитрат алюминия; и их комбинации и смеси.

Типичный состав водного покрытия может содержать следующее:

5

Вода	40-80%
Связующее (EVA или SBA)	20-40%
Пигмент	0-40%

ПАВ, выравнивающие агенты, антивспениватели, стабилизаторы

10

Типичный состав покрытия на основе растворителя может содержать следующее:

Растворитель	40-80%
Дополнительный растворитель	0-5%
Связующее (различные полимеры)	20-40%
Пигмент	0-40%

15

Выравнивающие агенты, стабилизаторы

Термин материал «сельскохозяйственной продукции» используется здесь в обобщающем значении и включает живой дышащий и образующий этилен материал растений. Здесь включены растения с древообразным стволом такие, как деревья или кусты. Растения, предназначенные для обработки описанным здесь способом, включают 20 целые растения или любые их части такие, как полевые культуры, растения в горшках, срезанные цветы (стебли и цветы) и культурные фрукты и овощи. Это включает любое растение, которое созревает или вызревает благодаря присутствию или образованию этилена в качестве гормона созревания. Настоящее изобретение можно применять для изменения различных ответов на этилен. Ответы на этилен могут инициировать либо 25 экзогенные, либо эндогенные источники. Ответы на этилен включают, например, созревание и/или старение цветов, фруктов и овощей, опадение листьев, цветов и фруктов, продление жизни декоративных растений, например, растений в горшках, срезанных цветов, кустарников и находящихся в стадии покоя семян, в некоторых растениях (например, горохе) -ингибирование роста, а в других растениях (например, рисе) - 30 стимулирование роста. Дополнительные ответы на этилен или ответы этиленового типа, которые могут быть ингибированы активными соединениями настоящего изобретения, включают, но без ограничения, активность гормонов роста, ингибирование теплового роста, контроль верхушечного доминирования, повышение ветвистости, повышение кустистости, изменение биохимического состава растений (например, 35 увеличение площади листа по отношению к площади стебля), остановка развития или ингибирование цветения и развития семени, воздействия полегания, стимуляция прорастания семени и нарушение состояния покоя, и гормональные воздействия или эпинастия.

Овощи могут быть обработаны способом настоящего изобретения для ингибирования 40 созревания и/или старения, включая листовые зеленые овощи, например, салат, шпинат и капусту. В их число входят различные корнеплоды, например, картофель и морковь. Луковичные растения, например, тюльпаны, шалот, лук; пряные травы, например, базилик, ореган, укроп; а также соевые бобы, лимская фасоль, горох, кукуруза, брокколи, цветная капуста и спаржа. Фрукты включают томаты, яблоки, бананы, 45 груши, папайю, манго, персики, абрикосы, нектарины; цитрусовые, включая апельсины, лимоны, лаймы, грейпфруты, мандарины; другие фрукты, такие как киви; дыни, такие как канталупа, мускусная дыня, ананас, хурма; различные небольшие фрукты, включая ягоды, такие как клубника, черника и малина; зеленая фасоль, огурец и авокадо.

Декоративные растения, чей декоративный характер определяется цветами, листьями, стеблем (бамбук), например, цветы в горшках или срезанные цветы могут получить положительный эффект от данного изобретения. В их число входят азалия, гортензия, гибискус, львиный зев, пойнсеттия, кактус, бегония, розы, тюльпаны, нарциссы, петунии, гвоздики, лилии, гладиолусы, альстромерия, анемон, водосбор, аралия, астра, бугенвиллея, камелия, колокольчик, петуший гребешок, хризантема, клематис, цикламен, фрезия и орхидеи. Растения, которые могут быть обработаны согласно способу данного изобретения, включают хлопчатник, яблоки, груши, вишни, орех пекан, виноград, оливы, кофе, фасоль в стручках и фиги, также как и находящиеся в покое саженцы, например различные фруктовые деревья, включая яблоню, орнаментальные растения, кустарники и саженцы деревьев. В дополнение к этому, по способу данного изобретения можно обработать кустарники, включая бирючину, фотинею, падуб, папоротники, шефлеру, аглаонему, кизильник, барбарис, восковницу, абелию, акацию и бромелиаду. Также включены живые или дышащие растения и материал растений без съедобного или декоративного материала, включая побеги, посадочный материал, прививочный материал, семена, луковицы, глазки для высадки, цветы и т.п.

Следующий иллюстративный раздел содержит примеры термопластичных материалов в виде пленки и волокна и также содержит данные, показывающие свойства термопластичных материалов по отношению к использованию соединения альтернативного ингибитора. В этих данных соединение 1-бутен используют в качестве модельного соединения. Это соединение является недорогим и может имитировать свойства 1-МСП, как при введении материала ингибитора в термопластичные материалы данного изобретения, так и при высвобождении материала в условиях его применения.

В полимерных материалах данного изобретения можно использовать различные следующие количества компонентов в зависимости от изготовления либо маточной смеси, либо конечного материала полимерной смеси, характера сетки или сельскохозяйственной продукции, хранящейся в контейнере.

Полимерные композиции

(на основе материала маточной смеси или окончательного смешанного материала)

Компонент	Вес. %	Вес. %	Вес. %
Ингибитор	0,0001-3	0,02-2	0,01-1
Циклодекстрин	0,2-20	0,3-10	0,5-7

CD-привитой полимер	1-65	2-50	5-45
Полимер	1-90	1-80	5-70

Примеры и данные

Пример 1 волокна:

Волокно Спанбонд, произведенное на Спанбонд текстильной линии Reifenhäuser шириной 1 м с весом основы 21,4 г / кв. метр и волокном толщиной 20 мкм, имеющее:

1,5% α -циклодекстрин, привитой на смесь полиолефинов (Cavamax W6A партия 60F203, производитель - Wacker Chemie)

5,0% Fusabond 411D партия VR30087227, производитель - DuPont

5,0% Fusabond 353D партия VR30091736, производитель - DuPont

2,8% Poly B 0300M, производитель - Basell

86% полиолефиновая смола (Polypropylene 3155, производитель - ExxonMobil)

Контрольный образец волокна 1: SB волокно Спанбонд, произведенное на Спанбонд текстильной линии Reifenhäuser шириной 1 м с весом основы 21,4 г-м², и волокном толщиной 20 мкм. 100% полипропилен 3155 (ExxonMobil)

Пример 2 пленки:

Коэкструдированная выдувная полиэтиленовая пленка с 3-хслойной структурой - толщиной 6 мил.

Внешние герметизирующие слои (2 мил каждый):

5 2% α -циклодекстрин, привитой на полиолефин (Cavamax W6A партия 60F203, производитель - Wacker Chemie).

21,5% Integrate NE542-013, производитель - Equistar.

38,2% Affinity PF1140G, производитель - Dow Plastics.

38,3% Exact 8852G, производитель - ExxonMobil.

10 Внутренний слой (2 мил): полиэтилен низкой плотности Mobil LGA 105.

Пример 2 пленки:

Коэкструдированная выдувная полиэтиленовая пленка с 3-хслойной структурой - толщиной 6 мил.

Внешние герметизирующие слои (2 мил каждый):

15 2% α -циклодекстрин, привитой на полиолефин (Cavamax W6A партия 60F203, производитель - Wacker Chemie).

50% Affinity PF1140G производитель - Dow Plastics.

50% Exact 8852G производитель - ExxonMobil. Внутренний слой (2 мил): полиэтилен низкой плотности Mobil LGA 105.

20 Пример 1 покрытия:

Денонизированная вода	85,75%
Эмульсия Airflex®920 (Air Products and Chemicals, Inc; Allentown, PA18195)	9,50%
Pluronic 31R1, производитель - BASF.	0,75%
25 α -циклодекстрин (Cavamax W6F, производитель - Wacker Chemie)	4,00%

Метод изготовления образца пленки и волокна Спанбонд

Комплект первого образца: каждый из образцов пленки по Примеру 2 и контрольных образцов пленки по Примеру 2 разрезали на листы размером 4×4 дюйма.

30 Комплект второго образца: образцы волокна Спанбонд по Примеру 1 и контрольные образцы волокна по Примеру 1 разрезали на листы размером 8,3×8,3 дюйма.

В первом комплекте пленок обнаружили содержание влаги 0,13%. Пленку перед этим хранили в складском помещении при 20°C и влажности 50% в течение более 6 недель.

35 В первом комплекте волокна обнаружили содержание влаги 0,17%. Волокно хранили в складском помещении с неконтролируемой температурой и влажностью в течение более 6 недель.

Второй комплект образцов помещали в вакуумированный нагревательный шкаф для просушки. Поддерживали вакуум выше 0,1 мм рт.ст. в течение 24 часов при температуре 100°C для волокна и 60°C для пленок. Высушенные образцы пленки и 40 волокна имели содержание влаги <0,08%.

75 штук каждого типа листов из первого и второго набора помещали в отдельные 3-х литровые мешки для отбора газовых проб Tedlar. Мешки Tedlar, которые разрезали для размещения в них листов, заклеивали с использованием нагреваемого герметика после размещения в них листов. Из загерметизированных мешков откачивали 45 оставшийся в них воздух с помощью стеклянного шприца через соединенный с мешком фитинг из нержавеющей стали. В вакуумированный мешок затем вводили 150 мл 99,0% газообразного 1-бутена. 1-Бутен использовали в качестве заменителя 1-МСП, т.к. оба соединения обладают способностью ингибировать образование этилена, имеют сходный

размер молекул, четыре атома углерода и одну двойную связь.

В случае мешка с образцами пленки по Примеру 2 это количество газа соответствовало молярному отношению 1-бутена к α -CD, равному 4,5:1. В случае мешка с образцами волокна по Примеру 1 это количество соответствовало молярному отношению 1-бутена к α -CD, равному 5,9:1. Перенасыщение 1-бутеном желательно для стимулирования комплексообразования. Мешки Tedlar и их содержимое затем помещали в 5-литровый сосуд высокого давления. Затем в сосуде высокого давления с помощью азота поднимали давление до 120 ± 5 фунтов на квадратный дюйм при 20°C . Давление и температуру поддерживали в сосуде в течение 24 часов. После 24 часов выдержки под давлением мешки Tedlar удаляли из сосуда; листы удаляли из мешков и выдерживали при условиях окружающей среды (20°C и относительной влажности 50%) в течение периода от 1 часа до 1 недели.

Метод получения образцов волокна Мелтблаун с покрытием

Образцы волокна Мелтблаун (МВ), не содержащие CD, разрезали на квадратные листы размером 6×6 дюйма. Эти листы покрывали или CD-содержащим покрытием, или контрольным покрытием с нулевым содержанием CD. Оба покрытия содержали 85,76% воды, 9,52% эмульсии Airflex® 920 и 0,75% ПАВ Pluronic. Эмульсия Airflex® 920 на 55% состоит из твердых веществ и содержит винилацетатные полимеры, воду и биоцид 7732-18-5. Pluronic в частности изготовлен из три-блок сополимера поли(пропиленгликоль)-блок-поли(этиленгликоль)-блок-поли(пропиленгликоль) и имеет ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс), равный 1. CD-содержащее покрытие содержало 4,00% α -циклодекстрина. Контрольное покрытие содержало 4,00% D-(+)-ManbT03bi моногидрата.

Покрытие наносили на волокна до полного смачивания образца волокон. Немедленно после нанесения покрытия образцы вывешивали для просушки при условиях окружающей среды. Образцы периодически переворачивали для равномерного высыхания покрытия на поверхности волокон. После просушки до сухого на ощупь состояния образцы помещали в вакуумный нагревательный шкаф для высушивания. Поддерживали вакуум $<0,1$ мм рт.ст. в течение 24 часов при 100°C . Высушенные образцы волокон содержали $<0,18\%$ влаги.

50 штук контрольных и с покрытием CD листов волокон мелтблаун затем поместили в два отдельных мешка Tedlar. Мешки Tedlar, которые разрезали для размещения в них листов, заклеивали с использованием нагреваемого герметика после размещения в них листов. Из загерметизированных мешков откачивали оставшийся в них воздух с помощью стеклянного шприца через соединенный с мешком фитинг из нержавеющей стали. В вакуумированный мешок затем вводили 100 мл 99,0% газообразного 1-бутена. Это количество газа соответствовало молярному отношению 1-бутена к α -CD, равному 4,5:1. Мешки Tedlar и их содержимое затем помещали в 5-литровый сосуд высокого давления. Затем в сосуде высокого давления с помощью азота поднимали давление до 120 ± 5 фунтов на квадратный дюйм при 20°C . Давление и температуру поддерживали в сосуде в течение 24 часов. После 24 часов выдержки под давлением мешки Tedlar удаляли из сосуда; листы удаляли из мешков и выдерживали при условиях окружающей среды (20°C и относительной влажности 50%) в течение 24 и 48 часов перед анализом.

Методика проведения анализа

Методика анализа статической адсорбции наиболее понятным образом можно объяснить на примере испытания подложки (листа пленки или волокон), окруженной постоянным объемом (например, объемом, находящимся в закрытой стеклянной бутылке). Анализируемая подложка и объем изначально не содержали тестируемого

растворенного (1-бутенового ингибитора) внутри закрытого объема бутылки. В нулевой момент времени анализируемую подложку определенной массы помещали внутрь закрытой стеклянной бутылки (бутылка для сыворотки объемом 250 мл с покрытой тефлоном силиконовой закручивающейся пробкой). Концентрации 1-бутена в свободном пространстве измеряли в разные промежутки времени с момента помещения тестируемой подложки в бутылку. Концентрацию 1-бутена в свободном пространстве вокруг тестируемой структуры измеряли количественно, используя газовую хроматографию.

Газовый хроматограф (HP 5890) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), нагреваемый 6-и портовый кран-дозатор с дозирующей петлей 1 мл и программным обеспечением для сбора данных (HP ChemStation A06.03-509) использовали для измерения концентрации 1-бутена в свободном пространстве. Статическую концентрацию в свободном пространстве определяли в тестируемых образцах с использованием 5-и точечной калибровочной кривой для 1-бутена, измеренную в мкл 1-бутена на бутылку объемом 250 мл и представленной в мкл/л или в миллионных долях (об./об.).

Тестируемые подложки помещали в бутылки для сыворотки объемом 250 мл с покрытыми тефлоном мембранами. Бутылки для сыворотки выдерживали при комнатной температуре (20°C) в течение проведения испытания. В каждый промежуток времени испытания отбирали пробу из свободного объема путем отбора 1 мл газа из бутылки с образцом, используя управляемый вручную 6-и портовый кран-дозатор Vaico Instrument (Vaico Кат. №DC6WE), соединенный непосредственно с ГХ колонкой.

HP 5890 ГХ

Температурные зоны:

	Установленное значение
6-и портовый кран-дозатор	120°C
Детектор (ПИД)	150°C
Зона термостата:	
Время установления равновесия	0.00 мин.
Режим термостата:	
	Установленное значение
Изотермическая температура:	150°C
Начальное время:	1,20 мин.
Время прогона (мин):	1,20 мин.

Рабочий эталон для 1-бутена приготавливали путем разведения 10 мл газа 1-бутена 99,0% чистоты (Scotty Gas Кат. №BUTENE01) в мешке для отбора газовых проб Tedlar®, содержащем 1 л воздуха. Концентрация рабочего эталона 1-бутена составляла 10,226 мкл/л (миллионных долей).

Калибровочные стандарты получали для 5-и разведении путем впрыска с помощью газового шприца объемом 250 мкл (Hamilton Gaslight® Кат. №1725) 50, 100, 200, 300 и 400 мкл рабочего эталона в бутылку для сыворотки объемом 250 мл с покрытой тефлоном мембраной. Программное обеспечение ChemStation использовали для расчета фактора отклика 1-бутена, используя уравнение линейной регрессии. Коэффициент корреляции стандартной кривой составил 0,999.

Тестируемую подложку помещали в бутылку для сыворотки объемом 250 мл и выдерживали при комнатной температуре (20°C) один час. Через 1 час анализировали свободный объем с получением точной концентрации 1-бутена в свободном объеме. Свободный объем анализировали с помощью ГХ/ПИД. Отметим, незначительная десорбция (или отсутствие таковой) из подложки произошла в течение первого часа из-за недостатка влажности в свободном пространстве в бутылке.

После отбора первоначальной пробы в банку впрыснули 50 мкл деионизированной

воды для создания атмосферы 100%-ной влажности внутри банки. Были приняты меры, чтобы вода непосредственно не контактировала с пленкой или волокнами.

Устанавливалось равновесие паров воды во всем объеме. Через один час после впрыска воды анализировали вторую пробу из свободного объема. Последнюю пробу из свободного объема анализировали через 24 часа после впрыска воды. Анализировали по 4 пробы и брали среднее значение. Десорбцию определяли по разнице между первоначально измеренной концентрацией 1-бутена через 1 час и концентрациями в последующих отобранных пробах.

Данные по десорбции 1-бутена в присутствии и в отсутствие увлажнения для образцов волокна Спанбонд (SB) как функция воздействия атмосферы

Таблица 1						
Время воздействия атмосферы (ч)	Контрольный образец, SB сухой (миллионные доли 1-бутена)	контрольный образец, SB увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, SB увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB сухой (миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB увлажненный 1 ч (миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)
1	3,36	4,07	5,63	24,32	32,12	37,71
4	0,70	0,77	1,92	1,89	5,96	10,24
6	0,24	0,39	1,42	0,78	4,00	8,05
24	0,32	0,33	0,74	0,74	3,02	5,93
48	0,00	0,19	0,49	0,19	2,09	3,39
72	0,00	0,10	0,70	0,16	1,77	2,98
144	0,00	0,20	0,16	0,00	1,41	1,86
Примечание: волокна SB высушивали непосредственно перед воздействием 1-бутена под давлением.						

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих листы волокон SB в сухом состоянии, в увлажненном состоянии после 1 часа, в увлажненном состоянии после 24 часов. Листы волокон находились под воздействием атмосферы (20°C и относительной влажности 50%) в течение различных промежутков времени после воздействия 1-бутеном под давлением. Содержание влаги в образцах было <0,08% до воздействия 1-бутеном под давлением. В увлажненных образцах данного изобретения высвобождение модельного соединения 1-бутена было достигнуто за 144 часов или 6 дней. В резком контрасте с этим результатом контрольные образцы, не содержащие ингибитора, и сухие образцы - и те и другие не проявили эффективного высвобождения по сравнению с образцами данного изобретения.

Данные по десорбции 1-бутена в присутствии и в отсутствие увлажнения для образцов пленки как функция воздействия атмосферы

Таблица 2						
Время воздействия атмосферы (ч)	Контрольный образец, пленка сухой (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, пленка увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, пленка увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки сухой (миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)
1	2,43	2,42	2,53	19,48	28,72	29,62
4	0,27	0,19	0,35	1,14	8,99	10,14
6	0,00	0,15	0,25	0,59	7,44	9,07
24	0,00	0,11	0,14	0,59	5,28	6,35
48	0,00	0,07	0,16	0,08	3,69	4,59
72	0,00	0,03	0,16	0,15	3,11	3,63
144	0,00	0,00	0,00	0,00	2,13	2,19
Примечание: пленку высушивали в вакууме непосредственно перед воздействием 1-бутена под давлением.						

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих листы пленки в сухом состоянии, в увлажненном состоянии после 1 часа, в увлажненном состоянии после 24 часов. Листы пленки

находились под воздействием атмосферы (20°C и относительной влажности 50%) в течение различных промежутков времени после воздействия 1-бутеном под давлением. Содержание влаги в образцах было 0,08% до воздействия 1-бутеном под давлением. В увлажненных образцах данного изобретения высвобождение модельного соединения 1-бутена было достигнуто за 144 часов или 6 дней. В резком контрасте с этим результатом контрольные образцы, не содержащие ингибитора, и сухие образцы - и те и другие не проявили эффективного высвобождения по сравнению с образцами данного изобретения.

Данные по десорбции 1-бутена в присутствии и в отсутствие увлажнения для образцов волокна Спанбонд (SB), находившихся в неконтролируемой атмосфере в течение 6 недель, как функция воздействия атмосферы

Таблица 3

Время воздействия атмосферы (ч)	Контрольный образец, SB сухой (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, SB увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, SB увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB сухой (миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB Увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)
4	3,68	4,98	8,90	5,70	8,21	13,99
24	0,25	0,31	0,39	0,28	0,32	0,11
48	0,25	0,13	N/A	0,20	0,12	N/A

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих листы волокон SB в сухом состоянии, в увлажненном состоянии после 1 часа, в увлажненном состоянии после 24 часов. Листы волокон находились под воздействием атмосферы (20°C и относительной влажности 50%) в течение различных промежутков времени после воздействия 1-бутеном под давлением. Содержание влаги в образцах было 0,17% до воздействия 1-бутеном под давлением.

Данные по десорбции 1-бутена в присутствии и в отсутствие увлажнения для образцов волокна Спанбонд (SB), находившихся в контролируемой атмосфере при влажности 50% в течение 6 недель, как функция воздействия атмосферы

Таблица 4

Время воздействия атмосферы (ч)	Контрольный образец, пленка сухой (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, пленка увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец, пленка увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки сухой (миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки Увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки Увлажненный 24 ч. (миллионные доли 1-бутена)
24	0,17	0,09	0,21	0,34	5,01	5,57
96	0,35	0,27	0,29	0,33	4,55	6,22
144	0,64	0,35	0,38	1,03	3,54	4,83
288	0,00	0,00	0,07	0,00	2,99	3,73

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих листы пленки в сухом состоянии, в увлажненном состоянии после 1 часа, в увлажненном состоянии после 24 часов. Листы пленки находились под воздействием атмосферы (20°C и относительной влажности 50%) в течение различных промежутков времени после воздействия 1-бутеном под давлением. Содержание влаги в образцах было <0,13% до воздействия 1-бутеном под давлением. В увлажненных образцах данного изобретения высвобождение модельного соединения 1-бутена было достигнуто за 288 часов или 12 дней. В резком контрасте с этим результатом контрольные образцы, не содержащие ингибитора, и сухие образцы - и те и другие не проявили эффективного высвобождения по сравнению с образцами данного изобретения.

Сравнение десорбции 1-бутена из волокон SB с 1-бутеном, подвергшимся комплексообразованию при давлении 120 фунтов на квадратный дюйм (psig) при 0 фунтов на квадратный дюйм (psig), как функция времени воздействия атмосферы.

Таблица 5

Время воздействия атмосферы (ч)	Пример 1 волокна SB120 psig, 6 ч.(миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB120 psig, 24 ч.(миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB0 psig, 24 ч.(миллионные доли 1-бутена)	Пример 1 волокна SB 0 psig, 48 ч.(миллионные доли 1-бутена)
1	-	3,02	0,39	0,51
24	-	5,93	0,78	0,74

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих волокна, подвергшиеся воздействию 1-бутена при 120 psig в течение 6 часов и 24 часов, волокна, подвергшиеся воздействию 1-бутена при 0 psig в течение 24 часов и 48 часов. В каждом случае 75 листов размером 8,3×8,3 дюймов переплетенных волокон находились в 3 л мешке Tedlar с 150 мл газа 1-бутена при нормальных условиях. Содержание влаги в волокнах составляло <0,17% до комплексообразования. Материалы, приготовленные при более высоком давлении, высвобождали большее количество ингибитора.

Сравнение десорбции 1-бутена из пленки с 1-бутеном, подвергшимся комплексообразованию при давлении 120 фунтов на квадратный дюйм (psig) при 0 фунтов на квадратный дюйм (psig), как функция времени воздействия атмосферы.

Таблица 6

Время воздействия атмосферы (ч)	Пример 2 пленки 120 psig, 6 ч.(миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки 120 psig, 24 ч.(миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки 0 psig, 24 ч.(миллионные доли 1-бутена)	Пример 2 пленки 0 psig, 48 ч.(миллионные доли 1-бутена)
1	.	5,28	1,02	1,64
24	-	6,35	1,25	2,05

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих пленки, подвергшиеся воздействию 1-бутена при 120 psig в течение 6 часов и 24 часов, пленки, подвергшиеся воздействию 1-бутена при 0 psig в течение 24 часов и 48 часов. В каждом случае 75 листов пленки размером 4,0×4,0 дюйма находились в 3 л мешке Tedlar с 150 мл газа 1-бутена при нормальных условиях. Содержание влаги в волокнах составляло <0,13% до комплексообразования. Материалы, приготовленные при более высоком давлении, высвобождали большее количество ингибитора.

Данные по десорбции 1-бутена в присутствии и в отсутствие увлажнения для образцов волокна Мелтблаун (МВ) с покрытием, как функция воздействия атмосферы

Таблица 7.

Время воздействия атмосферы (ч)	Контрольный образец МВ сухой (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец МВ увлажненный (миллионные доли 1-бутена)	Контрольный образец МВ увлажненный (миллионные доли 1-бутена)	МВ с покрытием CD сухой (миллионные доли 1-бутена)	МВ с покрытием CD увлажненный 1 ч. (миллионные доли 1-бутена)	МВ с покрытием CD увлажненный 24 ч.(миллионные доли 1-бутена)
24	0,39	0,58	1,02	0,58	4,08	11,8
48	0,09	0,17	0,72	0,23	2,06	8,45

Эти данные показывают среднее количество 1-бутена в свободном пространстве банок объемом 250 мл, содержащих листы волокон Мелтблаун с покрытием, в сухом состоянии, в увлажненном состоянии после 1 часа, в увлажненном состоянии после 24 часов. Листы волокон находились под воздействием атмосферы в течение 24 и 48 часов после воздействия 1-бутеном под давлением. Содержание влаги в образцах было 0,18% до воздействия 1-бутеном под давлением. В случае увлажненных образцов МВ с

покрытием по данному изобретению было достигнуто большее высвобождение 1-бутена, чем из образцов волокна Спанбонд и из пленок за одинаковый промежуток времени воздействия атмосферы в течение 24 и 48 часов при 20°C и относительной влажности 50%. Контрольные образцы, не содержащие ингибитора, и сухие образцы -

и те и другие не проявили эффективного высвобождения по сравнению с образцами Мелтблаун с покрытием данного изобретения.

В заключение, эти данные показывают, что влажные условия в закрытом пространстве, содержащем композицию данного изобретения, могут приводить к высвобождению эффективного количества соединения олефинового ингибитора в течение продолжительного периода времени вплоть до 12 дней воздействия атмосферы при 20°C и относительной влажности 50%. Данные также подтверждают эффективное высвобождение комплексного олефинового соединения из пленки, волокна и волокна с покрытием при высокой относительной влажности во время хранения сельскохозяйственных продуктов.

Описание пленки

Пример 3 пленки

Пленка 3-хслойная, коэкструдированная с выдуванием, толщиной 6 мил. Внешние слои: каждый слой, толщиной 2 мил, содержащий:

2,0% α -циклодекстрина Cavamax W6A партия 60F203, привитого на смесь

полиолефинов (Wacker Chemie)

21,5% Integrate NE542-013

38,2% Affinity PF 1140G (Dow Plastics)

38,3% Affinity 8852G (Dow Plastics)

Внутренний слой: ПЭНП Mobil LGA 105, толщиной 2 мил

Метод экстракции газа 1-МСП и приготовление образцов

1-Метилциклопропен (1-МСП) получали в виде комплекса с порошком циклодекстрина. Оценочное содержание 1-МСП в порошке составляло 5% (вес.). Для экстракции 1-МСП 500 г порошка помещали в 3 л мешок Tedlar вместе с мешком, содержащим 50 мл деионизированной воды. Мешок закрывали и лабораторный воздух из него эвакуировали. По завершении запечатывания и откачивания воздуха, мешок с водой вскрывали, что приводило воду в контакт с порошком. Газообразный 1-МСП выделяется из комплекса CD/1-МСП под воздействием высокого содержания влаги. Через некоторое время мешок наполнялся газом 1-МСП. 150 мл газообразного 1-МСП извлекали затем из мешка с помощью шприца и впрыскивали в другой запечатанный и эвакуированный 3 л мешок Tedlar, содержащий 75 листов пленки. Этот мешок затем помещали в сосуд, работающий под высоким давлением. В сосуде подняли давление до 120 $\pm$ 5 фунтов на квадратный дюйм (psig). Давление в сосуде поддерживали в течение 40 часов. По завершении этого периода пленки извлекали из сосуда и мешка и помещали или в контролируемую лабораторную атмосферу (20°C, относительная влажность 50%), или в эксикатор.

Методика испытания

1. Пленка, находившаяся в лабораторной атмосфере или хранившаяся в эксикаторе - 6,24,168 часов.

2. Один образец пленки на банку объемом 250 мл

3. Пробы свободного пространства в банке, взятые в сухих условиях, во влажных условия после 1 ч. и во влажных условиях после 24 ч.

После хранения в течение установленного времени или в лабораторной атмосфере, или в эксикаторе, один образец пленки помещали в банку объемом 250 мл. Банку

выдерживали при 20°C в течение 1 ч. Затем, 1 мл аликвоту из свободного пространства в банке помещали в колонку PLOT с плавленым кварцем. После отбора этой пробы из свободного пространства в банку впрыскивали 50 мл деионизированной воды для создания в банке атмосферы со 100%-ной влажностью. Были приняты меры, чтобы предотвратить прямой контакт воды с образцом. Через 1 час после впрыска анализировали вторую пробу из свободного пространства. Последнюю пробу из свободного пространства брали через 24 часа после впрыска воды. Полученные газовые хроматограммы использовали для определения содержания 1-МСП в банке.

Данные для пленки, подвергнутой действию 1-МСП под давлением

Таблица 8.

Среднее количество 1-МСП в свободном пространстве в банке объемом 250 мл, содержащей листы пленки Примера 2 пленки, подвергшейся действию 1-МСП, в сухом состоянии, увлажненном состоянии после 1 часа и в увлажненном состоянии после 24 часов. Содержание влаги в пленке было <0,08% до воздействия 1-МСП под давлением.

Время воздействия (ч)	Пример 2 Выдержка в лаборатории сухой (миллионные доли 1-МСП)	Пример 2 Выдержка в лаборатории увлажненный (миллионные доли 1-МСП)	Пример 2 Выдержка в лаборатории увлажненный (миллионные доли 1-МСП)	Пример 2 Выдержка в эксикаторе сухой (миллионные доли-МСП)	Пример 2 Выдержка в эксикаторе увлажненный 1 ч. (миллионные доли-МСП)	Пример 2 Выдержка в эксикаторе увлажненный 24 ч. (миллионные доли-МСП)
6	0,00	0,97	1,02	0,00	1,20	1,23
24	0,00	0,93	0,94	0,00	1,13	1,11
168	0,00	0,97	1,00	0,00	1,35	1,23

Данные также показывают важность использования сухих термопластичных материалов и покрытий для введения соединения ингибитора во внутреннюю часть центральной поры соединения циклодекстрина под повышенным давлением.

Вышеизложенное раскрывает варианты осуществления данного изобретения. В описании и формуле изобретения «приблизительно» говорит об изменении, например, количества компонентов в композиции, концентрации, объема, температуры метода, времени метода, выхода, скорости потока, давления, и подобных значений, их интервалов, используемых в описании вариантов осуществления данного раскрытия, и относится к вариациям в численных количествах, которые могут происходить, например, из-за обычных методов измерений и обработки, использованных для получения соединений, композиций, концентратов или использования составов; из-за ненамеренной ошибки в этих методах; из-за различий в производстве, источнике или чистоте исходных материалов или компонентов, использованных для выполнения методов, таких как приблизительные концентрации. Термин «приблизительно» также включает количества, различающиеся вследствие старения составов с определенной начальной концентрацией или смесей, и количества, отличающиеся вследствие смешивания или переработки состава с определенной начальной концентрацией или смеси. При указании изменения с помощью термина «приблизительно», формула изобретения, приведенная далее, включает эквиваленты этих количеств.

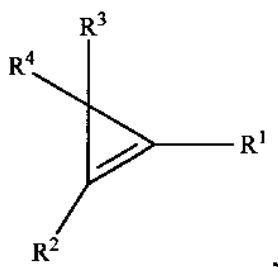
«Необязательный» или «необязательно» означает, что следом описанное событие или условие может, но не должно происходить, и что описание включает случаи, где событие или условие произошло, и случаи, где оно не произошло. Данное изобретение может должным образом содержать, состоять из или в основном состоять из любых раскрытых или перечисленных элементов. Так, изобретение, иллюстративно раскрытое здесь, может быть должным образом применено практически в отсутствие любых элементов, которые специально здесь не раскрыты. Использование единственного числа обычно включает и, по меньшей мере, не исключает множественного числа.

Спецификация, фигуры, примеры и данные обеспечивают детальное объяснение изобретения таким образом, как оно было развито к настоящему времени. Изобретение, однако, может принять форму нетканых материалов, волокон, пленок, листов, бутылок,

пробок и других вариантов осуществления, не выходя из духа или предполагаемых границ изобретения. Изобретение, таким образом, перечислено в следующей формуле.

Формула изобретения

1. Термопластичная композиция, содержащая термопластичный полимер и термопластичный полимер, модифицированный циклодекстрином, при этом термопластичный полимер, модифицированный циклодекстрином, содержит комплекс включения с циклодекстрином, ковалентно связанный с термопластичным полимером и содержащий циклодекстриновую часть и ингибитор, имеющий структуру



где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой водород или C_1 -

16-углеводородную группу и где по меньшей мере один из R^1 или R^2 является метилом.

2. Композиция по п. 1, где композиция содержит от 0,0001 до 3% (вес.) ингибитора, причем ингибитор содержит 1-метилциклопропен.

3. Композиция по п. 1, где полимер, модифицированный циклодекстрином, содержит полимерный каркас, имеющий замещающие группы, содержащие произвольно замещенные ковалентно связанные группы, являющиеся производными соединения циклодекстрина.

4. Композиция по п. 1, где композиция содержит от 0,1 до 20% (вес.) циклодекстриновой части.

5. Композиция по п. 1, где композиция содержит от 1 до 65% (вес.) термопластичного полимера, модифицированного циклодекстрином.

6. Композиция по п. 1, где термопластичный полимер представляет собой полиолефиновую смолу и термопластичный полимер, модифицированный циклодекстрином, представляет собой полиолефиновую смолу, модифицированную циклодекстрином, при этом композиция содержит от 1 до 85% (вес.) полиолефиновой смолы и от 0,1 до 65% (вес.) полиолефиновой смолы, модифицированной циклодекстрином, и полиолефиновая смола имеет показатель текучести расплава от 0,5 до 1500 г/10 мин, и модифицированная циклодекстрином полиолефиновая смола получена из полимера, имеющего показатель текучести расплава от 0,7 до 800 г/10 мин.

7. Продукт, содержащий композицию по п. 1, который представляет собой волокно, пленку, тканую ткань, нетканую ткань, мягкую упаковку, жесткий контейнер, ламинат, крышку или вкладыш.

8. Способ получения термопластичного полимера, модифицированного циклодекстрином, содержащего комплекс включения с циклодекстрином, ковалентно связанный с термопластичным полимером, причем комплекс включения с циклодекстрином содержит циклодекстриновую часть и ингибитор, включающий:

(i) ковалентное связывание циклодекстриновой части с полиолефином с образованием композиции привитого циклодекстрина; и

(ii) введение в контакт композиции привитого циклодекстрина с ингибитором с

образованием термопластичного полимера, модифицированного циклодекстрином, причем введение в контакт осуществляется в закрытом пространстве.

9. Способ по п. 8, где циклодекстрин вводят в контакт с ингибитором в молярном соотношении 0,5-10 молей ингибитора на моль циклодекстрина, при температурах 0-100 градусов Цельсия и при давлении 1-25 атмосфер.

10. Способ по п. 8, где ингибитор представляет собой 1-метилциклопропен.

10

15

20

25

30

35

40

45