



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112218529 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 201980027580.4

(22) 申请日 2019.04.26

(30) 优先权数据

P.425413 2018.04.27 PL

P.425414 2018.04.27 PL

P.425415 2018.04.27 PL

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/060816 2019.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/207146 EN 2019.10.31

(71) 申请人 福莱西因赛特股份有限公司

地址 波兰托伦

(72) 发明人 A·沃兰 M·波斯卡

M·帕库斯基 L·科扎克斯卡

K·A·古拉诺斯卡

R·K·拉德罗斯卡

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 徐鑫 沙永生

(51) Int.Cl.

A01N 3/00 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01N 27/00 (2006.01)

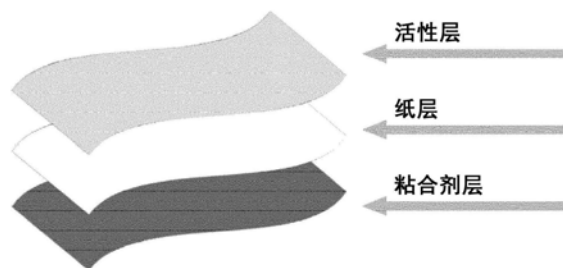
权利要求书2页 说明书15页 附图43页

(54) 发明名称

包含1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物的组合物和制品

(57) 摘要

提供了包含1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物的组合物,以及包含该组合物的制品。还提供了使用组合物和制品来延迟水果、蔬菜和植物的成熟的方法。



1. 一种组合物,其包含:
 - (a) 1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物,和
 - (b) 选自下组的聚合物粘合剂:聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物、聚乙烯醇及其共聚物、聚乙酸乙烯酯共聚物,及其组合,
其中,以重量与重量计,聚合物粘合剂与络合物之比是约0.5:1至约3:1,以及
其中,当暴露于水汽时,该组合物能够以气体形式释放1-甲基环丙烯,该组合物具有如下特征的释放曲线:当在密封容器中,在室温下暴露于85%相对湿度条件时,组合物在发生暴露之后至少1小时的时间段之后,基本不释放1-甲基环丙烯,以及然后,在暴露之后,连续地释放1-甲基环丙烯持续至少5小时。
2. 如权利要求1所述的组合物,其中,以重量与重量计,聚合物粘合剂与络合物之比是约1:1。
3. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述聚合物粘合剂的分子量范围是约5,000至约15,000。
4. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述聚合物粘合剂的分子量约为10,000。
5. 如权利要求1所述的组合物,其还包含吸湿剂。
6. 如权利要求5所述的组合物,其中,所述吸湿剂选自下组:丙三醇、葡萄糖,及其组合。
7. 如权利要求1所述的组合物,其还包含湿度指示染料。
8. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物的释放曲线的特征在于:当在密封容器中,在室温下暴露于85%相对湿度条件时,组合物在2小时之后基本不释放1-甲基环丙烯。
9. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物的释放曲线的特征在于:当在密封容器中,在室温下暴露于85%相对湿度条件时,组合物在3小时之后基本不释放1-甲基环丙烯。
10. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物的释放曲线的特征在于:当在密封容器中,在室温下暴露于85%相对湿度条件时,在暴露之后至少1小时的时间段之后,组合物基本不释放1-甲基环丙烯,以及然后,在暴露之后,连续地释放1-甲基环丙烯持续至少24小时。
11. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物的释放曲线的特征在于:当在密封容器中,在室温下暴露于85%相对湿度条件时,在暴露之后至少3小时的时间段之后,组合物基本不释放1-甲基环丙烯,以及然后,在暴露之后,连续地释放1-甲基环丙烯持续至少24小时。
12. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物是能够手动施涂到基材表面的棒的形式。
13. 一种粘合剂标签,其包括:(a) 具有第一表面和第二表面的基材;(b) 提供在所述第一表面上的权利要求1所述的组合物;和(c) 提供在所述第二表面上的粘合剂。
14. 如权利要求13所述的粘合剂标签,其中,所述基材包括纸基材。
15. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物中存在的1-甲基环丙烯的量是约0.825重量%至约2.2重量%。
16. 一种组合物,其包含:

(a) 1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物,和

(b) 选自下组的聚合物粘合剂:聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物、聚乙烯醇及其共聚物、聚乙酸乙烯酯共聚物,及其组合,

其中,以重量与重量计,聚合物粘合剂与络合物之比是约0.5:1至约4:1,以及

其中,当暴露于水汽时,该组合物能够以气体形式释放1-甲基环丙烯,该组合物具有如下特征的释放曲线:当在密封容器中,在室温下暴露于85%相对湿度条件时,组合物在发生暴露之后至少1小时的时间段之后,基本不释放1-甲基环丙烯,以及然后,在暴露之后,连续地释放1-甲基环丙烯持续至少5小时。

17. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物中存在的1-甲基环丙烯的量是约0.66重量%至约2.2重量%。

包含1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物的组合物和制品

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2018年4月27日提交的波兰专利申请第P.425413号、2018年4月27日提交的波兰专利申请第P.425414号以及2018年4月27日提交的波兰专利申请第P.425415号，它们全文全都通过引用进行结合。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物的组合物，以及包含这些络合物用于例如水果、蔬菜和植物之类的延迟成熟的制品（例如，标签、棒（stick）和包装）。

背景技术

[0004] 乙烯影响植物（包括水果、蔬菜和花朵）中的宽范围的生理学过程，例如：凋萎、老化和成熟、叶绿素损失、软化、生理紊乱、萌芽、异香豆素合成、木质化、脱色（棕色化）、分解以及免疫系统的刺激。当储存植物产品时，必须控制乙烯的影响来延迟这些产品的保质期、延迟它们的成熟、棕色化或老化。

[0005] 所使用的一种方法是通过阻断植物细胞中的乙烯受体来抑制乙烯的作用。1-甲基环丙烯（1-MCP）是已经被用于这种目的的气体。在暴露于（例如，水汽形式的）水之后，释放了1-MCP，其可以作为与 α -环糊精的络合物的形式提供。

发明内容

[0006] 在第一个方面中，描述了组合物，其包括：(a) 1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物，以及 (b) 选自下组的聚合物粘合剂：聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物、聚乙烯醇及其共聚物、聚乙酸乙烯酯共聚物，及其组合。在一些实施方式中，以重量与重量计，聚合物粘合剂与络合物之比是约0.5:1至约3:1。在一些实施方式中，以重量与重量计，聚合物粘合剂与络合物之比是约0.5:1至约4:1。当暴露于水汽时，该组合物能够以气体形式释放1-甲基环丙烯，并且具有如下特征的释放曲线：当在密封容器中，在室温下暴露于85%相对湿度条件时，组合物在发生暴露之后至少1小时的时间段之后，基本不释放1-甲基环丙烯，以及然后，在暴露之后，连续地释放1-甲基环丙烯持续至少5小时。

[0007] 在一些实施方式中，以重量与重量计，聚合物粘合剂与络合物之比是约1:1。在一些实施方式中，聚合物粘合剂的分子量范围是约5,000至约15,000（例如，约10,000）。在一些实施方式中，组合物中存在的1-甲基环丙烯的量是约0.825重量%至约2.2重量%。在一些实施方式中，组合物中存在的1-甲基环丙烯的量是约0.66重量%至约2.2重量%。

[0008] 在一些实施方式中，组合物包含吸湿剂，例如选自丙三醇、葡萄糖及其组合的吸湿剂。在一些实施方式中，组合物包含湿度指示染料。合适的湿度指示染料的例子包括：喹啉酮黄，姜黄色素（单独的形式，或者与碳酸氢钠、氢氧化四丁基铵（TBAOH）或专利蓝的组合的形式），专利蓝，水合铬墨，百里酚蓝（单独的形式，或者与TBAOH的组合的形式），溴百里酚（单独的形式，或者与TBAOH或溴氯酚蓝的组合的形式），靛青洋红（单独的形式，或者与

TBAOH的组合的形式), 溴氯酚蓝(单独的形式, 或者与TBAOH或乙酸的组合的形式), 以及芮茶德染料(Reichardt's dye)(单独的形式, 或者与TBAOH的组合的形式)。

[0009] 在一些实施方式中, 组合物的释放曲线的特征在于: 当在密封容器中, 在室温下暴露于85%相对湿度条件时, 组合物在2小时之后或者在3小时之后基本不释放1-甲基环丙烯。在一些实施方式中, 组合物的释放曲线的特征在于: 当在密封容器中, 在室温下暴露于85%相对湿度条件时, 在暴露之后至少1小时或者至少3小时的时间段之后, 组合物基本不释放1-甲基环丙烯, 以及然后, 在暴露之后, 连续地释放1-甲基环丙烯持续至少24小时。优选地, 当室温下的相对湿度小于60%时, 组合物不释放1-甲基环丙烯。

[0010] 组合物可以是能够手动施涂到基材表面的棒的形式。或者, 组合物可以包含在粘合剂标签中, 其中, 所述标签包括具有第一表面和第二表面的基材, 在其中, 在第一表面上提供组合物以及在第二表面上提供粘合剂。合适的基材例子包括: 纸、纸板和合成基材。

[0011] 当组合物设计用于标签时, 可以从包含络合物、聚合物粘合剂和溶剂(例如, 丙醇, 特别是2-丙醇)的前体组合物来制备所述组合物。优选地, 聚合物、溶剂、以及与 α -环糊精复合的1-甲基环丙烯的比例是1:2:1、2:2:1、1:2:1。优选地, 前体组合物含有: 20-45%聚合物, 40-55%溶剂, 以及15-40%的1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络合物。优选地, 前体组合物包含丙三醇, 例如5-20%丙三醇。前体组合物还可以包含塑化剂和/或增加了活性层的湿度的化合物。

[0012] 在一些实施方式中, 通过如下方式制备标签: a) 从上文所限定的组成成分制备糊料; b) 通过丝网印刷技术向基材(例如, 粘合剂纸层)施涂糊料的丝网层(screen layer); 以及c) 使得所得到的层结构干燥以去除溶剂。在一些实施方式中, 标签中的含1-MCP层的厚度会取决于所使用的丝网印刷网发生变化。当网目尺寸数增加时, 施涂了较少的含1-MCP组合物。因此, 随着网目尺寸数的增加, 标签中的含1-MCP层的厚度会下降。可以使用宽范围的网目尺寸在标签中产生不同厚度的含1-MCP层。优选地, 使用的丝网印刷网目尺寸是32T、43T、47T、48T、64T和68T。

[0013] 标签可以用于延长植物寿命和延迟水果和蔬菜的成熟过程的方法, 其包括将上文所限定的标签放在用于储存植物产品的包装内部, 以及将其暴露于通过植物产品在包装中产生的湿度条件。

[0014] 由于其组成和构造, 标签在水果和蔬菜呼吸的天然过程中产生的水汽影响下释放1-MCP气体。在正常湿度条件下(例如, 最高至60%或75%相对湿度), 标签是稳定的。高于这个水平, 在一段时间之后, 从标签的表面逐步释放1-MCP气体。聚合物粘合剂(例如, PVP聚合物)起到粘合试剂的作用, 并且同时吸收环境水汽。对于1-MCP的这类粘合剂的一个优点在于: 其易于使用, 多功能性, 形式的灵活性, 以及对于消费者需求进行直接修改的可能性。

[0015] 标签粘纸的层状设计可以在宽范围上进行修改。取决于需要释放1-MCP的时间以及相对湿度, 可以用额外的功能层(阻隔聚合物, 亲水性、疏水性、吸湿性添加剂等)覆盖标签。标签的尺寸也可以基于包装的尺寸和这个包装中的水果/蔬菜的重量以及所需要实现的1-MCP的浓度发生变化。

[0016] 优选地, 为了辅助终端用户, 标签包括指示剂来告知终端用户1-MCP已经得到释放和已经达到有效浓度。这可以通过向标签添加显色图形(appearing figure)或彩色条(colored bar)形式的水汽指示剂功能来实现。标签上显示达到指示85%湿度等同于释放

1-MCP。

[0017] 组合物的粘度、密度和内聚力使得它们能够通过例如丝网印刷施涂到基材表面从而获得具有合适且可重复厚度的活性层。它们延长了水果、蔬菜和装饰性植物等的保质期，因为它们在给定温度下达到适当的环境相对湿度水平(例如，室温下85%)或者指示水含量的绝对湿度(单位是 g/m^3)之后释放气态1-甲基环丙烯。

[0018] 如上文所述，可以提供棒(stick)状的组合物，用于施涂到表面(例如，通过手动铺展)。为了形成棒，将1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物与包含聚合物、蜡、石蜡、单羟基和多羟基醇、染料和/或模制成棒的赋形剂的多组分混合物结合。该棒形成棍状的软物质，其进而嵌入到允许拉出的外壳中，用于自应用到用于储存水果、蔬菜或花朵的包装外侧或内侧(图34)。

[0019] 在一些实施方式中，该棒包括含有：5-50重量%的1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物、2-45重量%的聚合物粘合剂(例如，聚乙烯吡咯烷酮(PVP))的模制物质，以及其中嵌入了柱状物的外壳。所述物质还可以包括：聚合物，蜡，石蜡，单羟基和多羟基醇，染料(例如，胭脂红)，以及辅料组分。具体的例子包括：椰子油、SE-PF乳化剂、蜂蜡、硬脂酸、蜡拖鞋花蜡、丙三醇和异丙醇。在一些实施方式中，所述物质包括选自下组的组分：0.5重量%染料，49.5重量%异丙醇，53重量%椰子油，20重量%SE-PF乳化剂，7.5-24重量%蜂蜡，10重量%硬脂酸，7.5-24重量%蜡拖鞋花蜡，和/或15-30重量%丙三醇。

[0020] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：45重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，5重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物，0.5重量%胭脂红，以及49.5重量%异丙醇。

[0021] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：53重量%椰子油，20重量%SE-PF乳化剂，10重量%硬脂酸，9.5重量%蜂蜡，0.5重量%胭脂红，2重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，以及5重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物。

[0022] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：50重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物，24重量%蜂蜡，24重量%蜡拖鞋花蜡，以及2重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

[0023] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：30重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物，20重量%蜂蜡，20重量%蜡拖鞋花蜡，以及30重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

[0024] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：20重量%蜂蜡，20重量%蜡拖鞋花蜡，30重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物，以及30重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

[0025] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：35重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物，30重量%丙三醇，以及35重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

[0026] 在一个实施方式中，物质的组分构成是：7.5重量%蜂蜡，7.5重量%蜡拖鞋花蜡，15重量%丙三醇，30重量%1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物，以及30重量%聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

[0027] 该棒可以用于将组合物涂覆到以纸、纸板或箔的形式封装物。

[0028] 使用该棒抑制了乙烯诱发的过程，从而通过如下方式来延迟植物产品的成熟和老化：将上文所限定的棒物质铺展到用于封装的材料上，将植物产品储存在其中存在植物产品的封装内部，以及闭合包装。当包装内的相对湿度达到约85%时，在至少1小时之后发生1-MCP的释放。

[0029] 在第二个方面中，描述了一种复合混合物，其包含1-甲基环丙烯与 α -环糊精的络

合物以及乙烯与乙酸乙酯的共聚物,特征在于熔点为47-100℃,混合的重量比为1:3。乙烯乙酸乙酯共聚物的例子是:乙酸乙酯含量为17%至41%的乙烯乙酸乙酯共聚物,乙烯和乙酸乙酯改性的马来酸酐,丙烯酸改性的乙烯乙酸乙酯共聚物,以及乙酸酯含量为7.5%至40%的乙烯乙酸乙酯共聚物。

[0030] 还描述了用于包含上文所述的复合混合物的PET复合膜的活性层的粒状物。

[0031] 还描述了在活性层中包含上述粒状物的PET聚酯复合膜。在一些实施方式中,活性层中的粒状物含量是0.1-5重量%,例如1重量%。

[0032] 在一些实施方式中,PET膜包括至少两个活性层和至少一个支撑层并且是以ABA形式存在,其中,A是含1-MCP/ α -环糊精络合物的活性层,以及B是含聚乙烯的载体层。可以将活性层放在支撑层之间。

[0033] 在一些实施方式中,活性层是复合膜厚度的10%至30%,而支撑层是70-90%。膜的总厚度可以是0.1-2mm。

[0034] 还描述了包含1-甲基环丙烯络合 α -环糊精的PET复合膜的制备工艺,其包括:(a)将1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物与乙烯和乙酸乙酯的共聚物混合;(b)挤出步骤(a)中获得的混合物以形成复合物;(c)对复合物进行冷却和机械制粒以形成粒状物;(d)将步骤(b)中获得的粒状物与载体聚合物粒状物混合以形成粒状混合物;以及e)在230℃至275℃(优选230至260℃),对步骤(d)获得的粒状混合物进行共挤出以形成复合膜。

[0035] 在一些实施方式中,以1:3的重量比,将1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物与乙烯和乙酸乙酯的1:3共聚物混合。合适的乙烯乙酸乙酯共聚物的例子如上文所述。

[0036] 在一些实施方式中,在80℃进行步骤(b)中的挤出。

[0037] 在一些实施方式中,将步骤(c)中获得的粒状物与步骤(d)中的载体聚合物粒状物以A:B为1:9至1:2.33的重量比进行混合。

[0038] 在一些实施方式中,在步骤(e)中,以三层体系ABA共挤出复合膜,其中,层A形成与层B接触的上层,以及层A形成与层B接触的底层,其中,层A是从步骤(c)中得到的粒状物获得的层,以及层B是载体聚合物。

[0039] 在一些实施方式中,通过单螺杆或者双螺杆挤出机进行共挤出过程。

[0040] 可以使用PET聚酯复合膜来制造水果和蔬菜的储存包装,例如可热成形的包装。

[0041] 1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物与以高熔体流动指数以及与聚酯聚合物相容为特征的聚合物(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯)的混合物使得可以在ABA形式的PET膜的挤出过程中将粒状物作为添加剂结合到外层,其中,A是包含1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物的层,下文称作活性层(图39)。通过熔化以及与成分混合,然后挤出、冷却和制粒来获得粒状物。

[0042] 在一些实施方式中,制备了膜,其中,1-MCP改性的聚乙烯用作活性层并且放置在聚乙烯层之间或者作为两个聚乙烯膜的粘合剂,其中,所述聚乙烯膜是高熔体流动和低熔融/软化/模制聚乙烯的衍生物。具体来说,制备了粒状物,所述粒状物包含1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物和乙烯乙酸乙酯共聚物(例如,Evatane(阿科玛公司(Arkema))、Elvax(杜邦公司(Dupont))、Bynel(杜邦公司(Dupont))),熔点范围是47-100℃。将以这种方式制备的粒状物用作1%添加到以ABA体系在230-260℃(以及甚至最高至275℃)温度挤出的PET膜的外层。使用挤出机进行共挤出过程。在外层中添加的粒状物是0.1-5重量%,所述外层是挤出膜的厚度的10%至30%。膜厚度是0.1-2mm。

[0043] 所得到的PET共挤出膜在水汽影响下释放1-MCP。由于PET的天然吸水性,不需要包含引起吸水的添加剂。还可以在单阶段挤出过程中而不是在技术上要复杂得多的多阶段层叠过程中获得含有1-MCP的PET膜。此外,该方法实现了生产不同厚度以及1-MCP含量仅在外层中的膜。该方法还实现了通过从所得到的膜(例如,壳类型布)的热成形生产包装用于储存水果、蔬菜和花。在水果和蔬菜放入容器中之后,在它们的天然呼吸过程中产生的水汽的影响下,释放活性1-MCP。

[0044] 在附图和以下描述中详细说明了本发明的一种或多种实施方式。通过描述和附图以及权利要求书,本发明的其它特征、目的和优点是显而易见的。

附图说明

[0045] 图1是具有含1-MCP活性层的功能粘纸的分解透视图。

[0046] 图2显示对于实施例A-1,在85%和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0047] 图3显示对于实施例A-1,在苹果的水汽含量下,孤立的1-MCP浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0048] 图4显示对于实施例A-1,在6°C和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(μ L/L)与时间(h)的依赖性。

[0049] 图5显示对于实施例A-2,在85%和100%相对湿度下,释放的1-MCP浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0050] 图6显示对于实施例A-2,在6°C和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(μ L/L)与时间(h)的依赖性。

[0051] 图7显示对于实施例A3,在85%和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0052] 图8显示对于实施例A-3,在6°C和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(μ L/L)与时间(h)的依赖性。

[0053] 图9显示对于实施例A-4,在85%和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0054] 图10显示对于实施例A-4,在6°C和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(μ L/L)与时间(h)的依赖性。

[0055] 图11显示对于实施例A-5,在85%和100%相对湿度下,孤立的1-MCP浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0056] 图12A是色谱图,通过其确定了图11中存在的浓度。

[0057] 图12B是色谱图,通过其确定了图11中存在的浓度。

[0058] 图13A是色谱图,通过其确定了图11中存在的浓度。

[0059] 图13B是色谱图,通过其确定了图11中存在的浓度。

[0060] 图14显示对于实施例A-6,在75%和80%相对湿度下,1-MCP的孤立浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

[0061] 图15显示对于实施例A-7,在85%和100%相对湿度下,1-MCP的分泌浓度(mL/L)与时间(h)的依赖性。

- [0062] 图16显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品1随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0063] 图17显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品2随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0064] 图18显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品3随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0065] 图19显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品4随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0066] 图20显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品5随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0067] 图21显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品6随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0068] 图22显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品7随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0069] 图23显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-8的样品8随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0070] 图24显示在85%相对湿度下,对于 5cm^2 实施例A-8的样品,每 cm^2 随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0071] 图25显示在85%相对湿度下,对于 10cm^2 实施例A-8的样品,每 cm^2 随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0072] 图26显示在85%相对湿度下,对于 20cm^2 实施例A-8的样品,每 cm^2 随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0073] 图27显示在85%相对湿度下,对于 40cm^2 实施例A-8的样品,每 cm^2 随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0074] 图28显示在85%相对湿度下,对于 100cm^2 实施例A-8的样品A,每 cm^2 随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0075] 图29显示在85%相对湿度下,对于 100cm^2 实施例A-8的样品B,每 cm^2 随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0076] 图30显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-9的样品1随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0077] 图31显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-9的样品2随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0078] 图32显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-10的样品1随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0079] 图33显示在85%相对湿度下,每 cm^2 实施例A-10的样品2随时间释放的1-MCP的浓度图。
- [0080] 图34显示包含在分配器中的含1-MCP的棒的例子,所述分配器用于施加棒的内含物。
- [0081] 图35呈现了实施例B-1所述的棒的色谱图。1-MCP停留时间为5.920分钟,对比而

言,顺式-2-丁烯参比标准样的停留时间是6.395分钟。

[0082] 图36呈现了实施例B-2所述的棒的色谱图。1-MCP停留时间为6.067分钟,对比而言,顺式-2-丁烯参比标准样的停留时间是6.540分钟。

[0083] 图37显示实施例B-3所述的棒的随时间释放的1-MCP浓度。

[0084] 图38显示实施例B-4所述的棒的随时间释放的1-MCP浓度。

[0085] 图39显示ABA形式的功能膜的构造,其中,ABA表示如下体系:活性层A/载体层B/活性层A。

[0086] 图40显示来自通过顶部技术空间制造的膜样品的空气的色谱图。

[0087] 图41显示1-甲基环丙烯的质谱图。

[0088] 图42显示顺式-2-丁烯的质谱图。

[0089] 在各附图中的相同附图标记表示相同的元件。

具体实施方式

[0090] 现在将通过以下实施例进一步描述本发明。

[0091] A. 标签

[0092] 实施例1

[0093] 将聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (25重量%) 溶解在2-丙醇(50重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(25重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签并分别在限定的湿度条件下放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0094] 将6.4cm x 4.6cm标签放在900mL玻璃容器中。将含有合适的盐的饱和溶液的容器放在容器中以得到正确的相对湿度,或者将浸泡在水中的海绵放入容器中作为盐溶液的替代以得到100%相对湿度。用气密注射器将250 μ L的顺式-2-丁烯引入容器中。

[0095] 采用装配了PoraBOND Q柱:25m x 0.25mm内直径(i.d.) x 3 μ m以及火焰离子检测器(FID),以顺式-2-丁烯作为参比进行对比,确定1-MCP的浓度。使用顺式-2-丁烯作为参比,因为其对于FID检测器具有与1-甲基环丙烯相同的响应。

[0096] 对于分析,用气密注射器收集250 μ L气体并在如下条件下注入到上文所述的柱中:分流/无分流喷射器的温度是120 $^{\circ}$ C;等热120 $^{\circ}$ C,FID检测器的温度是240 $^{\circ}$ C,分流20:1,载气流(氦气)50cm/s。

[0097] 实施例2

[0098] 将聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (40重量%) 溶解在2-丙醇(40重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(20重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签并在限定的湿度条件下将它们放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0099] 以类似于实施例1的方式确定1-MCP的浓度。

[0100] 实施例3

[0101] 将聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (20重量%) 溶解在2-丙醇(40重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(40重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从

纸切割标签并在限定的湿度条件下将它们放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0102] 以类似于实施例1的方式确定1-MCP的浓度。

[0103] 实施例4

[0104] 将聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (45重量%) 溶解在2-丙醇(40重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(15重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签并在限定的湿度条件下将它们放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0105] 以类似于实施例1的方式确定1-MCP的浓度。

[0106] 实施例5

[0107] 将聚(1-乙烯吡咯烷酮-共-乙酸乙酯) (MW=13,000) (25重量%) 溶解在2-丙醇(50重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(25重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签并在限定的湿度条件下将它们放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0108] 以类似于实施例1的方式确定1-MCP的浓度。

[0109] 实施例6

[0110] 将聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (20重量%) 溶解在2-丙醇(40重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(20重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%),以及丙三醇(20重量%)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签并在限定的湿度条件下将它们放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0111] 以类似于实施例1的方式确定1-MCP的浓度。

[0112] 实施例7

[0113] 将聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (20重量%) 溶解在2-丙醇(55重量%) 中,以及添加1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(20重量%) (络合物中的1-MCP含量是3.3%),以及丙三醇(5重量%)。使用丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签并在限定的湿度条件下将它们放在具有取样阀的气密容器中进行测试。

[0114] 以类似于实施例1的方式确定1-MCP的浓度。

[0115] 实施例8

[0116] 制备聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (50重量%) 与1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(50重量%) 的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料(对于每10g干混合物,使用5mL至20mL的2-丙醇)。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。在室温下干燥之后,从纸切割6.4cm x 4.6cm标签(29.44cm²),并且在100%相对湿度条件或者85%相对湿度条件下测试1-MCP的释放总量以及每cm²标签的1-MCP的释放量。

[0117] 为了在100%相对湿度条件下对样品进行测试,将样品分别放入250mL的瓶子中,然后添加2mL蒸馏水。接着,紧密封闭瓶子并添加250 μ L顺式-2-丁烯。为了确定1-MCP的释放总量以及每cm²标签的1-MCP的释放量,以类似于实施例1的方式通过气相色谱对样品进行

分析。结果如表1所示。

[0118] 表1:100%相对湿度下释放的1-MCP总量

[0119]	样品A	样品B	样品C	样品D
1-MCP (mg/cm ²)	0.04255	0.04784	0.05125	0.05601
1-MCP (μL)	17.6	19.8	21.2	23.2

[0120] 为了在85%相对湿度条件下对样品进行测试,将样品分别贴到900mL的容器中。为了获得85%的相对湿度,将具有氯化钾饱和溶液的容罐放入容器中。在20℃时,氯化钾的相对湿度是85.11±0.29。然后,紧密封闭容器并添加250μL顺式-2-丁烯。在气相色谱上对样品进行分析仪测量随着时间从样品释放的1-MCP的浓度。在每个时间间隔,从容器取出样品并通过对比峰面积(1-MCP和顺式-2-丁烯)来得到浓度。结果如表2-4以及图16-23所示。

[0121] 表2:在85%相对湿度下,每cm²标签的随时间释放的1-MCP (μL/L)

[0122] 时间 (h)	样品1	样品2
1	-	-
2	-	-
3	1.18	0.46
4	2.10	1.51
5	2.79	2.35
6	2.91	2.72
7	3.35	3.18
9.5	4.17	3.84
26	5.81	5.28

[0123] 表3:在85%相对湿度下,每cm²标签的随时间释放的1-MCP (μL/L)

[0124] 时间 (h)	样品3	样品4
1.5	-	-
2.5	1.03	1.03
3.5	1.68	1.47
5.5	2.83	3.04
17.5	5.25	5.77
19	5.23	6.22
20.5	5.25	6.24

[0125] 表4:在85%相对湿度下,每cm²标签的随时间释放的1-MCP (μL/L)

[0126] 时间 [h]	样品5	样品6	样品7	样品8
1	-	-	-	-
3	0.74	0.78	1.11	0.67
4	1.18	1.2	1.53	1.02
6	1.71	1.78	1.71	1.66
20	2.41	2.82	2.63	2.84
21	2.48	2.65	2.56	2.53

25	2.74	3.09	2.47	2.8
27	3.22	3.47	3.2	3.23
68	3.22	3.94	2.94	3.47

[0127] 还对不同标签尺寸的释放曲线进行了分析。如上文所述制备标签,切割成尺寸,并贴到2000mL容器中。为了获得85%的相对湿度,将具有氯化钾饱和溶液的容罐放入容器中。然后,紧密封闭容器并添加250 μ L顺式-2-丁烯。如上文关于100%相对湿度所述,在气相色谱上对样品进行分析测量随着时间从样品释放的1-MCP的浓度。测量如表5-6所示以及如图24-29所示。

[0128] 表5:对于不同的标签尺寸85%相对湿度下随时间释放的1-MCP (μ L/L)

时间	5 cm ²	10 cm ²	20 cm ²	40 cm ²
0.5	-	-	-	-
1	-	-	-	-
1.5	-	-	-	-

[0129]

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

[0130]

[0131] 表6:100cm²标签的85%相对湿度下随时间释放的1-MCP (μ L/L)

[0132]

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

[0133] 实施例9

[0134] 制备聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (50重量%)、1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合

物(25重量%)和纯的 α -环糊精(25重量%)的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料,如实施例A-8所述。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签,并且在100%相对湿度条件或者85%相对湿度条件下测试1-MCP的释放总量以及每 cm^2 标签的1-MCP的释放量。

[0135] 为了在100%相对湿度条件下进行测试,将 $6.4\text{cm} \times 6.4\text{cm}$ 标签(29.44cm^2)样品放入250mL瓶子中,以及然后添加2mL蒸馏水。接着,紧密封闭瓶子并添加250 μL 顺式-2-丁烯。为了确定1-MCP的释放总量以及每 cm^2 标签的1-MCP的释放量,如实施例A-8所述通过气相色谱对样品进行分析。样品释放 $0.02364\text{mg}/\text{cm}^2$ (或者 $9.8\mu\text{L}$) 1-MCP。

[0136] 在85%相对湿度条件下,对表面积为 20cm^2 的两个样品标签进行测试,如实施例A-8所述。结果如表7和图30-31所示。

[0137] 表7:在85%相对湿度下,每 cm^2 标签的随时间释放的1-MCP($\mu\text{L}/\text{L}$)

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

[0138] 实施例10

[0140] 制备聚(乙烯吡咯烷酮)($\text{MW}=10,000$)(66.7重量%)与1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(33重量%)的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料,如实施例A-8所述。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘纸。在室温下干燥之后,从纸切割标签,并且在100%相对湿度条件或者85%相对湿度条件下测试1-MCP的释放总量以及每 cm^2 标签的1-MCP的释放量。

[0141] 为了在100%相对湿度条件下进行测试,将 $6.4\text{cm} \times 4.6\text{cm}$ 标签(29.44cm^2)样品放入250mL瓶子中,以及然后添加2mL蒸馏水。接着,紧密封闭瓶子并添加250 μL 顺式-2-丁烯。为了确定1-MCP的释放总量以及每 cm^2 标签的1-MCP的释放量,如实施例A-8所述通过气相色谱对样品进行分析。样品释放 $0.02264\text{mg}/\text{cm}^2$ (或者 $9.4\mu\text{L}$) 1-MCP。

[0142] 在85%相对湿度条件下,对表面积为 20cm^2 的两个样品标签进行测试,如实施例A-8所述。结果如表8和图32-33所示。

[0143] 表8:在85%相对湿度下,每 cm^2 标签的随时间释放的1-MCP($\mu\text{L}/\text{L}$)

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

[0144] 实施例11

[0145] 制备聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (50重量%)、1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(25重量%)和葡萄糖(25重量%)的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料,如实施例A-8所述。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。

[0146] 实施例12

[0147] 制备聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (50重量%)、1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(12.5重量%)和纯的 α -环糊精(37.5重量%)的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料,如实施例A-8所述。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。

[0148] 实施例13

[0149] 制备聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (50重量%)、1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(12.5重量%)和葡萄糖(37.5重量%)的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料,如实施例A-8所述。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。

[0150] 实施例14

[0151] 制备聚(乙烯吡咯烷酮) (MW=10,000) (50重量%)、1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(25重量%)、纯的 α -环糊精(12.5重量%)和葡萄糖(12.5重量%)的干混合物。干混合物与2-丙醇结合,结合量足以形成糊料,如实施例A-8所述。通过丝网印刷(聚酯网64T,分辨率160dpi)将得到的糊料施涂到自粘合纸。

[0152] B. 棒

[0153] 实施例1

[0154] 将聚乙烯吡咯烷酮(PVP) (45重量%, MW=10,000)、1-MCP/ α -环糊精络合物(5重量%, 1-MCP含量=3.4%)、胭脂红(0.5重量%)和异丙醇(49.5重量%)放入圆底烧瓶中。在室温下,采用磁力搅拌器对烧瓶内含物进行混合持续0.5小时。然后在旋转蒸发器上,在40

℃减压下去除异丙醇。将所得到的物质形成棒状,以及然后均匀地将其铺展到纸上,重量为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以及面积为 $6.9\text{cm} \times 7.8\text{cm}$ 。

[0156] 在干燥之后,制备样品用于分析,以及对每 1cm^2 支撑物的1-MCP进行测试。施涂了所述物质的纸切割并放入250mL瓶子中,然后向瓶子添加2mL蒸馏水并用Mininert®阀密封,之后用气密注射器添加250 μL 顺式-2-丁烯。以600次循环/分钟的频率将样品振荡30分钟。

[0157] 采用装配了PoraBOND Q柱: $25\text{m} \times 0.25\text{mm}(\text{i.d.}) \times 3\mu\text{m}$ 以及火焰离子检测器(FID),确定1-MCP相对于标准样(顺式-2-丁烯)的浓度。使用顺式-2-丁烯作为标准样,因为其对于FID检测器具有与1-甲基环丙烯相同的响应。用气密注射器从前述准备测试的250mL瓶子抽取250 μL 气体并在如下条件下注入到上文所述的柱中:分流/无分流分配器的温度是 120°C ;等热 120°C ,FID检测器的温度是 240°C ,分流20:1,载气流(氦气) $50\text{cm}/\text{s}$ 。在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是 $0.0122\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0158] 实施例2

[0159] 采用机械搅拌器,在放入 70°C 油浴中的圆底烧瓶中,混合椰子油(53重量%)、乳化剂SE-PF(20重量%)、硬脂酸(10重量%)、蜂蜡(9.5重量%)、胭脂红(0.5重量%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(2重量%, $\text{MW}=10,000$)和1-MCP/ α -环糊精络合物(5重量%,3.3%1-MCP)直到得到了均匀稠度。得到的物质形成棒状,以及对 $100\text{g}/\text{m}^2$ 纸的每 1cm^2 1-MCP进行测试。

[0160] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是 $0.0106\text{mg}/\text{cm}^2$ 。以类似于实施例B-1的方式确定浓度。

[0161] 实施例3

[0162] 将1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(50重量%,1-MCP含量为3.3%)、蜂蜡(24重量%)、蜡拖鞋花蜡(24重量%)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(2重量%, $\text{MW}=10,000$)放入研钵中。物质混合15分钟从而得到均匀稠度。得到的物质形成棒状,以及对 $100\text{g}/\text{m}^2$ 纸的每 1cm^2 1-MCP进行测试。

[0163] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是 $0.007805\text{mg}/\text{cm}^2$ 。以类似于实施例B-1的方式确定浓度。

[0164] 实施例4

[0165] 将蜂蜡(24重量%)、蜡拖鞋花蜡(24重量%)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(2重量%, $\text{MW}=10,000$)放入烧杯中并在 50°C 加热到熔化,之后添加1-MCP与 α -环糊精的络合物(50重量%,1-MCP含量为3.3%)。对成分进行混合以形成均匀稠度。在冷却之后,得到的物质形成棒状,以及对 $100\text{g}/\text{m}^2$ 纸的每 1cm^2 1-MCP进行测试。

[0166] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是 $0.01026\text{mg}/\text{cm}^2$ 。以类似于实施例B-1的方式确定浓度。

[0167] 实施例5

[0168] 将1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物(30重量%,1-MCP含量为3.3%)、蜂蜡(20重量%)、蜡拖鞋花蜡(20重量%)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(30重量%)放入研钵中。物质混合15分钟从而得到均匀稠度。得到的物质形成棒状,以及对 $100\text{g}/\text{m}^2$ 纸的每 1cm^2 1-MCP进行测试。

[0169] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是 $0.02645\text{mg}/\text{cm}^2$ 。以类似于

实施例B-1的方式确定浓度。

[0170] 实施例6

[0171] 将蜂蜡 (20重量%) 和蜡拖鞋花蜡 (20重量%) 放入烧杯中并在50°C加热到熔化,之后添加1-MCP/ α -环糊精的络合物 (30重量%, 1-MCP含量为3.3%) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (30重量%)。对组分进行混合以形成均匀稠度。在冷却之后,得到的物质形成棒状,以及对100g/m²纸的每1cm² 1-MCP进行测试。

[0172] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是0.02186mg/cm²。以类似于实施例B-1的方式确定浓度。

[0173] 实施例7

[0174] 将1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物 (35重量%, 1-MCP含量为3.3%)、丙三醇 (30重量%) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (35重量%) 放入研钵中。物质混合15分钟从而得到均匀稠度。得到的物质形成棒状,以及对100g/m²纸的每1cm² 1-MCP进行测试。

[0175] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是0.02894mg/cm²。以类似于实施例B-1的方式确定浓度。

[0176] 实施例8

[0177] 将蜂蜡 (7.5重量%)、蜡拖鞋花蜡 (7.5重量%) 和丙三醇 (15重量%) 放入烧杯中并在50°C加热到熔化,之后添加1-MCP/ α -环糊精的络合物 (30重量%, 1-MCP含量为3.3%) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (30重量%)。对组分进行混合以形成均匀稠度。在冷却之后,得到的物质形成棒状,以及对100g/m²纸的每1cm² 1-MCP进行测试。

[0178] 在单次施涂之后,如上文所述的材料上的1-MCP浓度是0.02845mg/cm²。以类似于实施例B-1的方式确定浓度。

[0179] 还采用实施例B-3和B-4制备的棒在室温和100%湿度下对1-MCP浓度进行分析。将施涂了所述物质的纸片放在900mL玻璃容器中。将浸泡在水中的海绵插入碟中然后密封,以及用气密注射器引入250 μ L顺式-2-丁烯。

[0180] 采用装配了PoraBOND Q柱:25m x 0.25mm (i.d.) x 3 μ m以及火焰离子检测器 (FID),确定相对于标准样 (顺式-2-丁烯) 的浓度。使用顺式-2-丁烯是因为其对于FID检测器具有与1-甲基环丙烯相同的响应。

[0181] 对于分析,用气密注射器收集250 μ L气体并在如下条件下注入到上文所述的柱中:分流/无分流分配器的温度是120°C;等热120°C, FID检测器的温度是240°C,分流20:1,载气流 (氦气) 50cm/s。

[0182] 在气相色谱上进行分析,测试1-MCP随时间释放的浓度 [μ L/L]。结果如图4和5所示。

[0183] C. 包装

[0184] 实施例1

[0185] 膜的生产

[0186] 将25重量%的1-甲基环丙烯/ α -环糊精络合物 (3.3%的1-MCP) 与75重量%的乙烯乙酸乙酯共聚物 (Evatane® 28-03) 混合并放入共转双螺杆挤出机BTSK 20/40D中,块加热至80°C。复合物以2kg/h的速度挤出通过3mm直径喷嘴。将挤出的复合物在空气中冷却然后机械制粒。

[0187] 采用装配了火焰离子检测器 (FID) 和PoraBOND Q柱:25m x 0.25mm(i.d.) x 3 μ m的气相色谱,确定1-MCP相对于顺式-2-丁烯标准样的含量。粒状物中的1-MCP含量是0.42重量%,这是通过根据CIPAC/4669/方法的公式计算得到的。

[0188] 以这种方式制备的粒状复合物与PET粒状物共挤出形成ABA形式的三层膜,其中,每个A层是最终膜的10%,以及B层是最终膜的80%。添加到层A的含1-MCP粒状物是1重量%。

[0189] 采用单螺杆挤出机,在260 $^{\circ}$ C进行共挤出加工以得到0.5mm厚的膜。

[0190] 采用PoraBOND Q柱:25m x 0.25mm(i.d.) x 3 μ m以及装配了三重四极杆质谱仪的气相色谱(岛津公司(Shimadzu),GCMS-TQ8040),对共挤出的膜进行MCP含量分析。以产物离子扫描模式、120 $^{\circ}$ C分配器温度、1:1分流、55cm/s载气流,在120 $^{\circ}$ C进行分析。

[0191] 通过如下方式完成膜中1-MCP含量的分析:将100cm²膜样品碾碎然后将其放入100%湿度的体积为25mL的气密瓶中,然后添加标准样(250nL顺式-2-丁烯)。在孵育2小时之后,通过注入从瓶中抽取的250 μ L气体来进行分析。图40是释放的1-甲基环丙烯的示例性色谱图。图41和42分别是释放的1-MCP和顺丁烯参比标准样的质谱图。对于1cm²的0.5mm厚的膜,相比于标准样计算得到的1-MCP含量是10.1nL/L。

[0192] 从以这种方式制备的膜制造篮子,在热成形加工之后确定1-MCP含量。

[0193] 已经描述了本发明的许多实施方式。然而,会理解的是,可以进行各种改进而不背离本发明的精神和范围。因此,其他实施方式落入所附权利要求书的范围内。

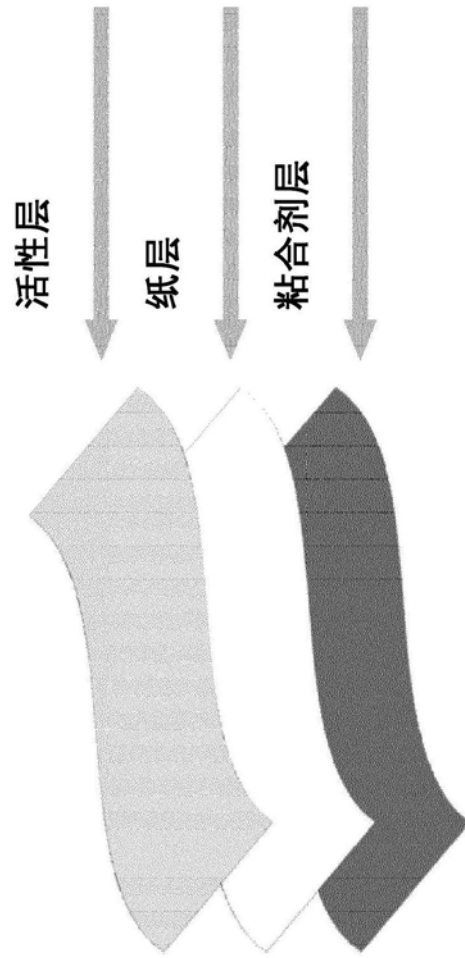


图1

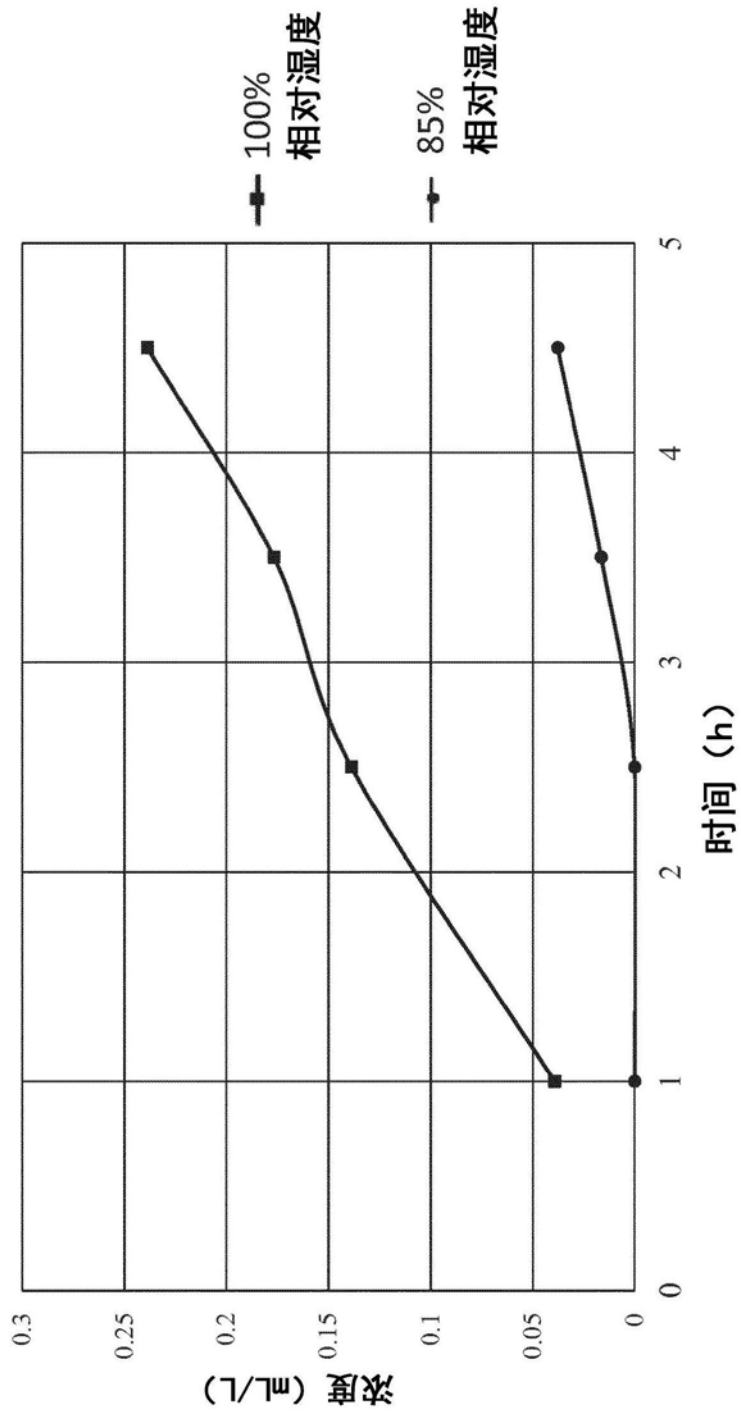


图2

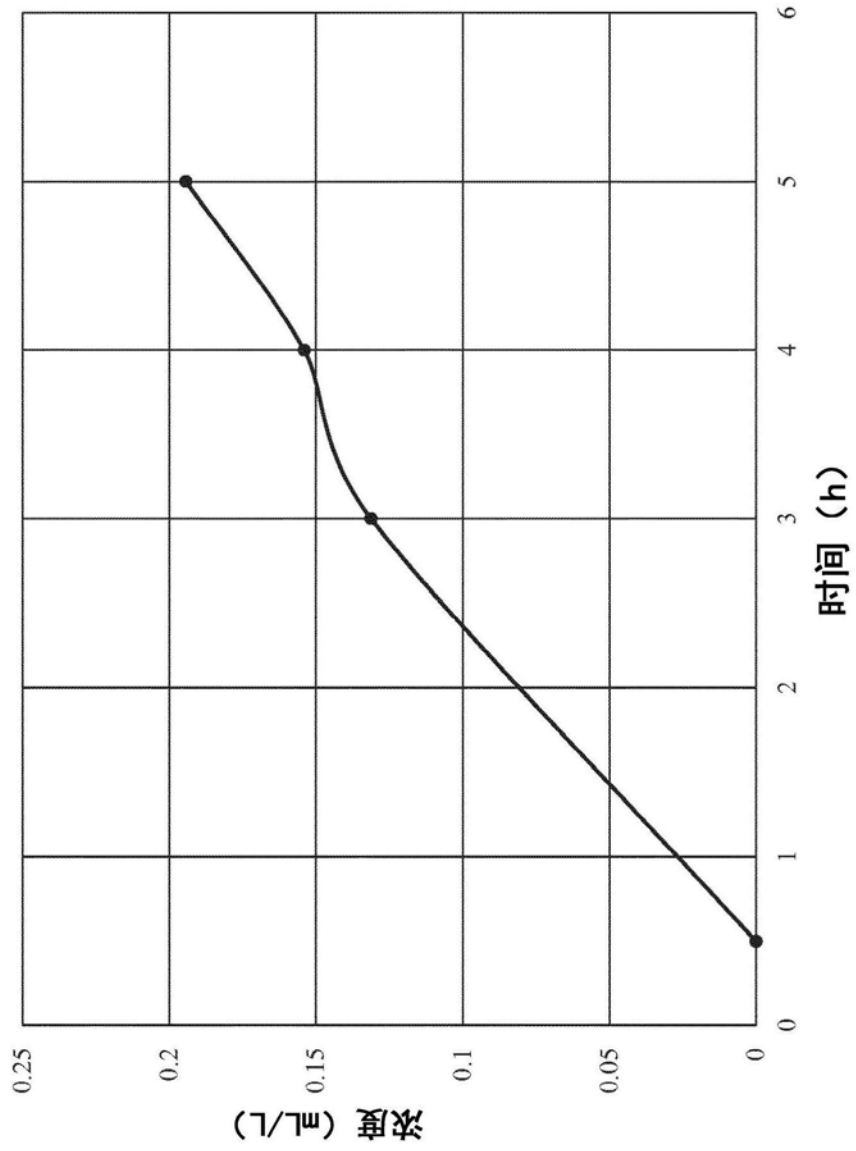


图3

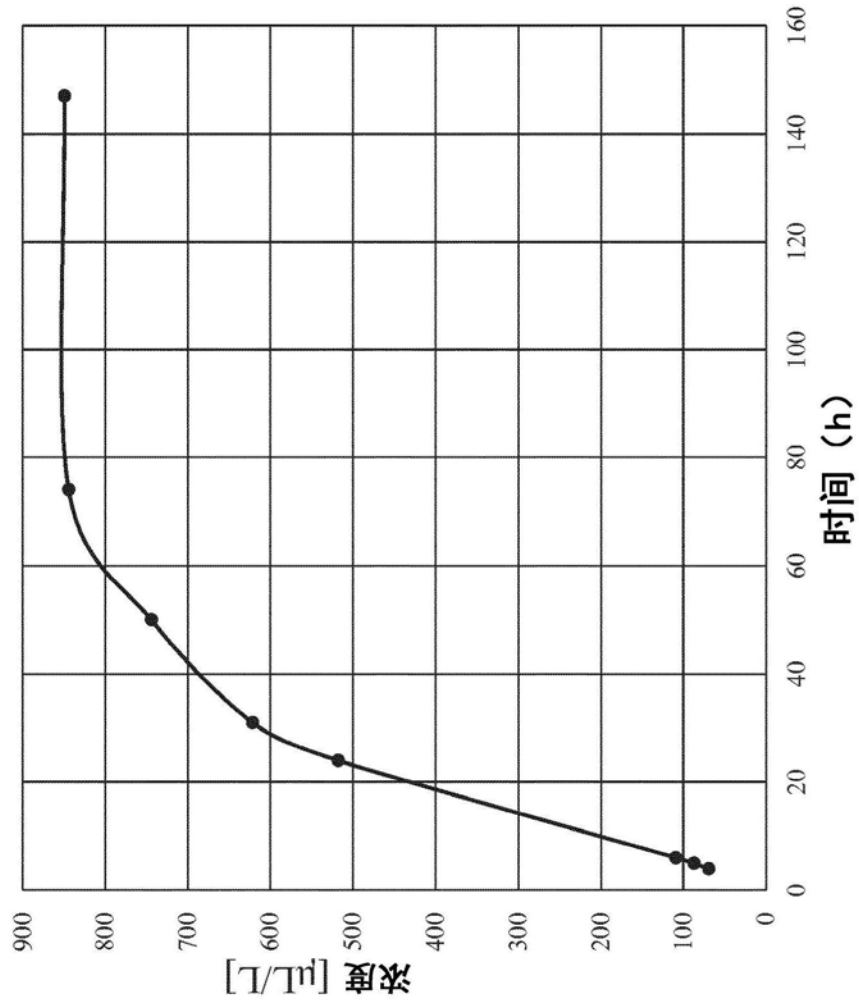


图4

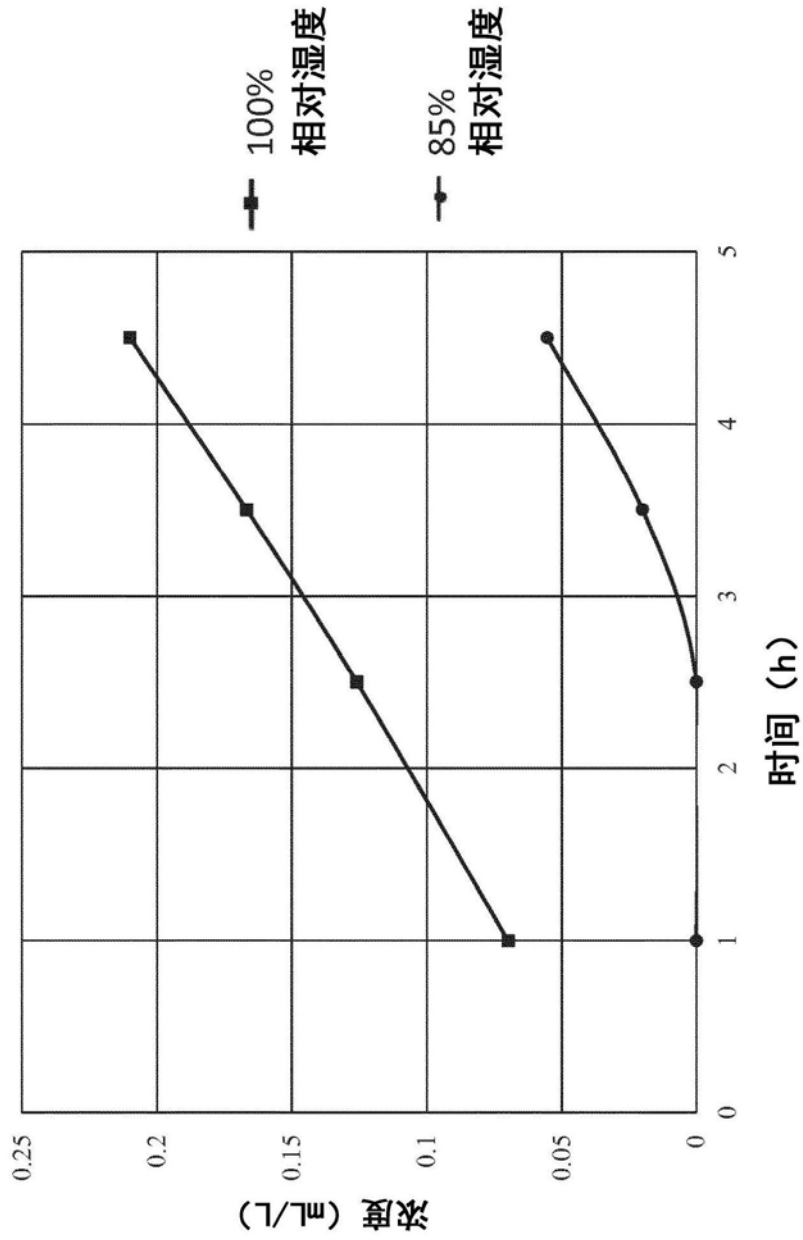


图5

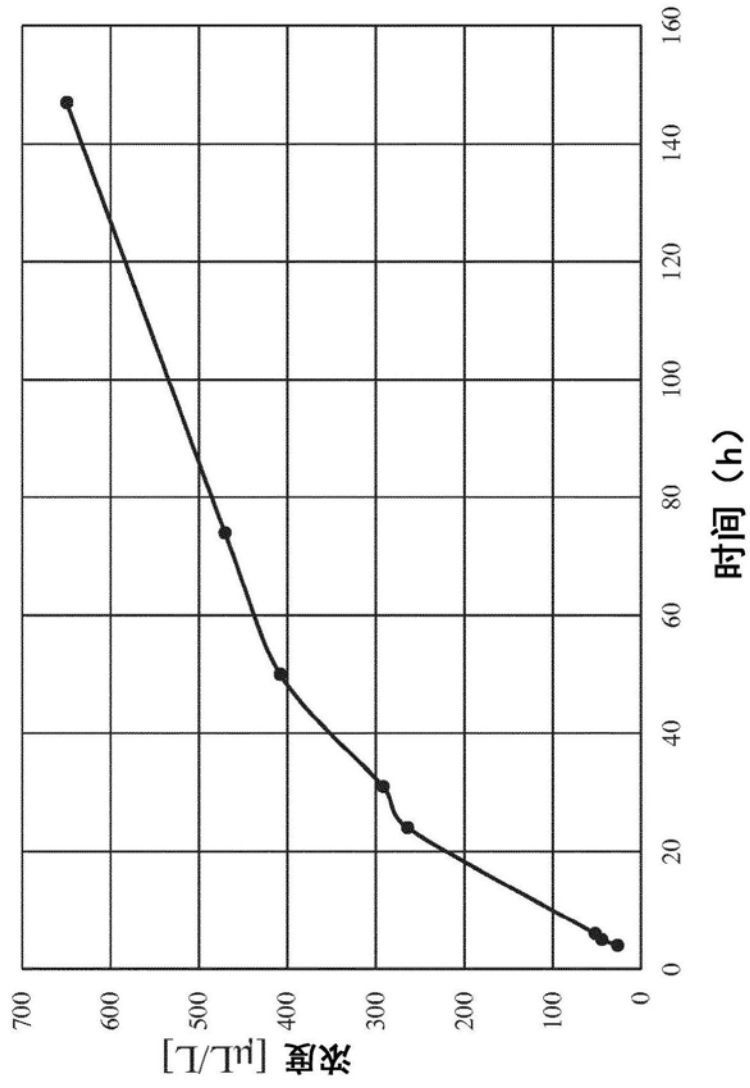


图6

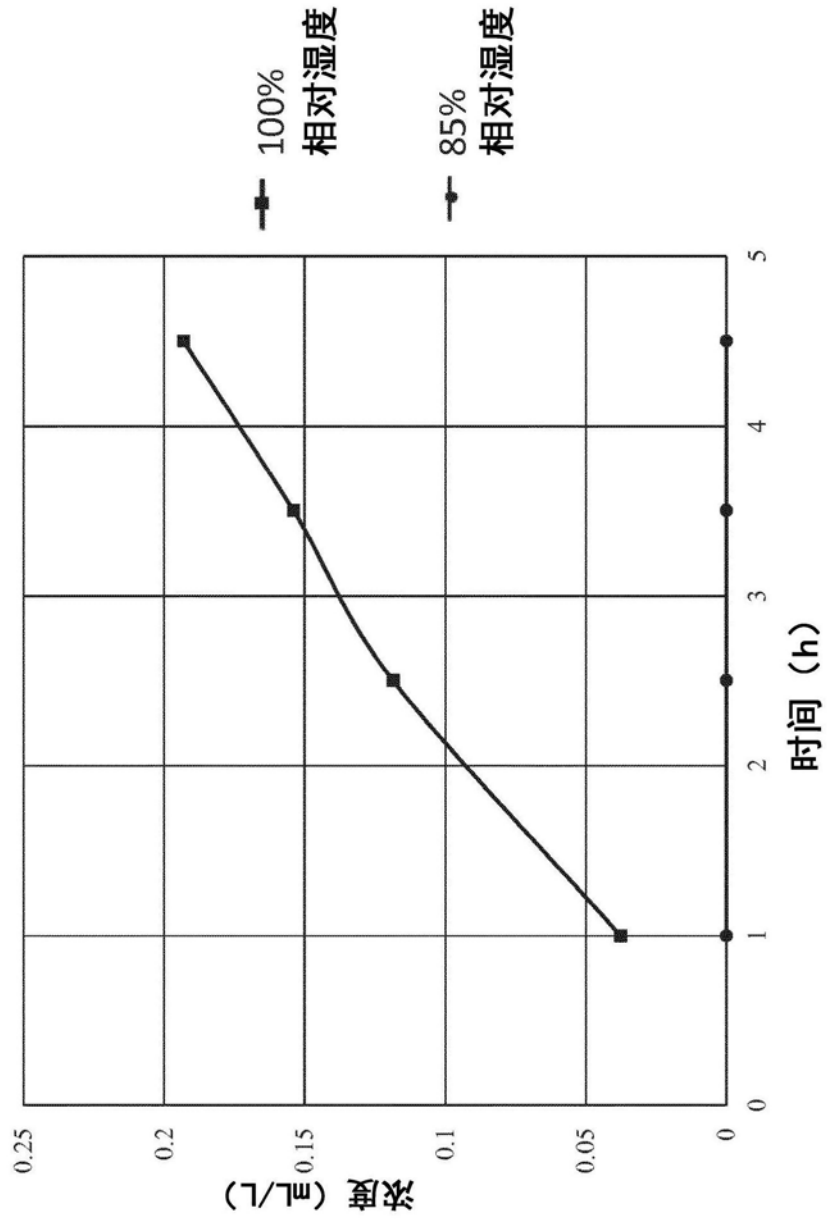


图7

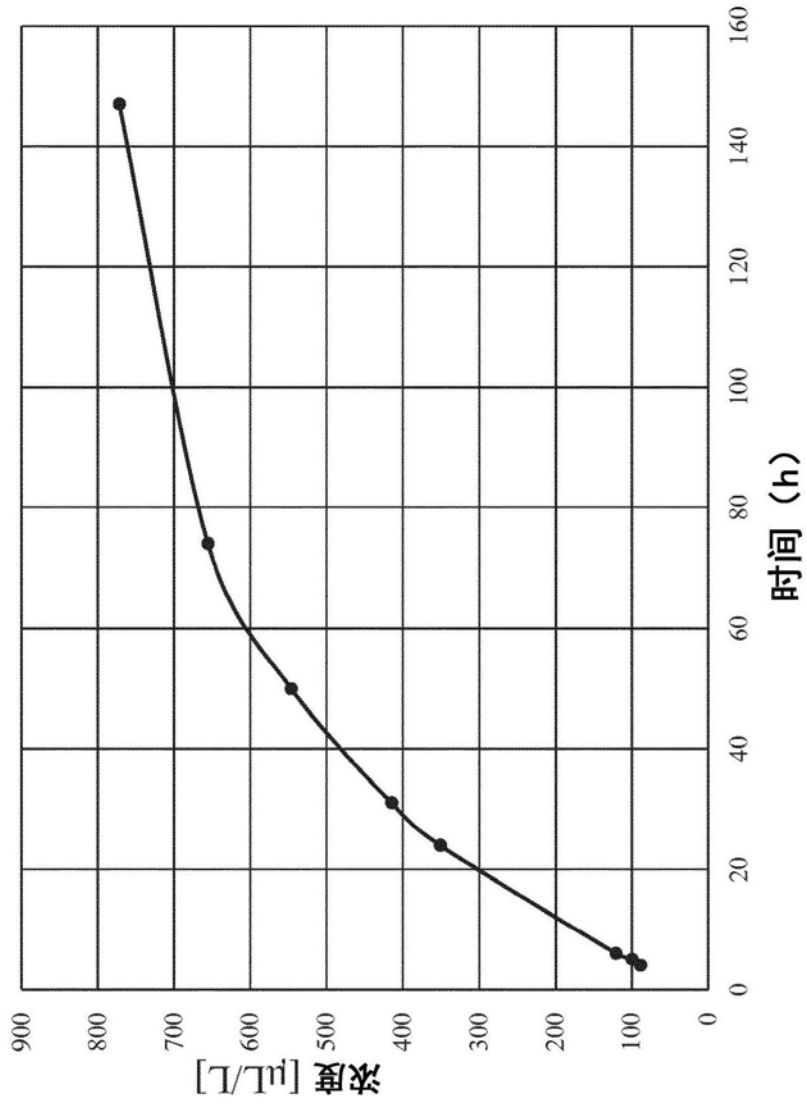


图8

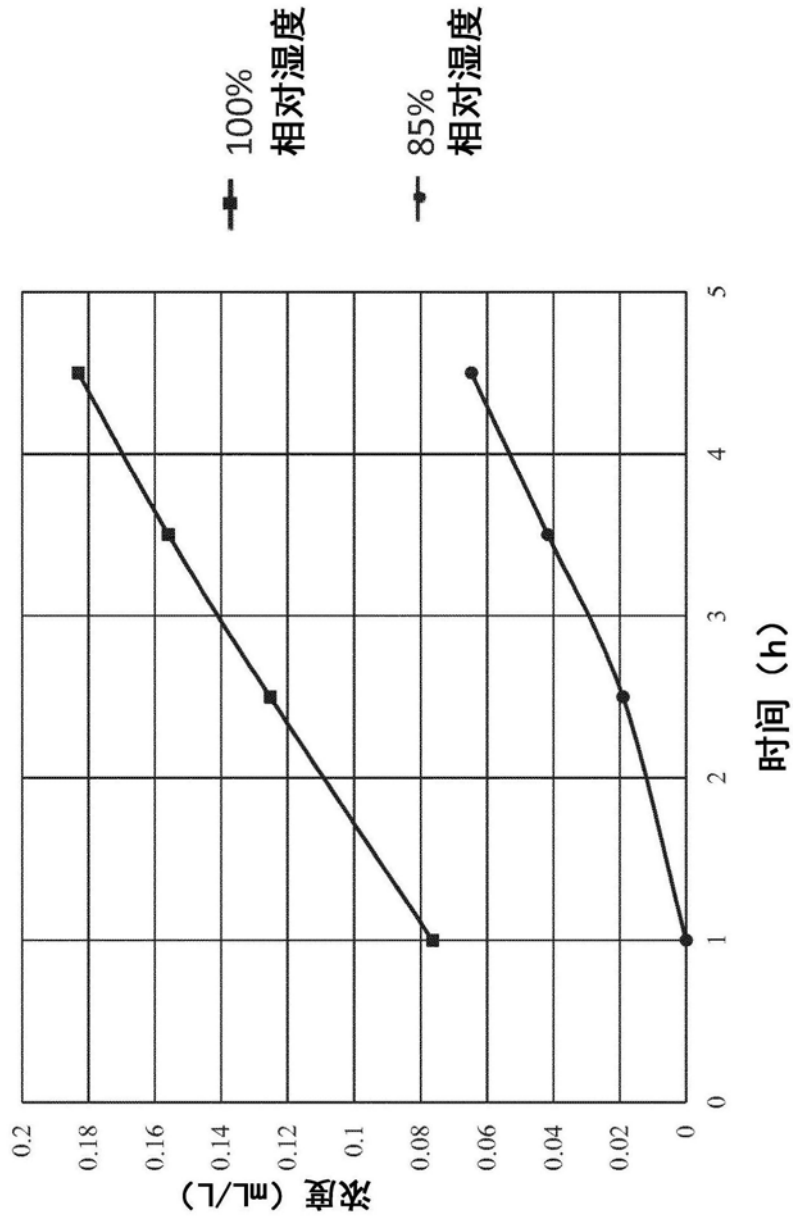


图9

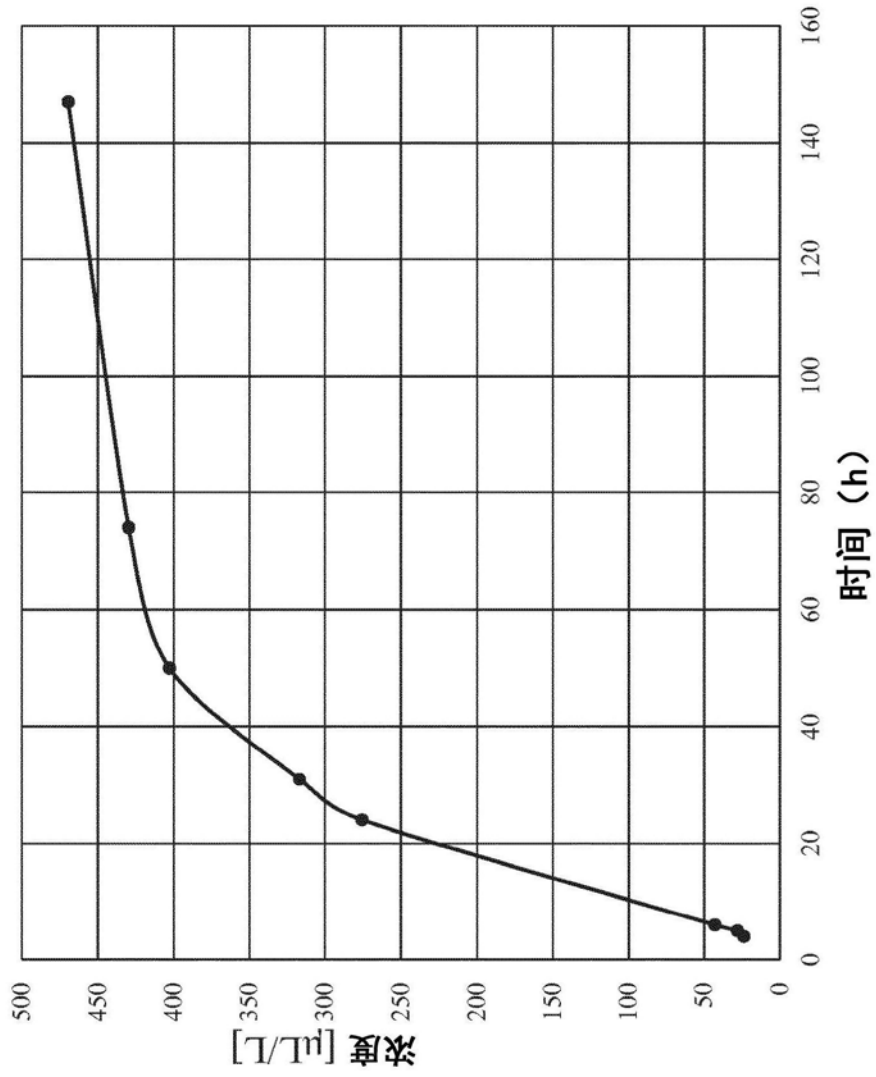


图10

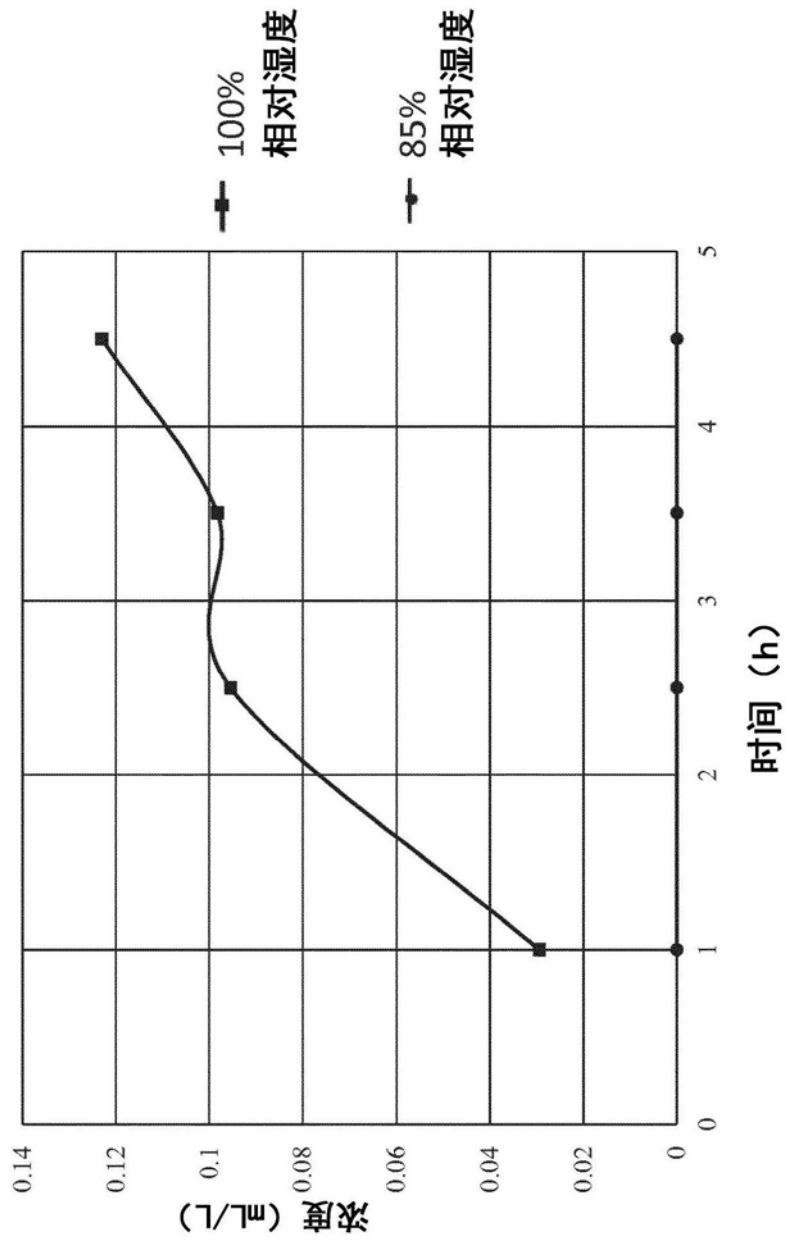


图11

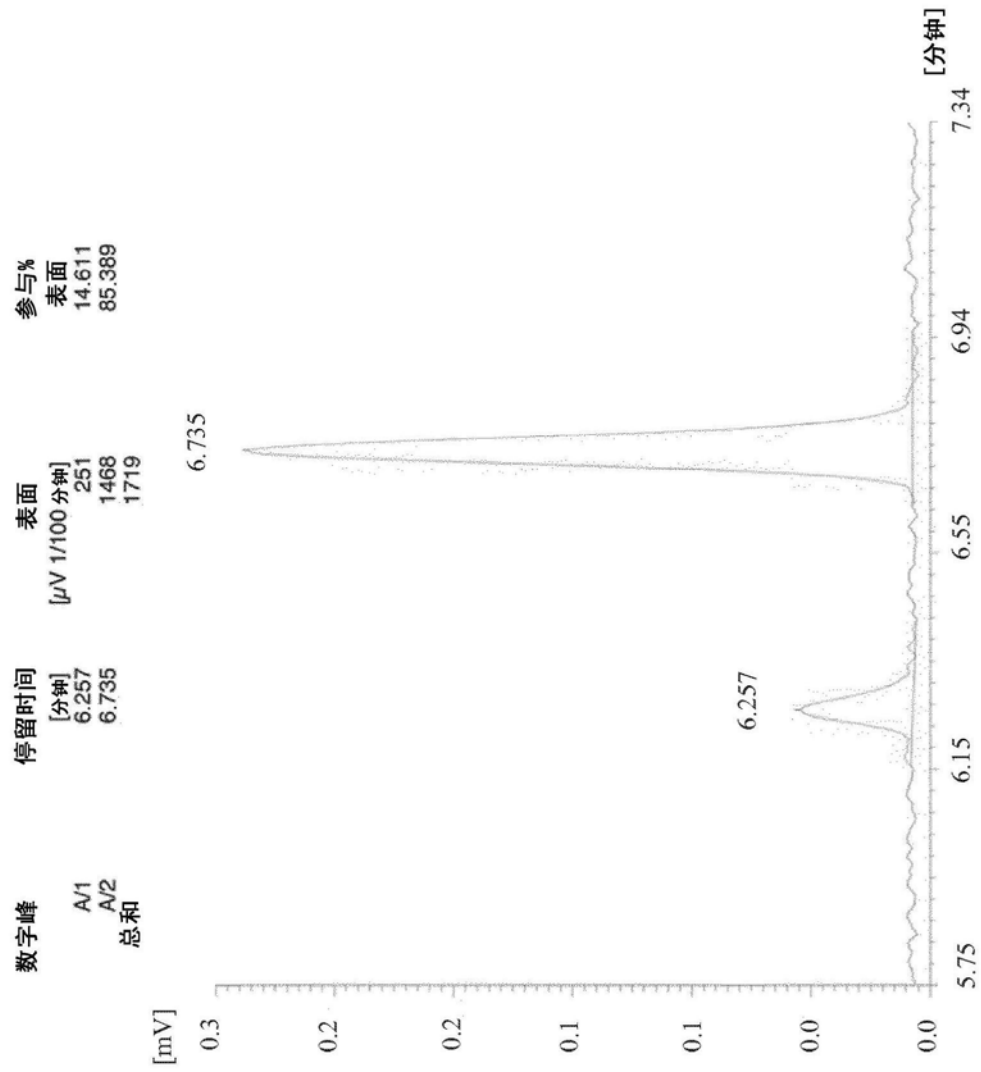


图12A

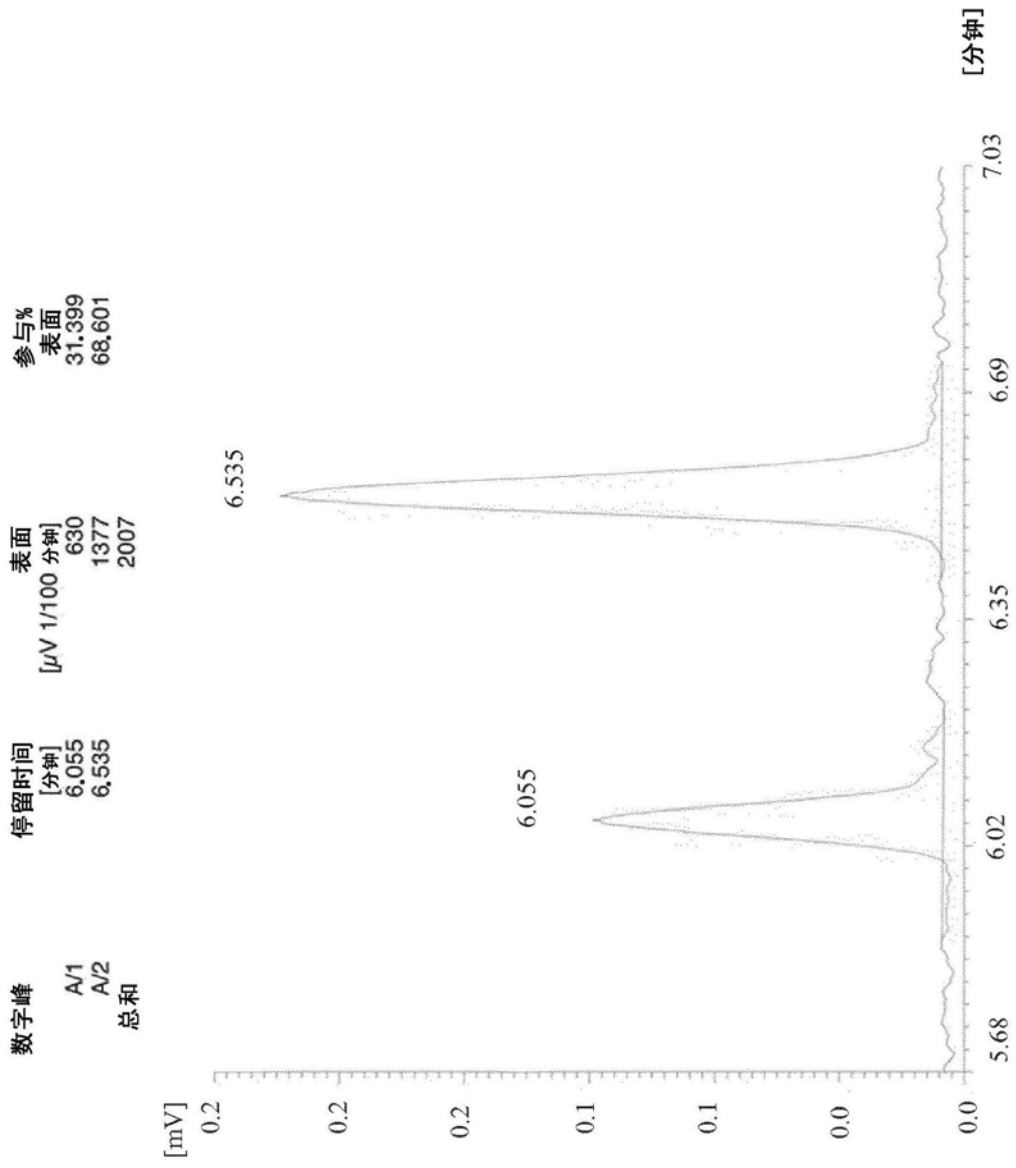


图12B

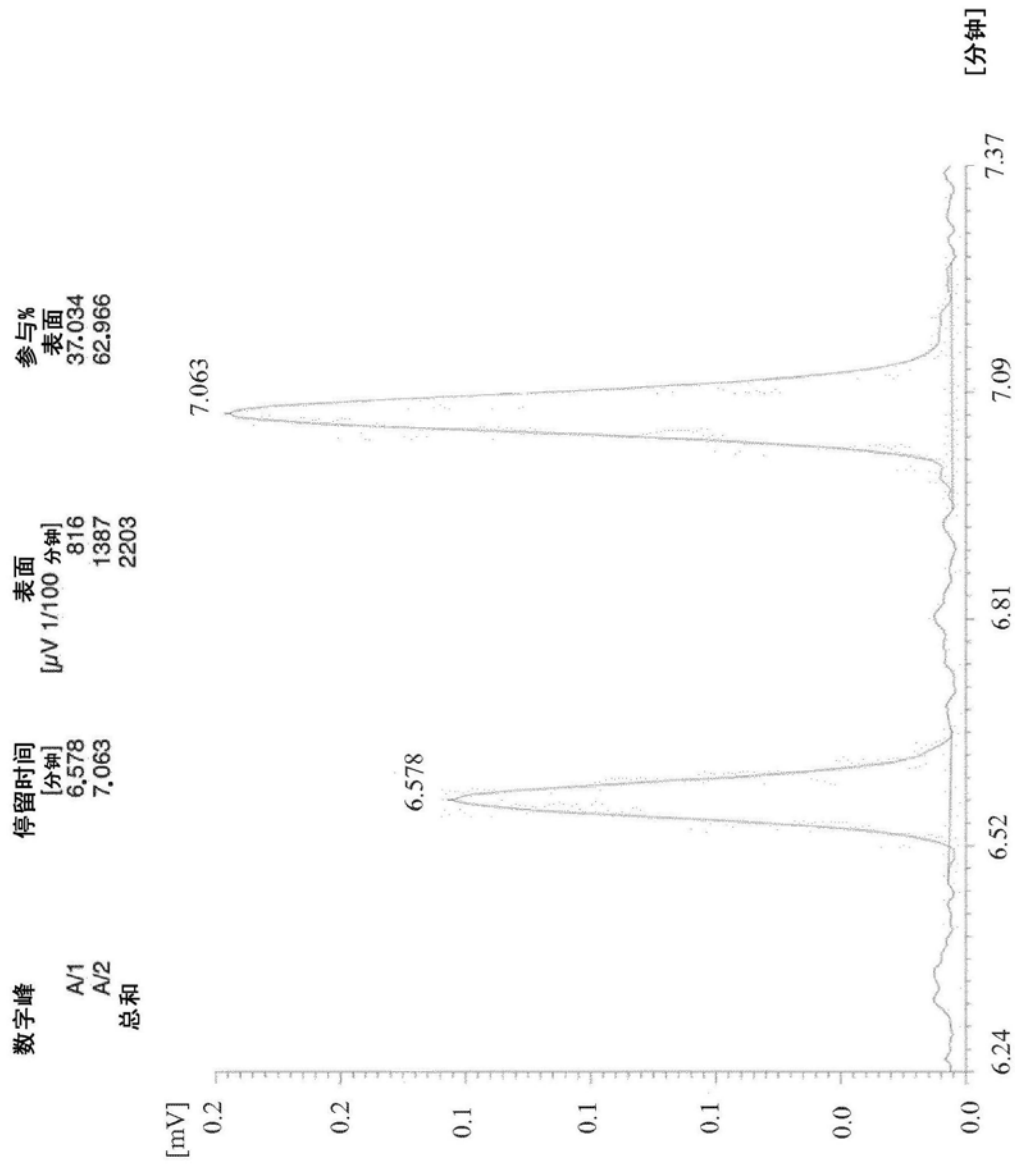


图13A

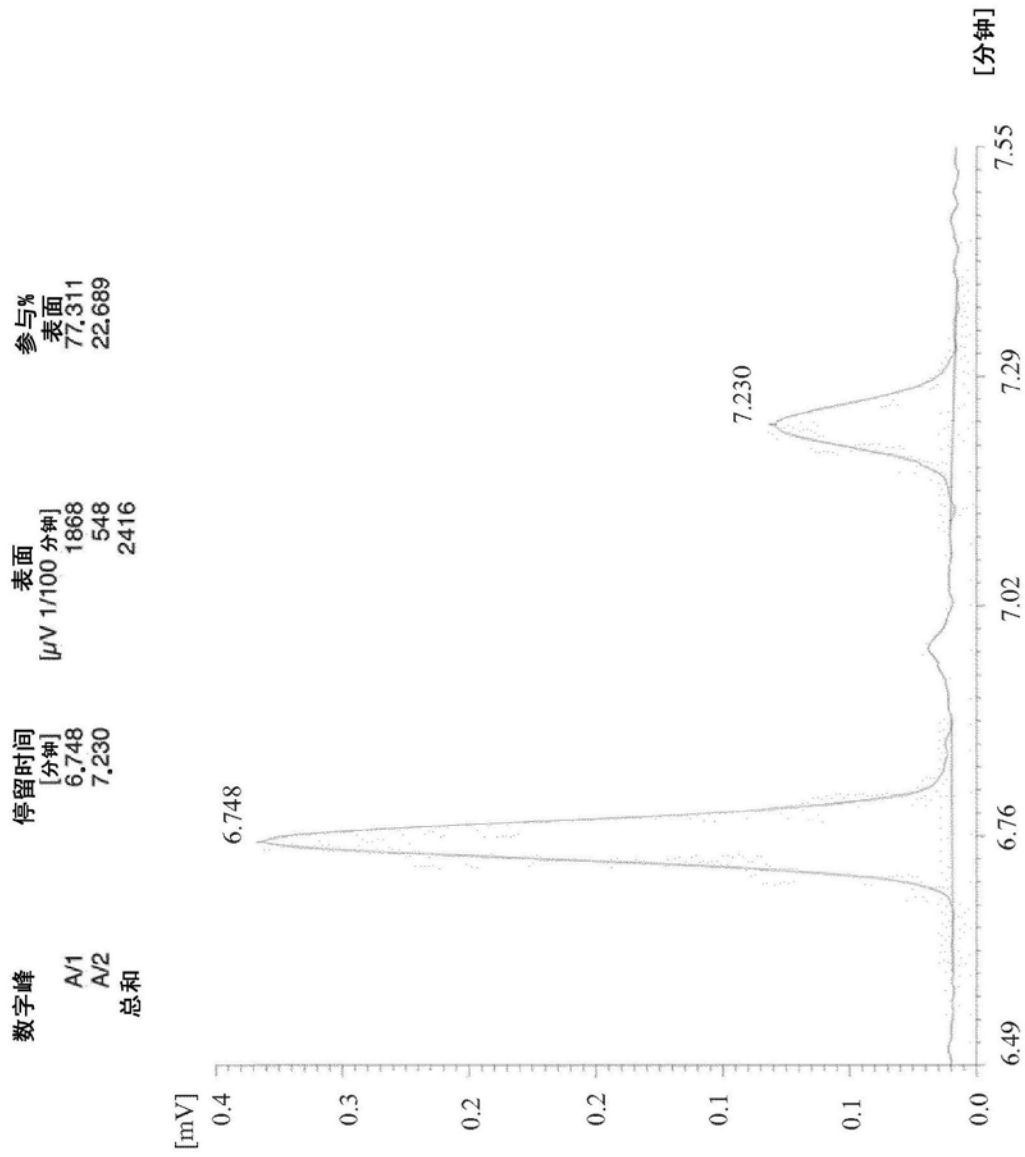


图13B

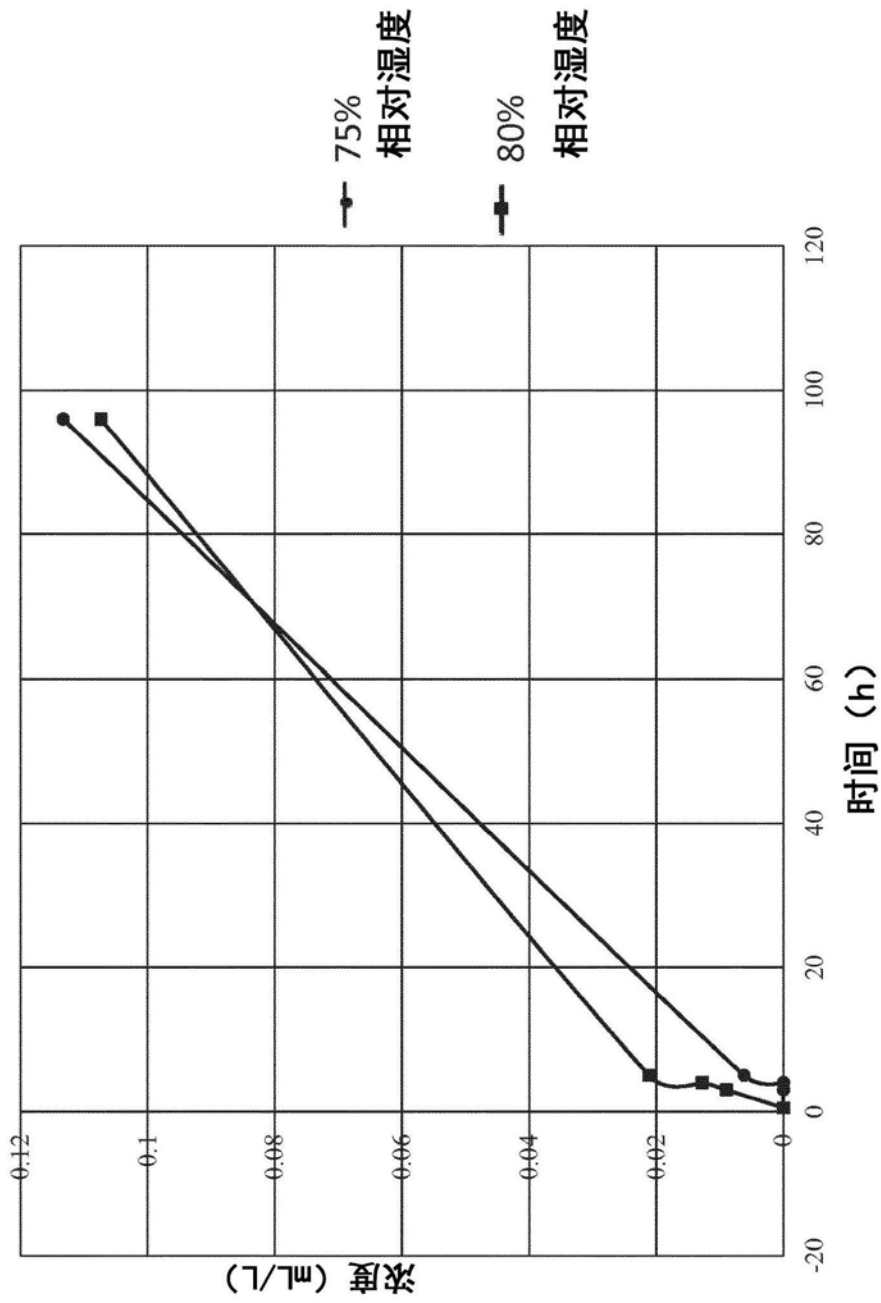


图14

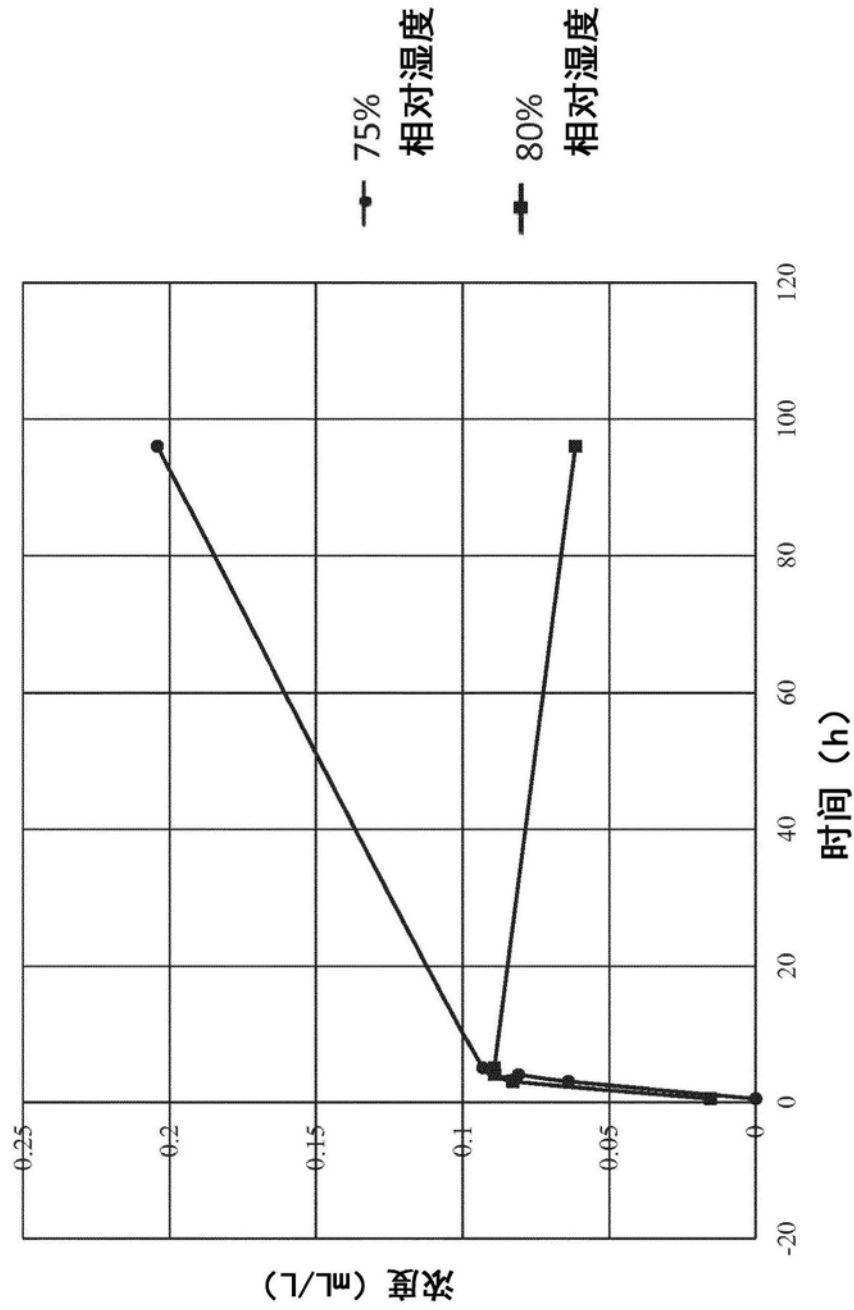


图15

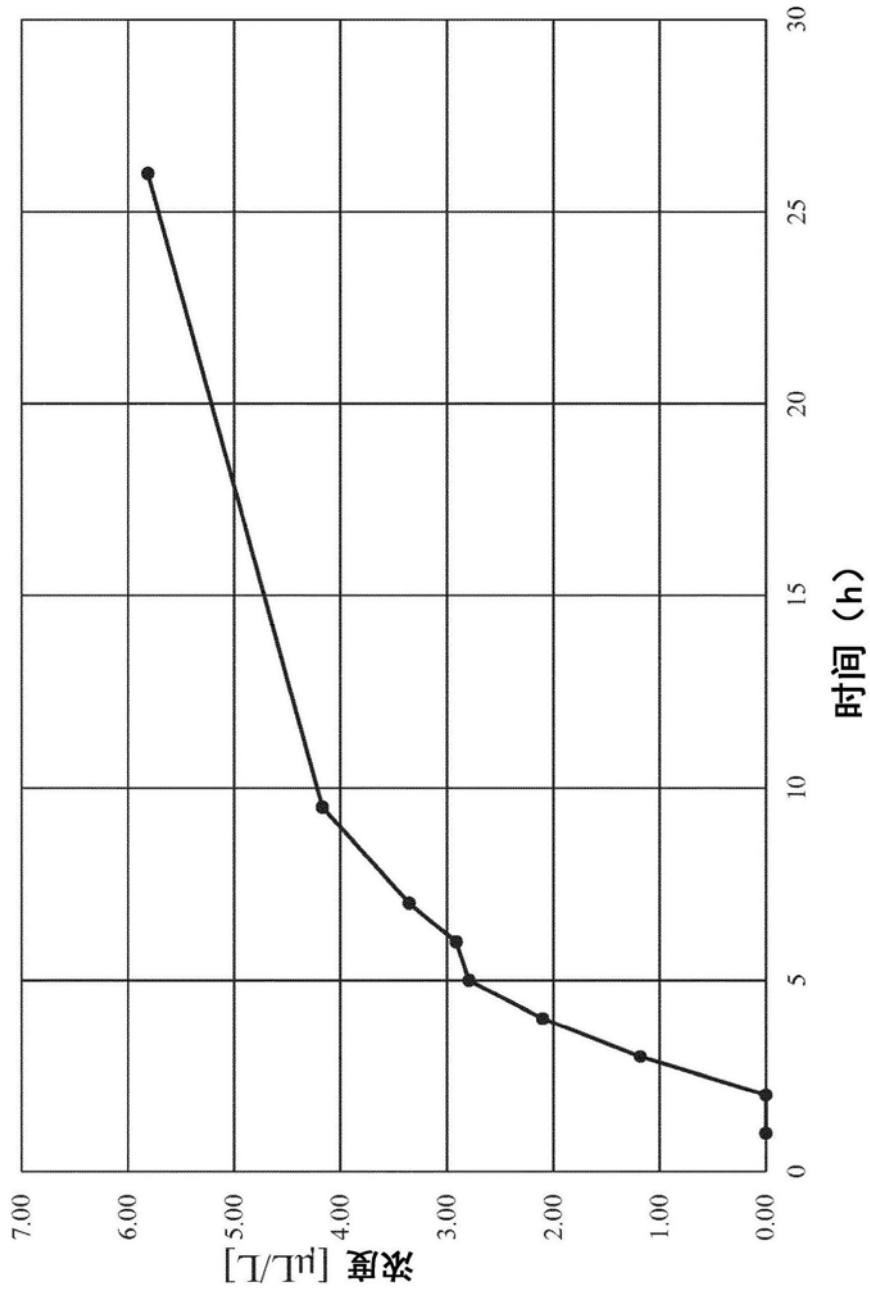


图16

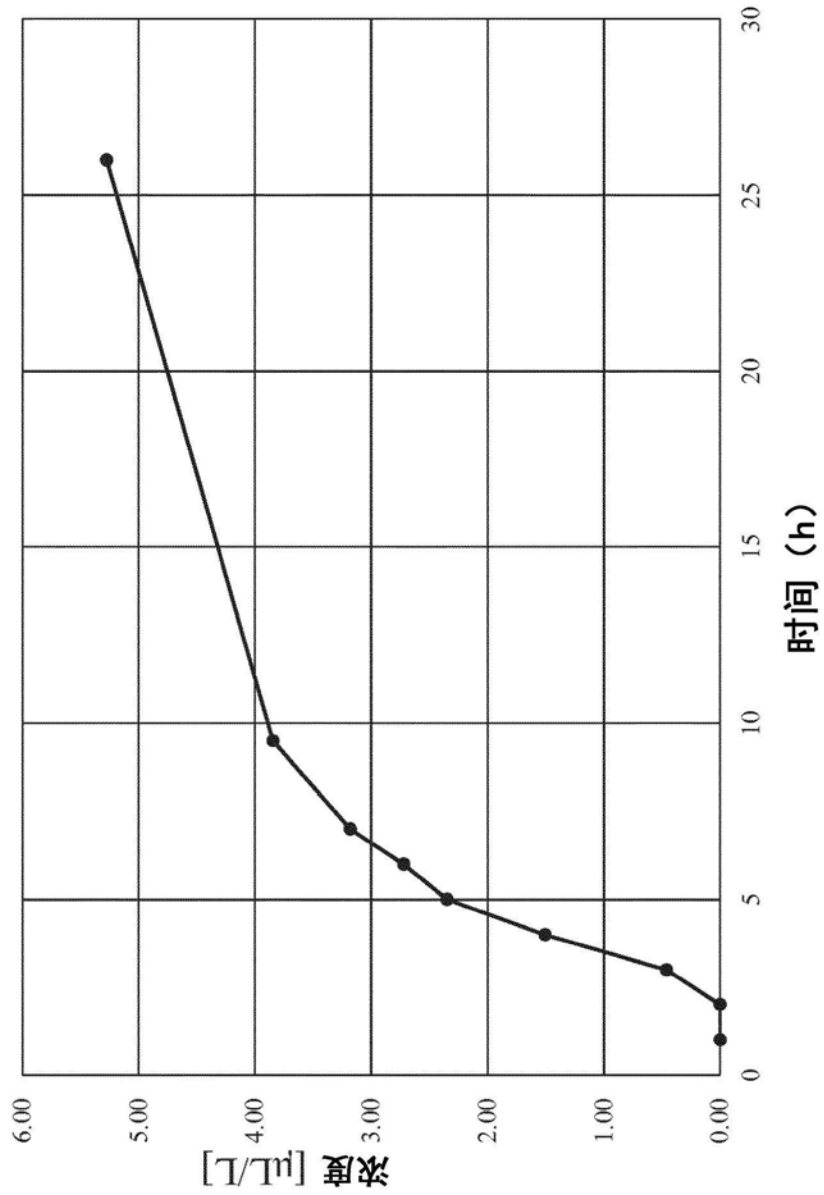


图17

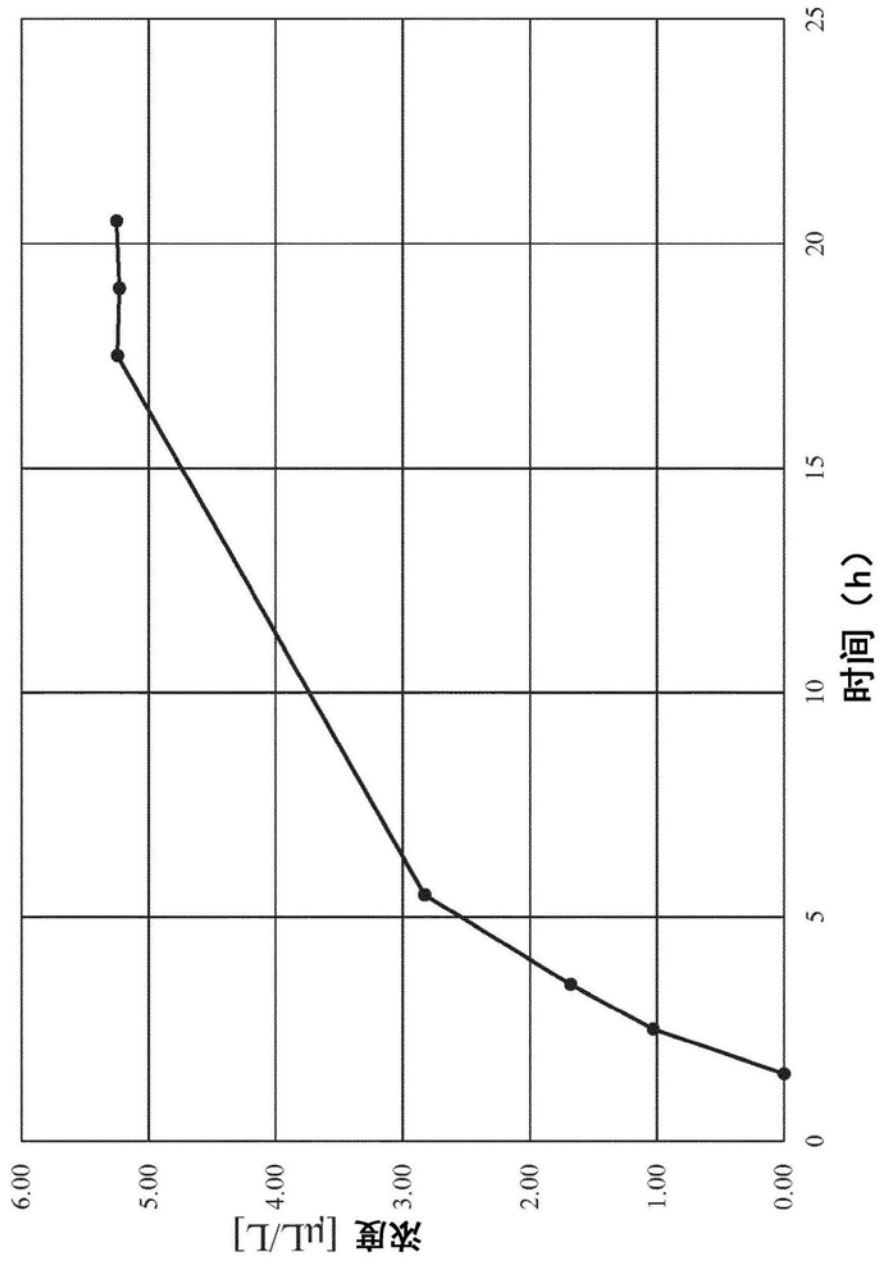


图18

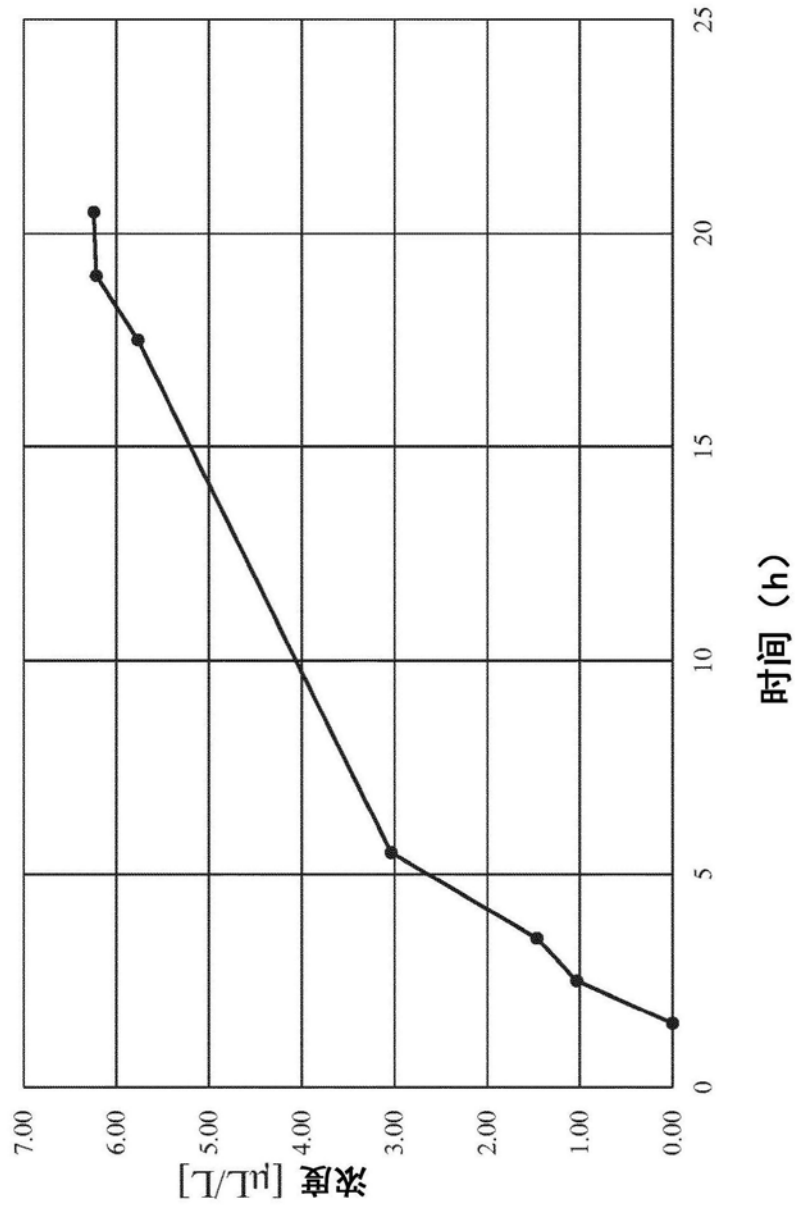


图19

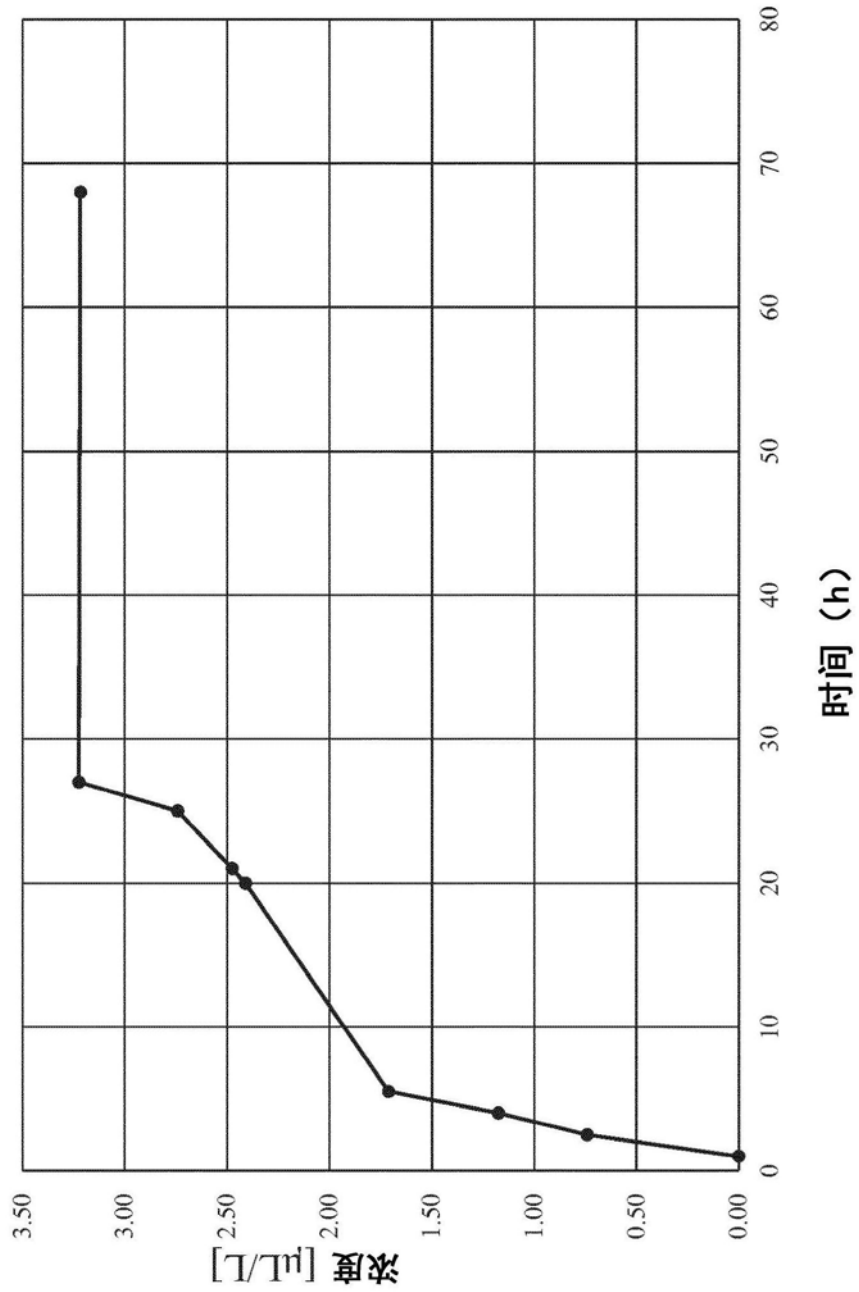


图20

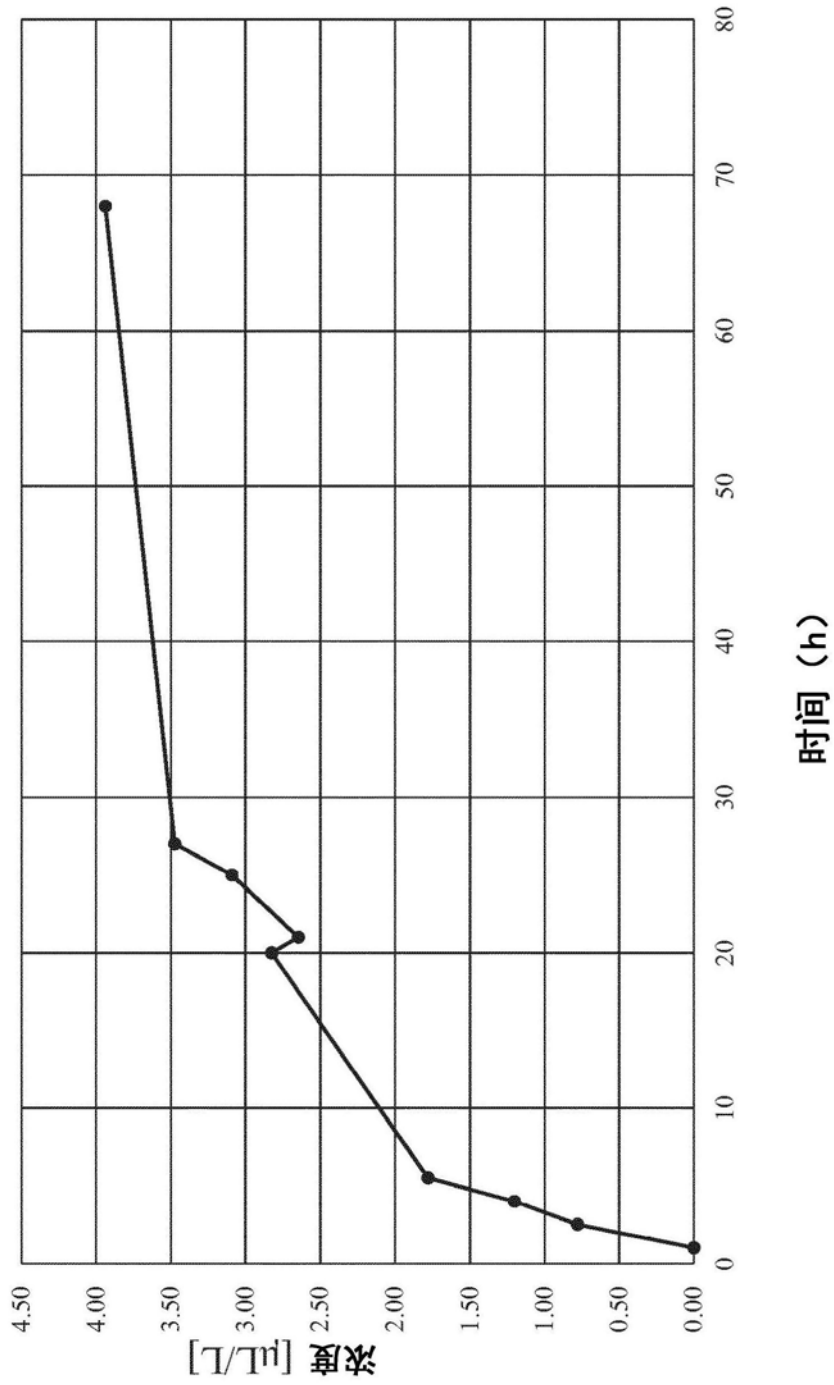


图21

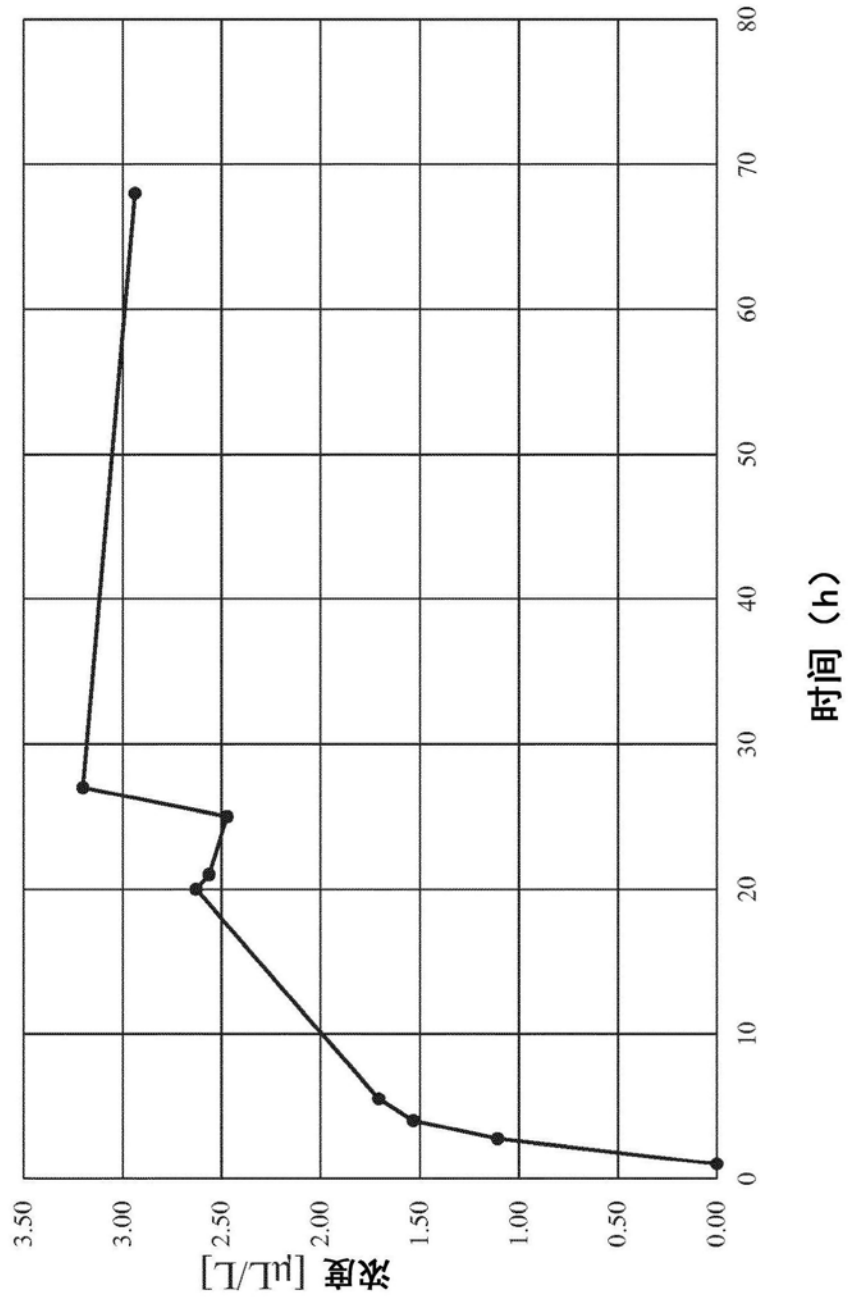


图22

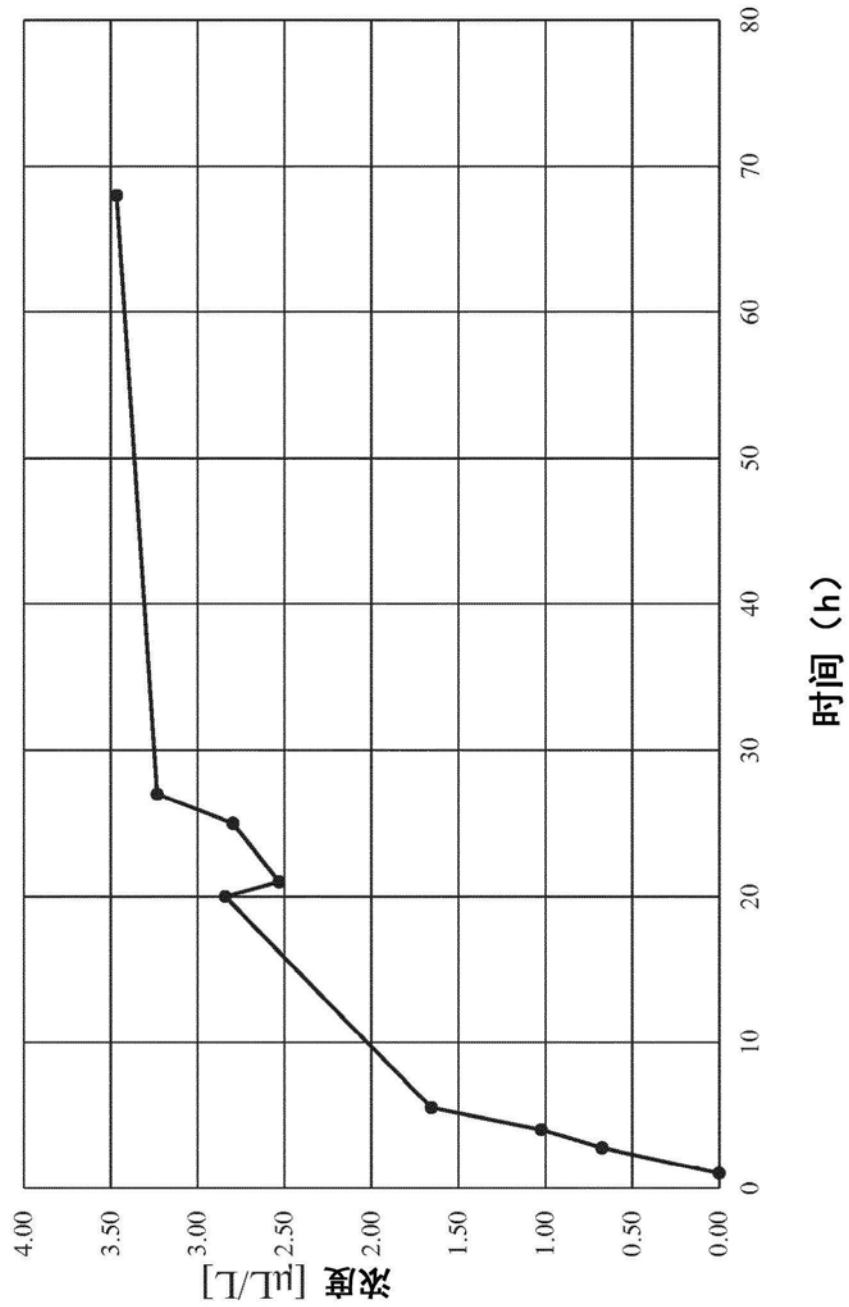


图23

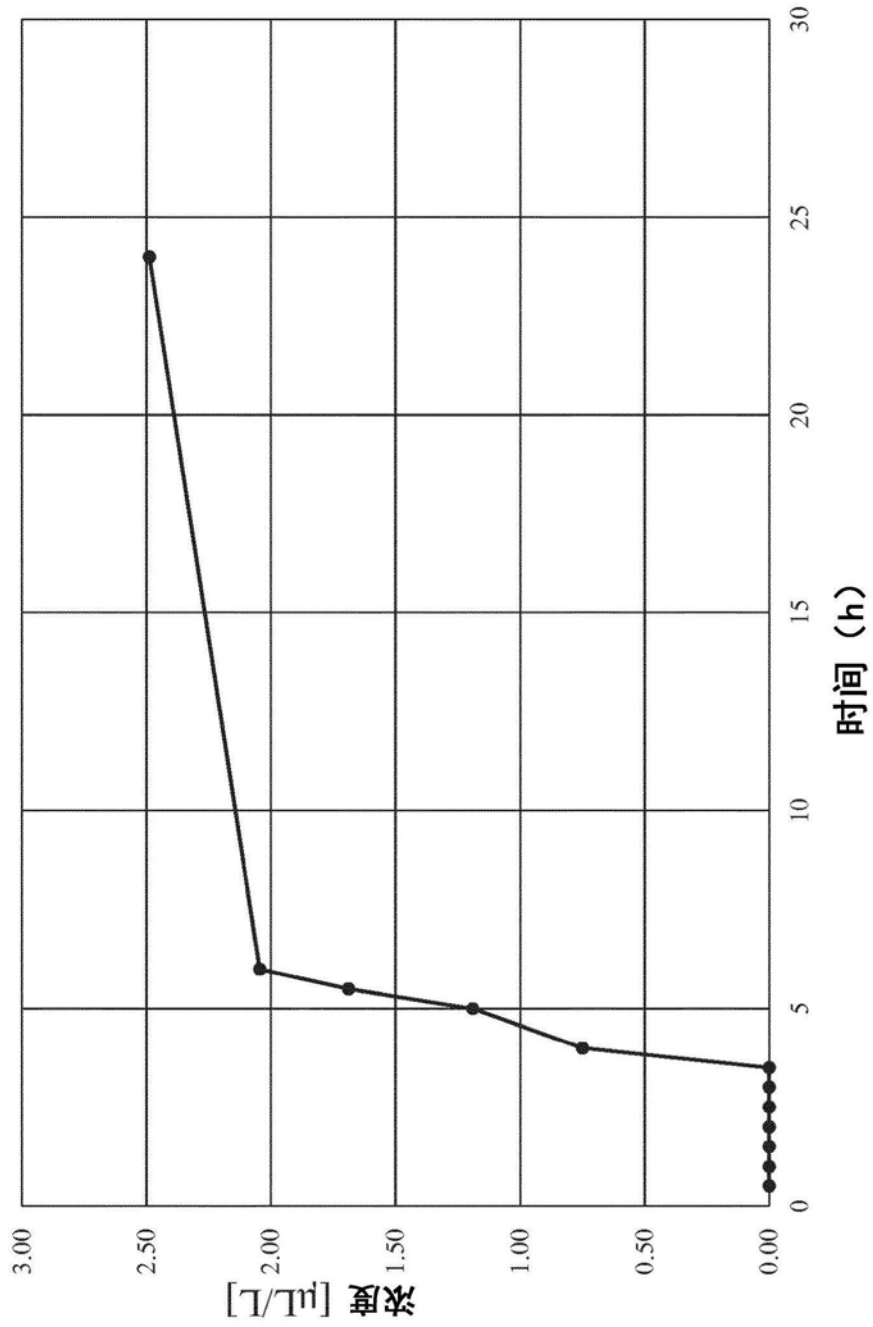


图24

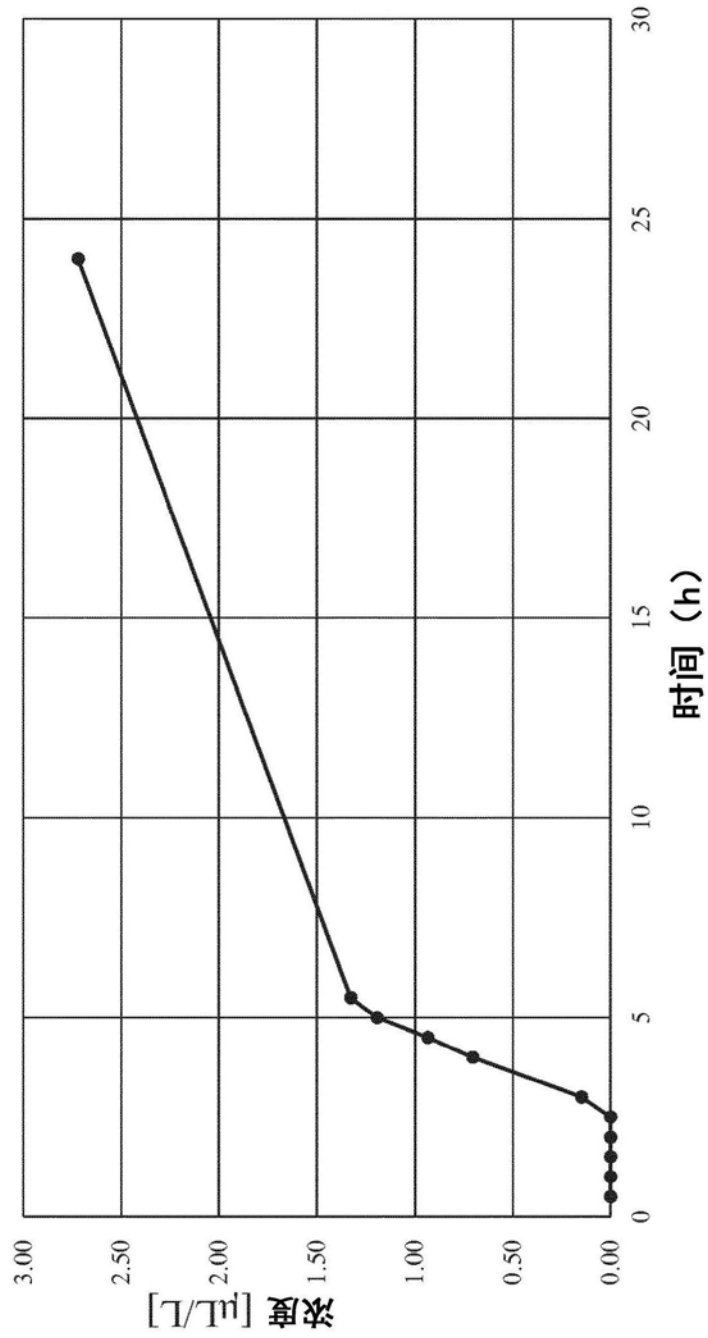


图25

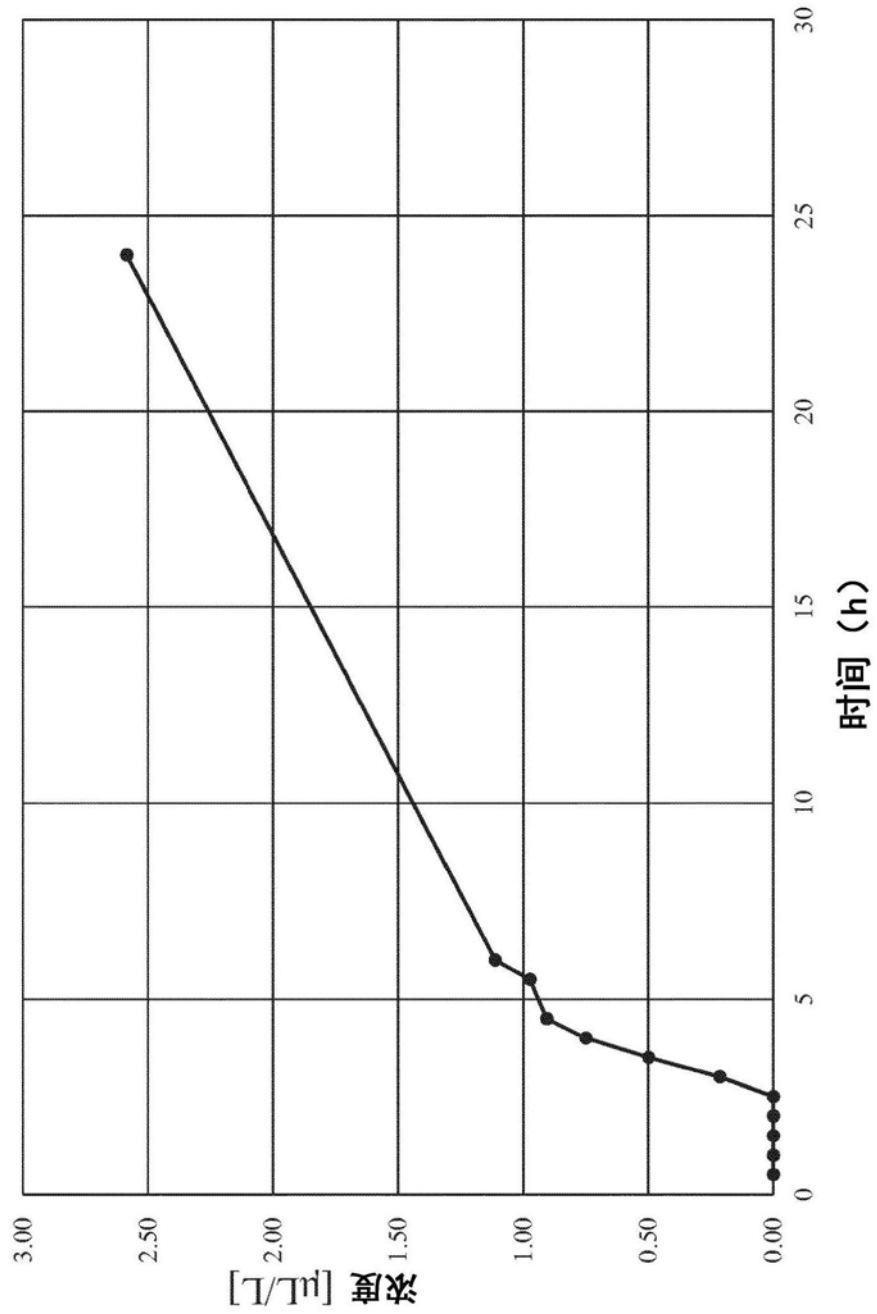


图26

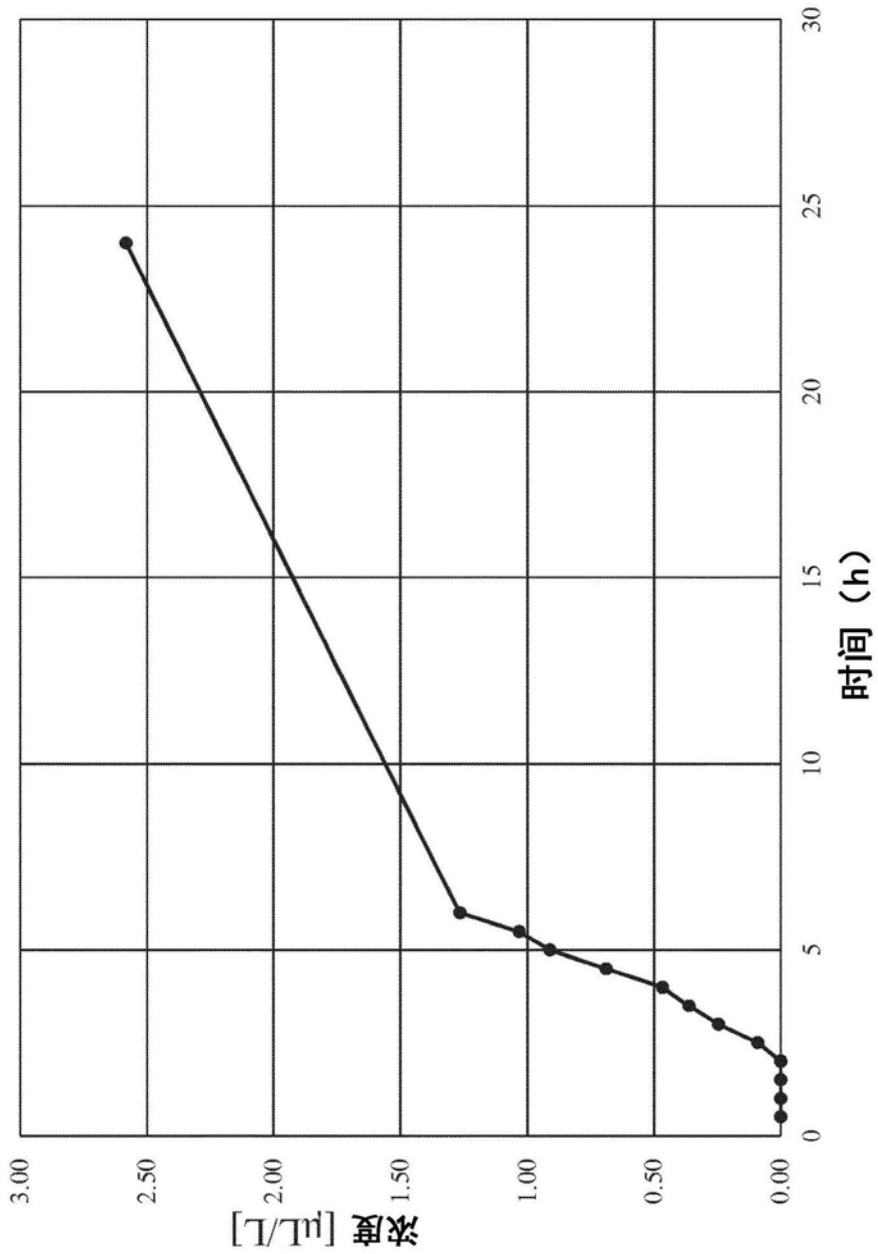


图27

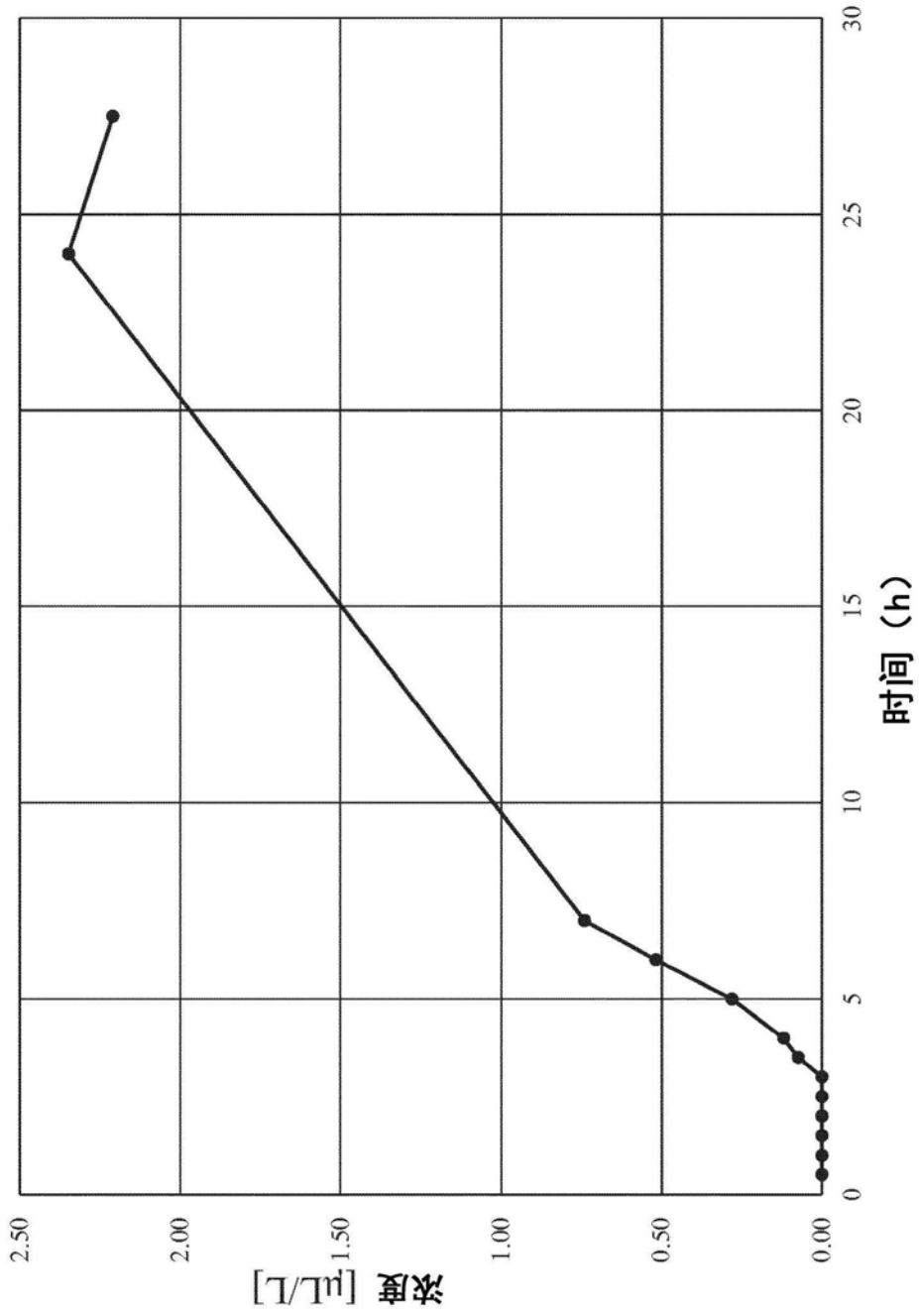


图28

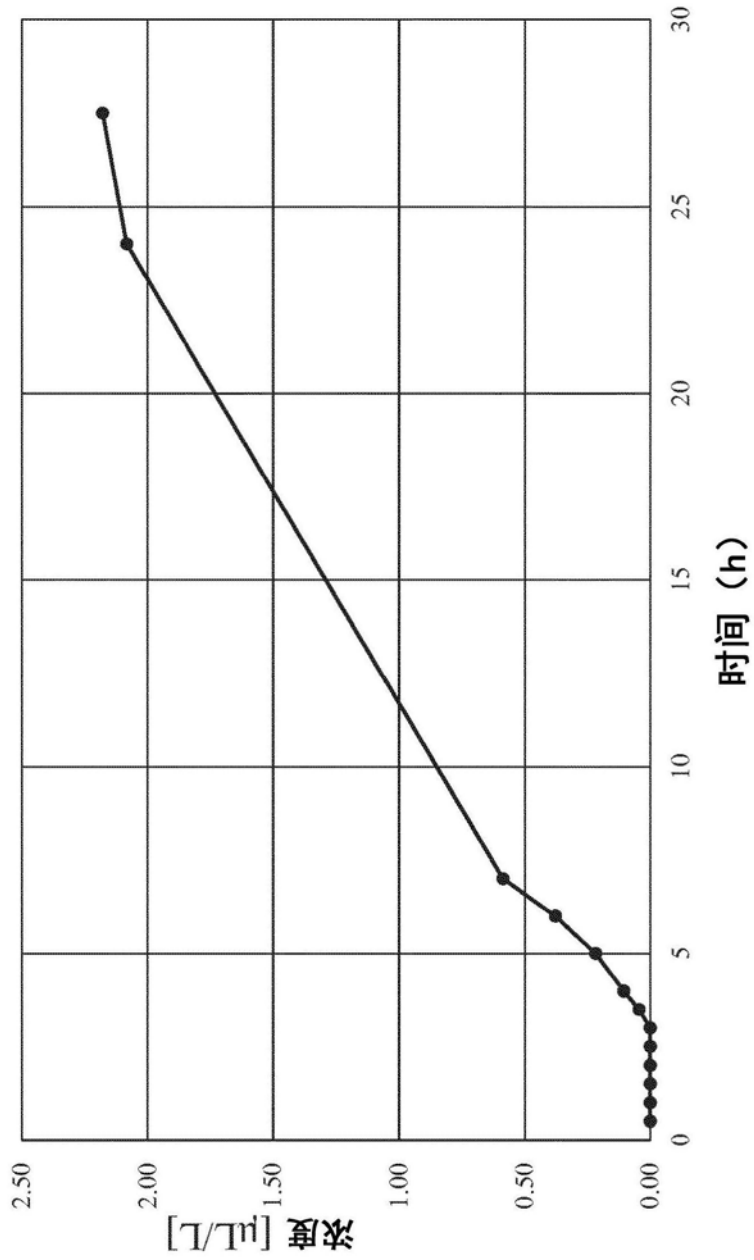


图29

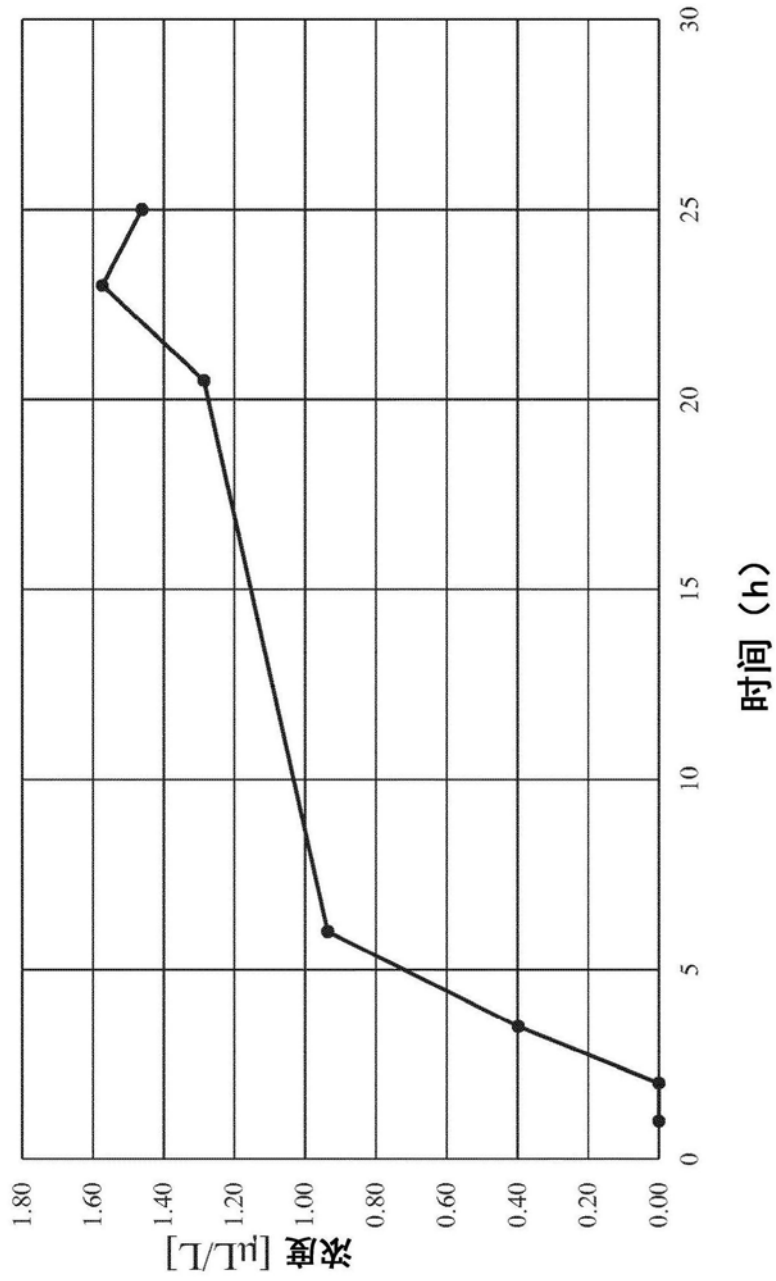


图30

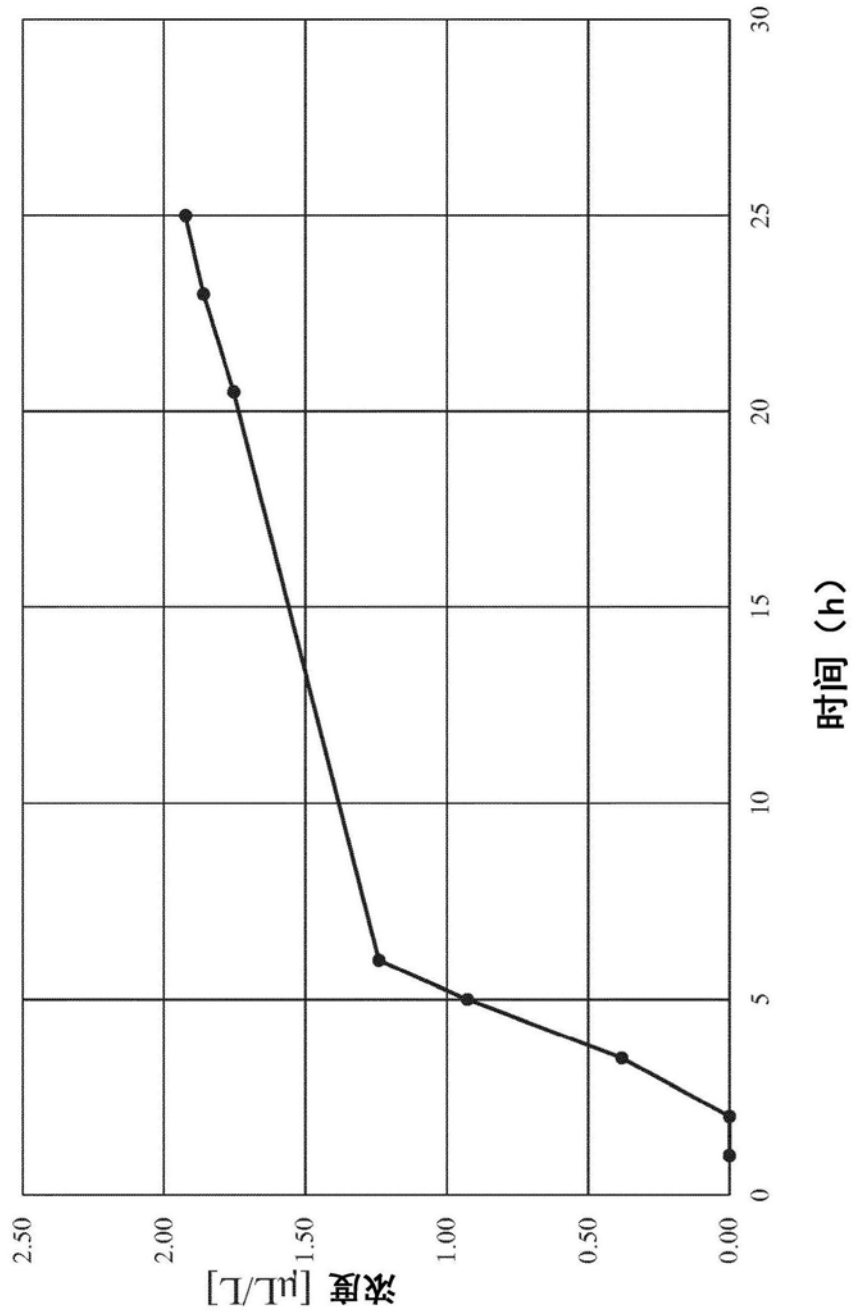


图31

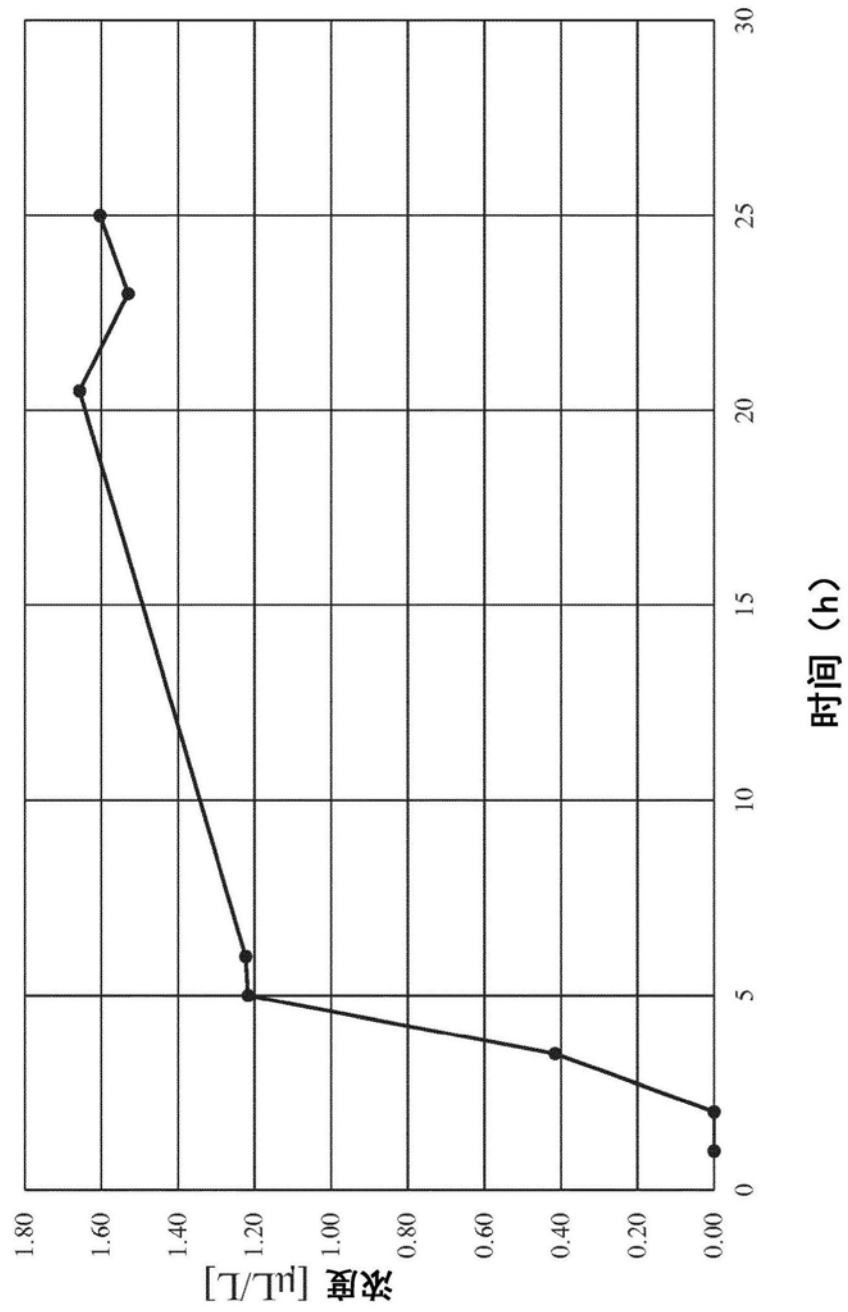


图32

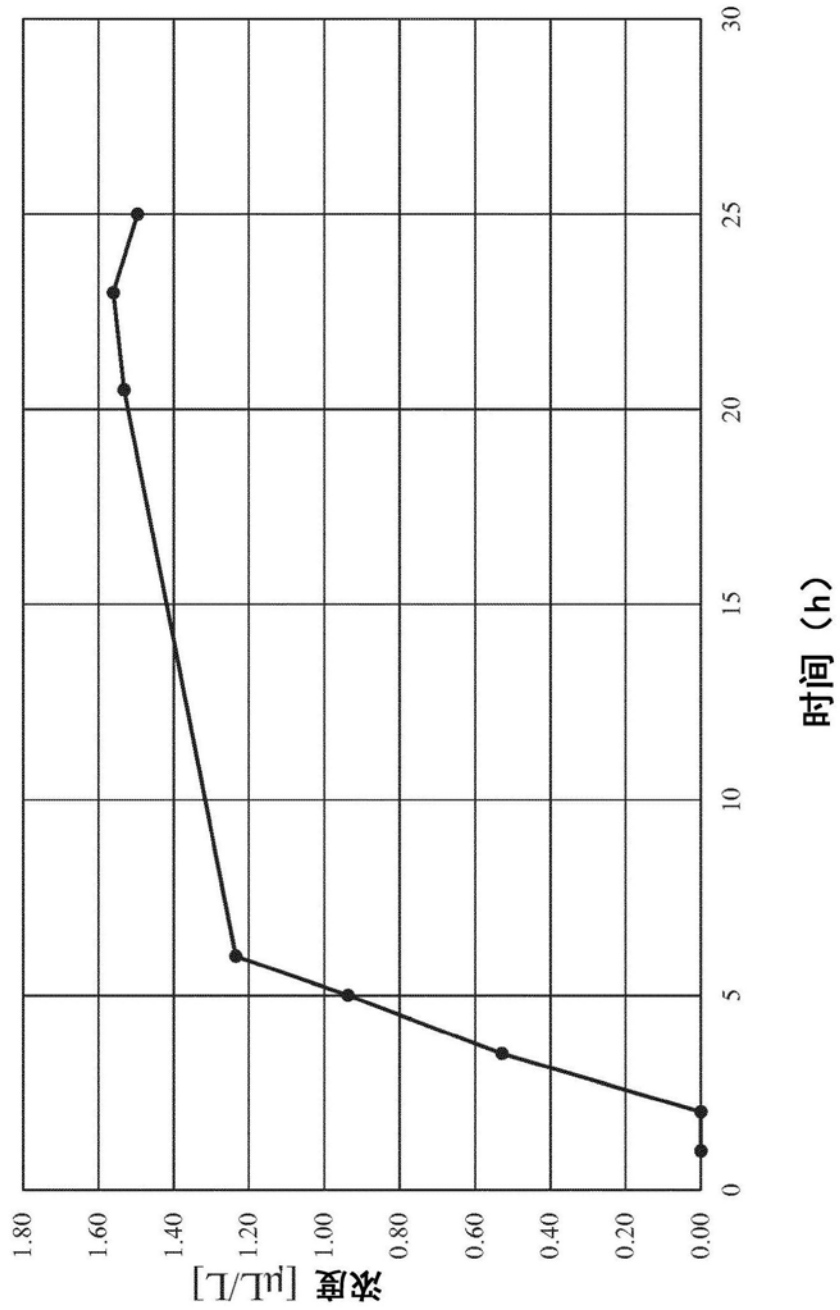


图33

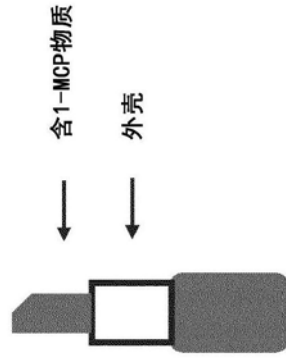


图34

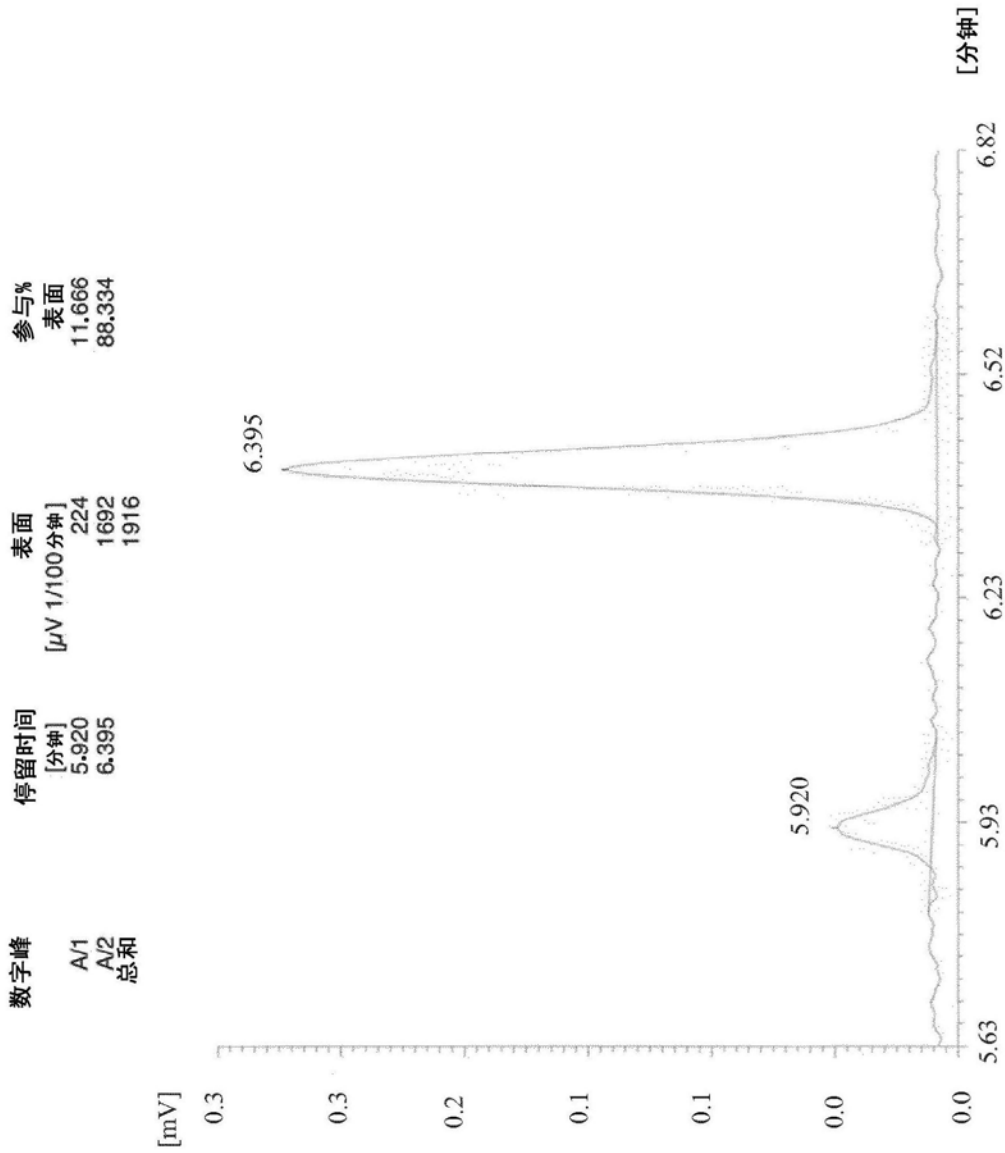


图35

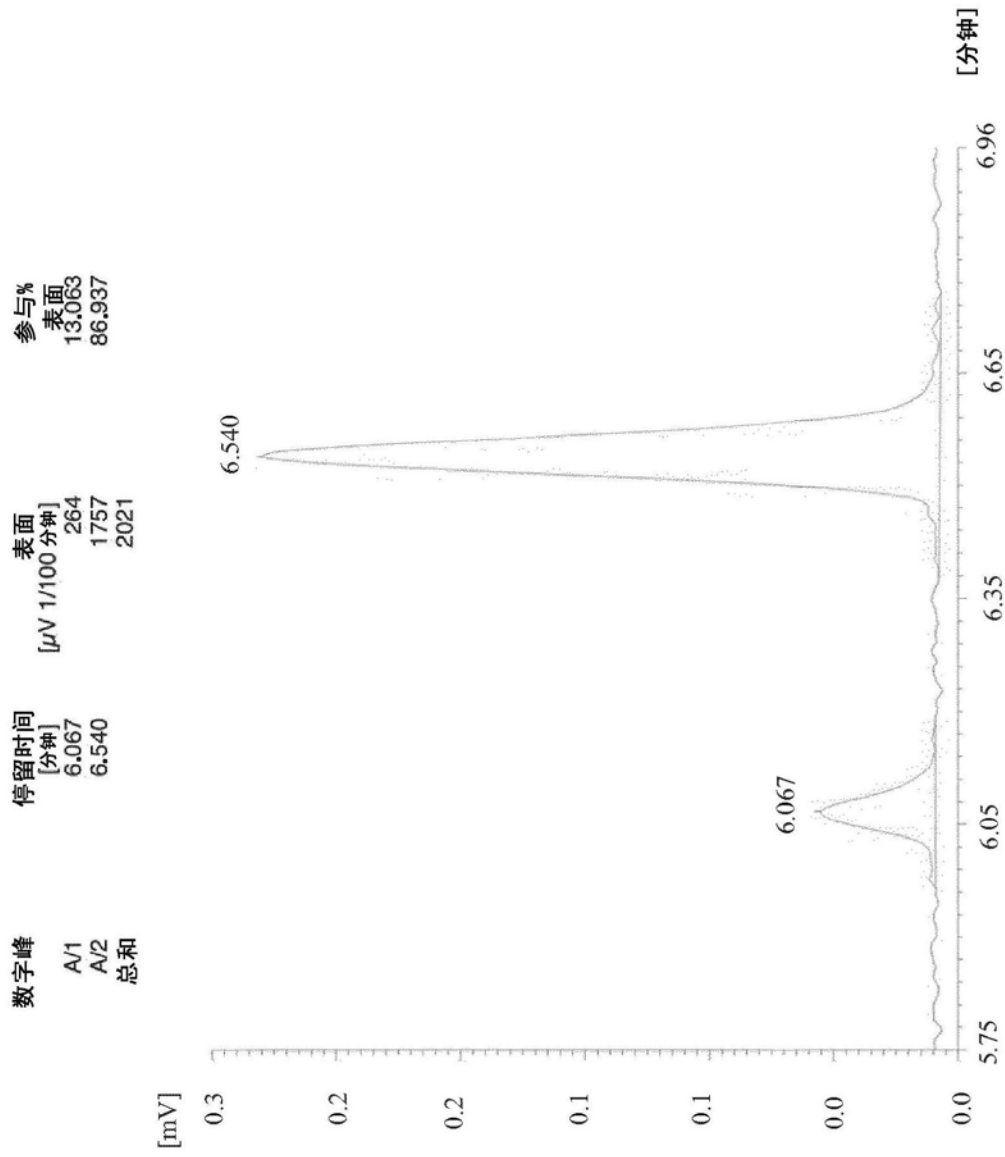


图36

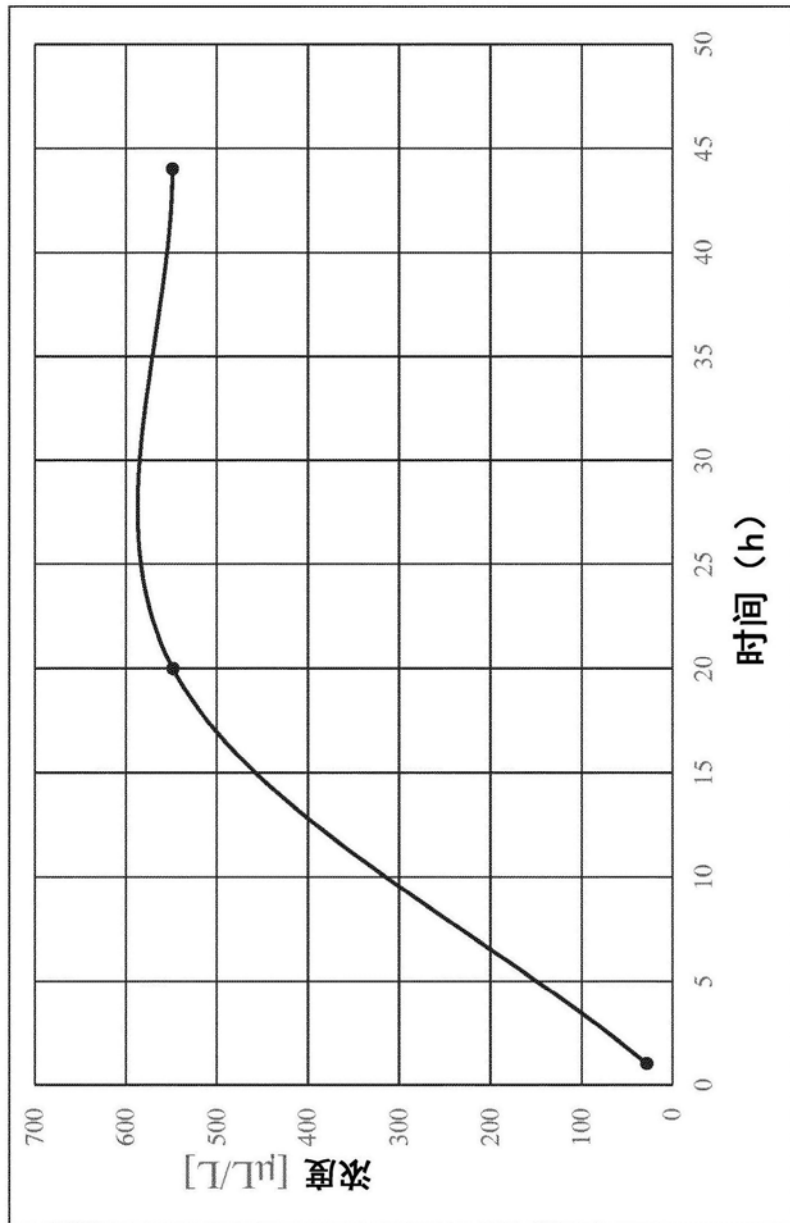


图37

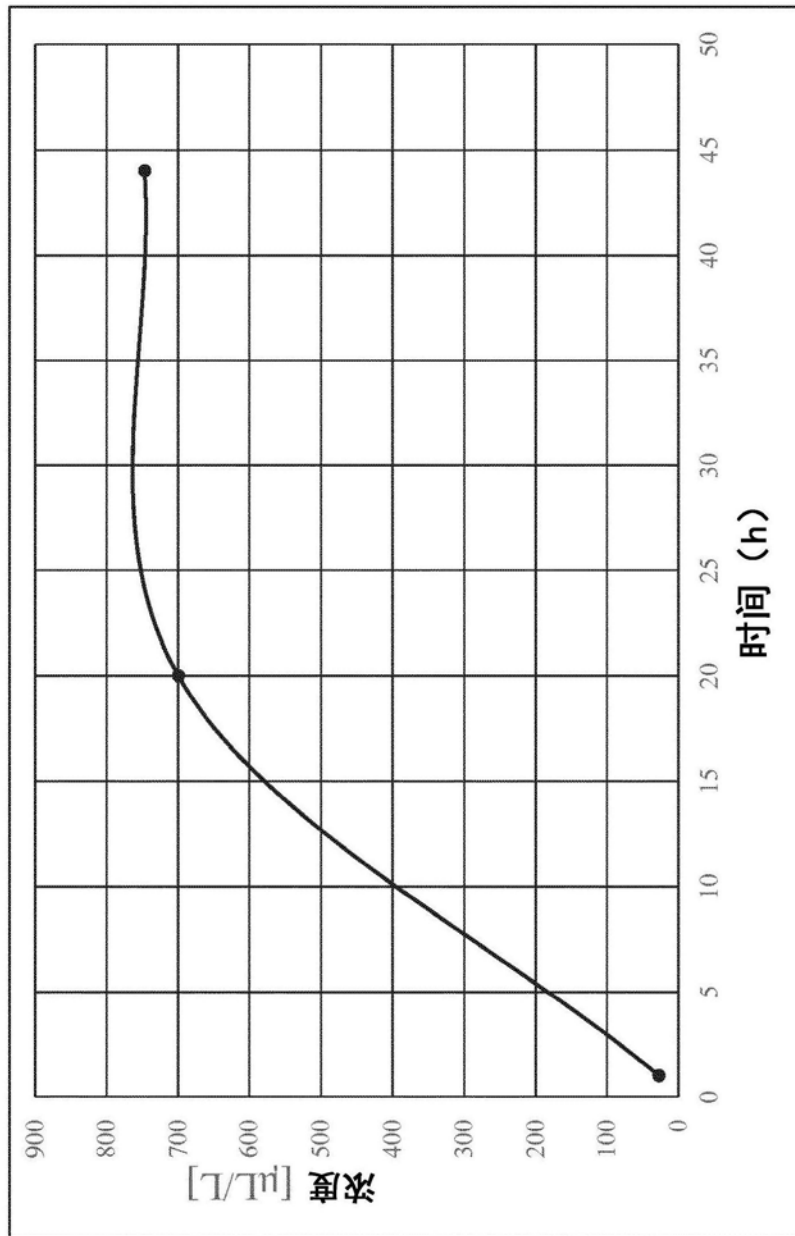


图38

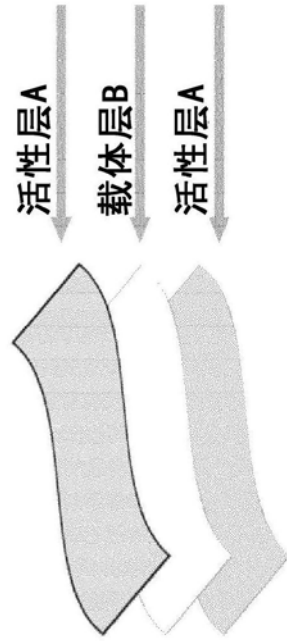


图39

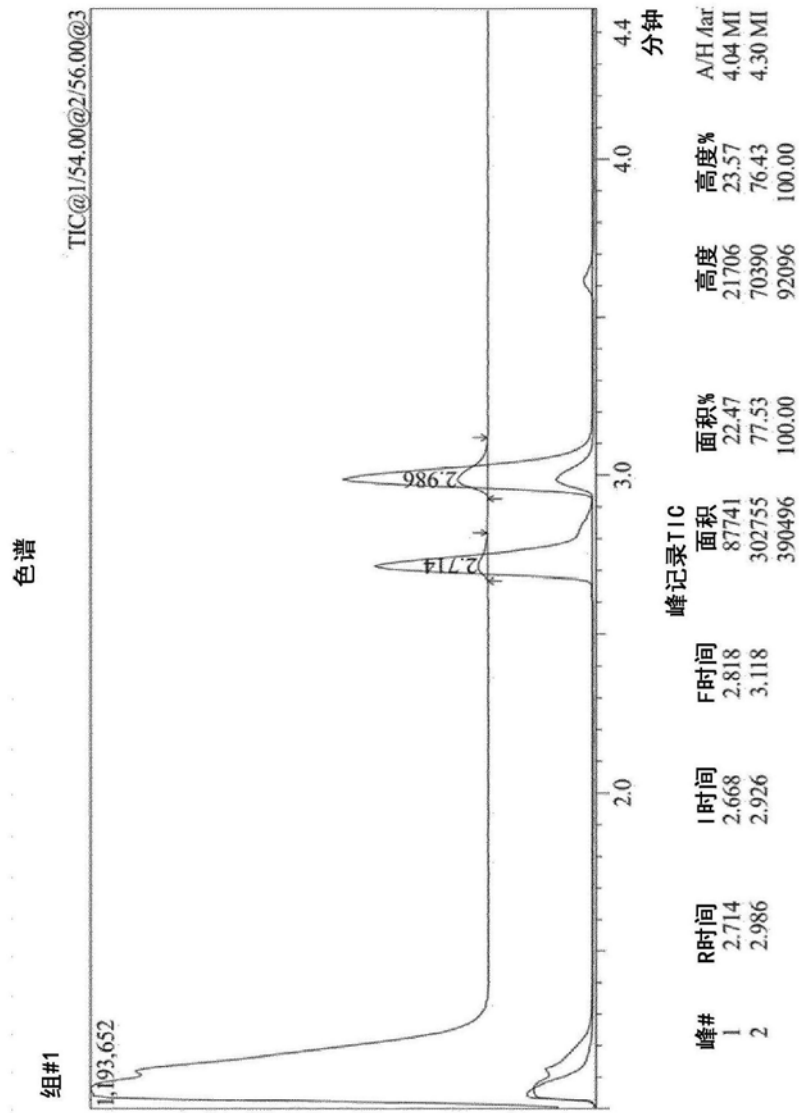


图40

线#1: R. 时间: 2.716 (扫描#859)
质量峰: 43
源模式: 平均值2.710-2.722 (856-862) 基础峰39 (6494)
BG模式: 来自峰组1的计算, 事件1 Q3扫描

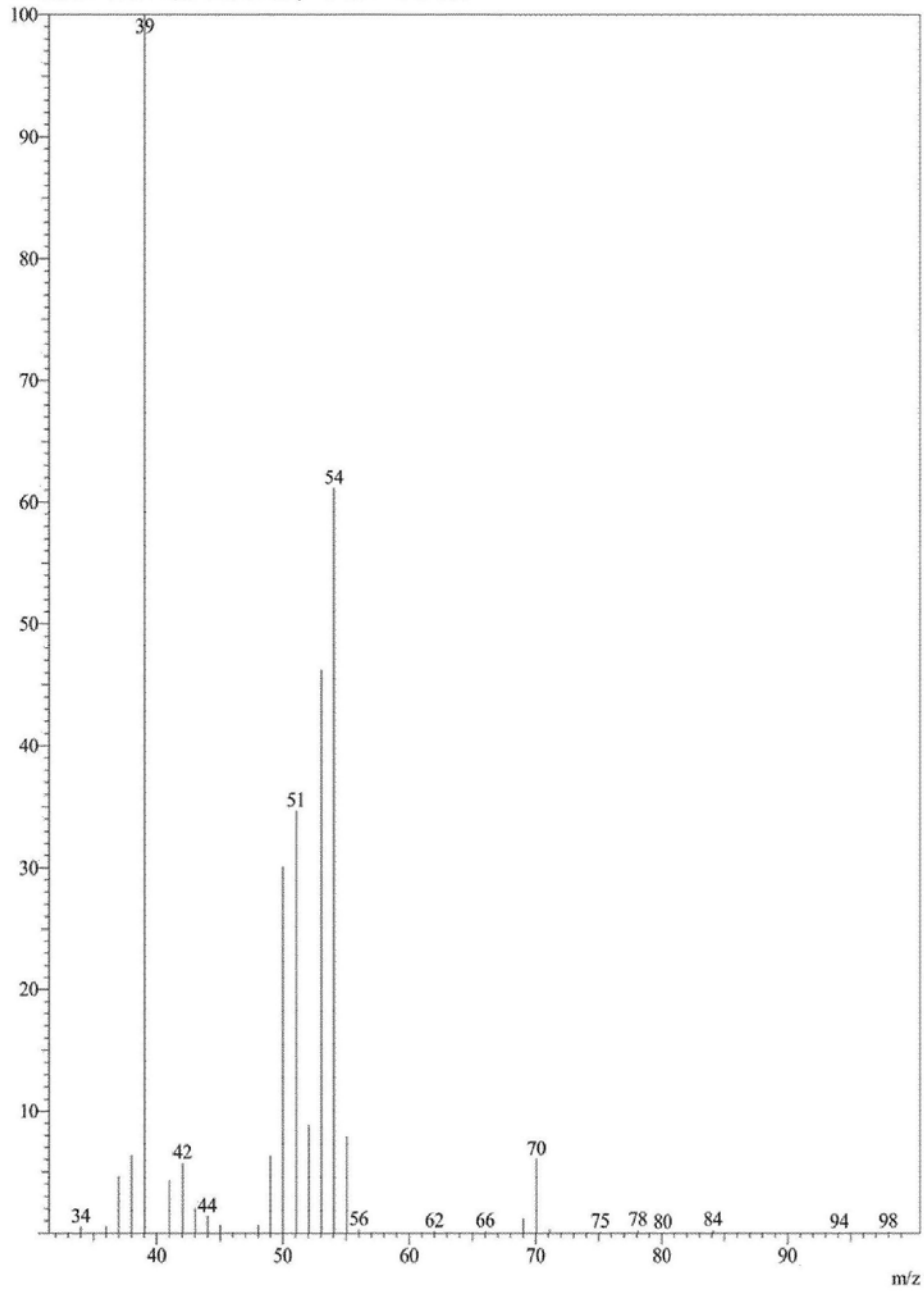


图41

线#2: R. 时间: 2.986 (扫描#994)
质量峰: 40
源模式: 平均值2.980-2.992 (991-997) 基础峰41 (20634)
BG模式: 来自峰组1的计算, 事件1 Q3扫描

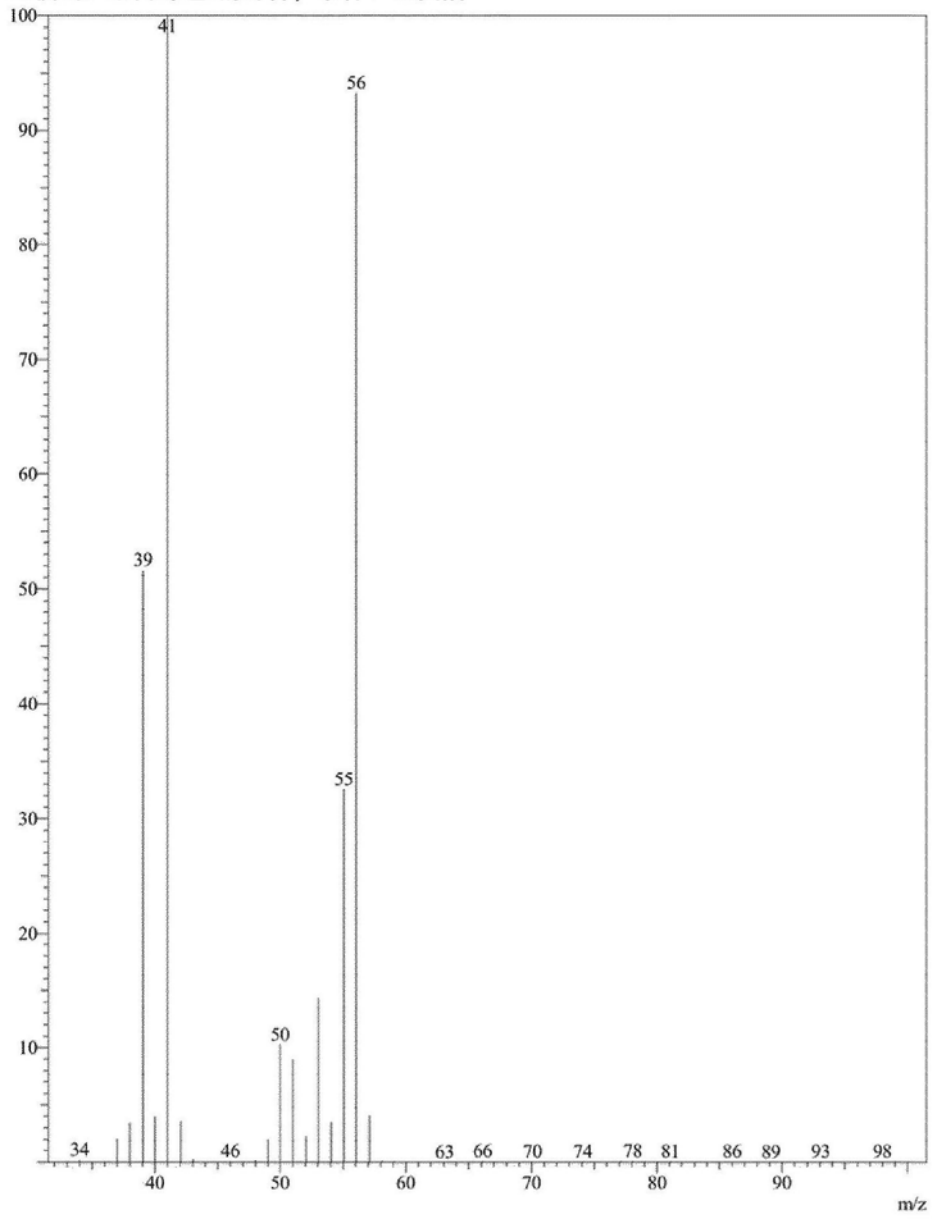


图42