(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104650390 B
(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201410838314.9
(22)申请日 2011.12.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104650390 A
(43)申请公布日 2015.05.27
(30)优先权数据
61/468,041 2011.03.27 US
(62)分案原申请数据
201110431674.3 2011.12.20
(73)专利权人 塞尔瑞星技术有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 W·E·伍德 W·J·库德克
J·S·柯特
(74)专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266
代理人 祝莲君 雷芳
(51)Int.Cl.
C08L 5/16(2006.01)
C08L 33/00(2006.01)
审查员 薛发珍

权利要求书1页 说明书36页 附图5页

(54)发明名称

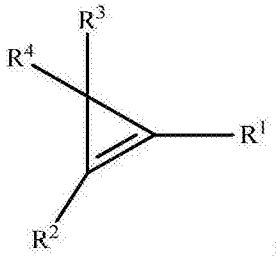
环糊精组合物、物品以及方法

(57)摘要

本发明披露了包括一种或多种可辐射聚合的单体以及一种环糊精包合络合物的环糊精组合物，该环糊精包合络合物包括一种环糊精化合物以及一种对于农产品中的乙烯产生的烯属抑制剂，将这些环糊精组合物涂覆到包装材料上并且固化。具有这些固化的环糊精组合物的经处理的容器以及经处理的包装插入物在呼吸性植物材料的包装中是有用的。

CN 104650390 B

1.一种环糊精组合物，包括一种或多种可辐射聚合的单体以及一种环糊精包合络合物，该环糊精包合络合物包括一种环糊精化合物以及一种对于农产品中的乙烯产生的烯属抑制剂，该烯属抑制剂包括一种具有以下结构的化合物



，

其中每个R^1、R^2独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，并且R^3和R^4独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，其条件是R^1或R^2中至少一个是甲基。

2.如权利要求1所述的组合物，其中该一种或多种可辐射聚合的单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、一种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、或它们的混合物。

3.如权利要求1所述的组合物，其中该组合物进一步包括一种光敏引发剂。

4.如权利要求1所述的组合物，其中该组合物进一步包括一种或多种预聚合物。

5.如权利要求1所述的组合物，其中该烯属抑制剂包括1-甲基环丙烯。

6.如权利要求5所述的组合物，其中该环糊精化合物包括α-环糊精。

7.如权利要求1所述的组合物，其中该组合物包括基于该组合物的重量为0.01wt％至10wt％的该环糊精包合络合物。

环糊精组合物、物品以及方法

[0001] 本申请是2011年12月20日提交的申请号为201110431674.3、发明名称为“环糊精组合物、物品以及方法”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 本申请是在一家美国公司CELLRESIN TECHNOLOGIES,LLC(作为除美国外所有指定国家的申请人)、以及发明人美国公民Willard E.Wood、美国公民William J.Kuduk、和美国公民Joseph S.Keute(作为仅对美国的指定的申请人)的名下而提交的,并且要求于2011年3月27日提交的美国专利申请序列号61/468,041的优先权。

[0003] 背景

[0004] 农产品或农产品材料(包括整株植物及其部分,包括水果、蔬菜、块茎、球茎、切花和其他活性呼吸植物或植物材料)的保质期典型地是至少部分地由该呼吸性材料所产生的乙烯激素的量决定的。乙烯是一种已知的植物熟化或成熟激素。在植物材料内以及周围的任何实质性的乙烯浓度下,植物的成熟取决于浓度而被引发、维持或加速。将乙烯敏感的以及乙烯不敏感的园艺商品(农产品和观赏物)按照在乙烯生产方式以及对外加乙烯的响应性的基础上是跃变型或非跃变型而进行分类。跃变型作物通过在早期诱导呼吸作用的增加而响应于乙烯并且以依赖于浓度方式加速熟化。非跃变型作物无乙烯和呼吸作用的突变即熟化。然而,某些非跃变型作物对外来乙烯是敏感的,这可以显著减小收获后的保质期。非跃变型农产品隐藏了几种活性的乙烯受体。因此,非跃变型农产品暴露于外来乙烯中可以触发生理学的异常,从而缩短保质期和品质。参见Burg等人的Plant Physiol.(1967)42144-152,并且概括地参见Fritz等人的美国专利号3,879,188。已进行了许多尝试来从围绕农产品的环境包装气氛中去除乙烯亦或从储存环境中去除乙烯从而力图提高保质期。所理解的是减小的乙烯浓度是通过植物内特定的乙烯受体的刺激物的减少而实现的。许多除乙烯外的化合物与这种受体相互作用:一些模拟了乙烯的这种作用;其他阻止了乙烯结合并且由此抵消了它的作用。

[0005] 用作对抗物或抑制剂的许多化合物通过结合到乙烯结合位点上而阻挡了乙烯的作用。这些化合物可以用来抵消乙烯的作用。不幸的是,它们通常在几个小时的时段内从结合位点扩散开,从而导致抑制作用的更长期的减小。参见E.Sisler以及C.Wood,Plant Growth Reg.7,181-191(1988)。因此,与此类化合物有关的一个问题是如果效果要持续多于几个小时则暴露必须是连续的。已显示出环戊二烯是对于乙烯结合的一种有效阻断剂。参见E.Sisler等人Plant Growth Reg.9,157-164(1990)。用双环戊二烯及其衍生物来对抗植物中的乙烯响应的方法在授予Sisler等人的美国专利号5,100,462中披露。授予Sisler等人的美国专利号5,518,988描述了使用具有C_{1-4}烷基的环丙烯来阻断乙烯的作用。

[0006] 对于受体位点或农产品中的乙烯产生的一种适当的烯属的对抗物或抑制剂是1-甲基环戊烯,其衍生物和类似物已经作为对来自呼吸性植物或农产品材料的乙烯产生的一种对抗物或抑制剂进行了尝试。已显示1-甲基-环丙烯(1-MCP)、1-丁烯和其他烯烃对于抑制乙烯产生并因此延长保质期具有至少某种可测的活性。已经对于生产并且释放1-MCP来抑制乙烯释放并因此减慢成熟并维持植物材料的品质的方法进行了多个提议。目前,1-MCP是通过1-MCP从一种水分活化的粉末或含络合的1-MCP的药粉包中释放而被分配的。在这些

技术中，1-MCP从一个点源释放，这在储存室中造成了浓度梯度，因此导致了成熟抑制作用的变化，其中某些农产品具有延长的寿命而其他暴露于较小浓度的1-MCP中的农产品趋向于具有更小的乙烯抑制作用并且具有减小的保质期。

[0007] 尽管做出了这些努力，但在本领域仍然实质性地需要改进的对植物成熟以及降解的防止。具体地，来自世界城市化、制造和人口增长的压力使得必须发展新技术来提高用于将食物传送给日益增长的全球人口所消耗的自然资源的效率和产率。例如在美国，估计新鲜农产品中8％与16％之间的利润损失是由于腐坏和缩水，这估计在全系统内为80亿英镑至280亿英镑。这种损失转变为显著的被浪费的资源，例如杀虫剂、肥料、以及除草剂的使用；土地和水的使用；交通运输，包括油和天然气的使用；以及与农产品储存相关的资源。这些以及其他资源的损失是由于生产和运送中的低效率，使得水果和蔬菜在这些紧要的农产品可以到达消费者手中之前显著地腐坏。联合国亚太农业工程与机械中心对于将绿色技术应用于可持续农业发展的可行性研究中陈述了：

[0008] “技术是将可持续性与增强的生产力相连接的纽带，通过认真地规划土壤、水、植物、和动物这些资源的保护与开发来有效维持自然资源的生产力。”

[0009] (联合国亚太农业工程与机械中心对于将绿色技术应用于可持续农业发展的可行性研究，http://www.unapcaem.org/publication/GreenTech.pdf，在第20页)。随着世界人口增长和可耕种土地量的萎缩，气候变化正在提升农业技术的厉害关系。更多张嘴要喂养、加上更少的可耕种土地以及变化的降雨模式，意味着日益需要使得农民用更少来制造更多的技术。欧盟委员会最近宣布了一项行动来优化食品包装而不损害安全性以便减少食品浪费(Harrington,R.,“Packaging placed centre stage in European food waste strategy,”http://www.foodqualitynews.com/Public-Concerns/Packaging-placed-centre-stage-in-European-food-waste-strategy)。这项行动是针对最近的发现：每年每人浪费了179kg的食物。这个计划着重于对创新的需要，如“活性包装”或“智能包装”，作为解决方案的一个方面。

[0010] 因此，解决水果和蔬菜腐化问题的技术作为一种通过增大可耕种土地的有效效率而减少食物及其相关联的资源的浪费的“绿色”技术是至关重要的。

[0011] 发明的简要说明

[0012] 本发明涉及包含一种环糊精组合物的一种包装材料。该环糊精组合物包含一个有效量值并且一个受控的释放量值的一种对于农产品中的乙烯产生的烯属抑制剂。该包装材料在其一个表面的至少一部分上涂覆有该环糊精组合物。在涂覆之后，使该环糊精组合物经受电磁辐射，如紫外(UV)辐射、或电子束(e-束)辐射。该环糊精组合物在暴露于该辐射中时发生反应，使得该组合物变为结合在包装材料上，或者发生聚合而在包装材料的表面上形成一个聚合物层或涂层，或是聚合反应与结合的组合。接着使用该被涂覆的并且被照射的包装材料来形成容器、包装、或包装部件或插入物，它们产生了抑制乙烯的均匀量值的该烯属抑制剂，使得储存在容器内的活的农产品具有恒定的品质以及延长的使用寿命。延长新鲜农产品的寿命可以导致食品浪费的显著减少。在某些情况下，包装材料被形成为容器、包装、或包装部件，并且接着该容器、包装、或包装部件被涂覆有该环糊精组合物并且被照射。这些照射过的环糊精组合物在包装材料或容器的至少一部分上形成了一个涂层或层。该涂层或层包含该环糊精包合络合物以及在环糊精中央孔中的烯属抑制剂化合物，由此作

为该烯属抑制剂的一种有效来源。

[0013] 本发明考虑了一种经处理的物品，该物品是具有布置在其上的经照射的环糊精组合物的一种经处理的包装材料或容器。该环糊精组合物包含一种包合络合物。在该包合络合物内，环糊精分子包含有效量值的该对于农产品中的乙烯产生的烯属抑制剂。该经处理的包装材料或容器涂覆有该环糊精组合物并且该经涂覆的包装材料或容器被照射而形成一种经处理的包装材料或容器。接着将经处理的包装材料形成为一种柔性的、刚性的、或半刚性的容器。该经处理的容器将烯属抑制剂释放到一个包装结构内的封闭体积之中，使得其中包含的活的植物材料具有延长的或更长的使用寿命。

[0014] 本发明考虑了一种环糊精组合物，该环糊精组合物包括一种或多种可辐射聚合的单体以及一种含环糊精和烯属抑制剂的环糊精包合络合物。本发明还考虑了如下一种环糊精组合物，该环糊精组合物包括一种被取代的环糊精化合物，其中该被取代的环糊精化合物对于电磁照射是反应性的，并且其中该被取代的环糊精化合物的某个部分包括一种包合络合物。本发明还考虑了一种环糊精组合物的辐射固化涂层，使得一种环糊精化合物或被取代的环糊精结合到一个聚合物链或骨架上，其中被结合的环糊精化合物的某个部分包括一种包合络合物。本发明还考虑了一种环糊精组合物的辐射固化涂层，其中环糊精和/或环糊精包合络合物不是该辐射聚合的聚合物的一部分，而是截留在或缠绕在该聚合的涂层内。本发明还考虑了一种包装材料，该包装材料在其一个主表面的至少一部分上具有表面官能化，其中该表面官能化包括一种辐射固化的环糊精组合物。

[0015] 本发明还考虑了一种方法，该方法是形成一种烯属抑制剂与环糊精的包合络合物从而形成环糊精组合物、接着将该环糊精组合物涂覆到一种包装材料或容器的一个主表面的至少一部分上、并且照射该包装材料或容器的至少该经涂覆的部分以形成一个经处理的片材或薄膜。

[0016] 本发明还考虑了可以采用如下一种方法来制造该经处理的包装材料或容器，其中在具有减小的含水量的条件下形成该经处理的包装材料或容器。

[0017] 本发明还考虑了该经处理的包装材料或容器用于包装呼吸性农产品材料的用途。将该农产品材料封闭在该包装材料或容器内并且使该经处理的包装材料或容器的经处理的部分与适当的且活性的量值的水相接触，使得该环糊精以足以抑制农产品熟化或成熟的浓度来释放该烯属抑制剂。通过暴露于受控水平的湿度下也从该经处理的包装材料或容器中释放出烯属抑制剂。在分配和储存过程中，当所包装的农产品材料的储存温度是低的(例如在约0℃与约14℃之间)，在该农产品周围的封闭体积内的湿度将高(例如，在约70％至约100％的相对湿度之间)，这是由于来自农产品呼吸作用到封闭的包装体积中的正常水分损失。在许多情况下，水蒸气的量超过了对应于100％相对湿度的量值，并且液态水在包装内部冷凝。包装的封闭体积内的农产品所释放的水蒸气和/或液态水足以释放该烯属抑制剂。替代地，通过在密封该包装或容器之前添加水来调节该包装材料或容器的内部湿度以释放该烯属抑制剂。可以通过在进行包装的过程中靠增湿器向空气中添加水分(水雾、喷雾或蒸汽)而控制相对湿度。

[0018] 本发明进一步考虑了一种用于农产品的容器或包装，它由常规的包装材料制成并且包含一种包装插入物，该包装插入物包括本发明的经处理的片材或薄膜的一个区段，该区段可以通过增大或添加受控水平的湿度而释放该烯属抑制剂。

附图说明

[0019] 图1为1-丁烯顶部空间浓度—时间图。

[0020] 图2为1-MCP顶部空间浓度与涂层组合物的关系图。

[0021] 图3为1-MCP顶部空间浓度与时间、涂覆表面积的关系图。

[0022] 图4为1-MCP顶部空间浓度与时间、涂层组合物的关系图。

[0023] 图5为1-MCP顶部空间浓度—时间图。

[0024] 详细说明

[0025] 1.定义

[0026] 如在此使用的，术语“环糊精组合物”是指一种包含环糊精包合络合物的组合物，该组合物(1)能够涂覆一个片材、薄膜、或容器并且与UV或电子束辐射进行反应而形成一个经处理的片材、薄膜、或容器；或(2)被涂覆在一个片材、薄膜、或容器上；或者(3)是一个片材、薄膜、或容器的主表面的至少一个部分上的一个聚合的层；或者(4)被共价地结合在一个片材、薄膜、或容器的主表面的至少一个部分上；或者(5)是(3)与(4)的组合。

[0027] 如在此使用的，术语“固化(的)”或“辐射固化(的)”是指将一种环糊精组合物暴露于电磁辐射或电子束辐射中，其条件为致使该组合物经历一个反应，该反应是例如聚合、结合或接枝到聚合物或表面上、交联或其组合形式。电磁辐射包括但不限于紫外(UV)辐射、微波辐射、以及伽马辐射。“可辐射聚合的”或“可辐射固化的”单体以及交联剂是由于与电磁辐射或电子束辐射的相互作用而被聚合或交联的化合物。在某些实施方案中，可辐射聚合的单体以及交联剂也是通过热手段可聚合的。

[0028] 如在此使用的，术语“环糊精”或“环糊精化合物”是指具有至少五个通过α(1-4)键而连接的吡喃葡糖单元的环状麦芽低聚糖。有用的环糊精的实例包括α-、β-、或γ-环糊精，其中α-环糊精具有六个葡萄糖残基；β-环糊精具有七个葡萄糖残基；而γ-环糊精具有八个葡萄糖残基。环糊精分子的特征为一种刚性的、截短圆锥形的分子结构，该结构具有特定体积的一个空心的内部、或孔。“环糊精”还可以包括如下面定义的环糊精衍生物、或一种或多种环糊精的共混物。下表列举了α-、β-、以及γ-环糊精的特性。

[0029] 环糊精的典型特性

CD特性	α-CD	β-CD	γ-CD
聚合度(n=)	6	7	8
分子大小(Å)			
内径	5.7	7.8	9.5
外径	13.7	15.3	16.9
高度	7.0	7.0	7.0
比旋光 $[\alpha]^{25}_{D}$	+150.5	+162.5	+177.4
碘络合物的颜色	蓝色	黄色	棕黄色
在去离子水中的溶解度(g/100 mL) 25° C.	14.50	1.85	23.20

[0030] 如在此使用的，术语“环糊精包合络合物”是指一种烯属抑制剂化合物与一种环糊精的组合，其中该烯属抑制剂化合物基本上被置于该环糊精环的孔内。该络合的烯属抑制剂化合物必须满足至少部分地适应到环糊精内部空腔或孔中的这个尺寸指标，以形成一种包合络合物。这些环糊精包合络合物包括对于包合络合物的形成和存在而言固有的某一量值的“未络合的”环糊精，这是因为(1)在多个实施方案中，该包合络合物的合成并没有导致100％的形成包合络合物；并且(2)在多个实施方案中，该包合络合物与未络合的环糊精/未络合的烯属抑制剂处于平衡中。环糊精与烯属抑制剂的每种组合都具有一种与该环糊精包合络合物相关联的特征性平衡。

[0031] 如在此使用的，术语“环糊精衍生物”或“官能化的环糊精”是指具有一个结合到这些环糊精葡萄糖部分(moiety)的羟基上的官能团的一种环糊精。一个实例是使得环糊精衍生物可溶于一种可辐射聚合的单体中的一个基团。在例如美国专利号6,709,746中描述了某些环糊精衍生物。

[0032] 如在此使用的，术语“烯属抑制剂”、“烯属抑制剂化合物”或“对于乙烯产生的烯属抑制剂”是指表示包含至少一个烯属双键、具有从约3至约20个碳原子并且可以是具有至少最小的乙烯对抗物或抑制活性的脂肪族或环状的一种烯属化合物。

[0033] 如在此使用的，术语“包装材料”是指在其中包含了农产品的、或者暴露于农产品袋子或容器内的封闭体积中的任何包装部件。包装材料包括例如可以制成用于封闭农产品的包装的片材或薄膜、或被制成用于封闭农产品的任何包装、或在包装上或内部使用的任何材料。包装材料包括例如热塑性包装薄膜和箔片，以及由此形成的包裹物或袋子；涂覆的或未涂覆的纸片和片材以及袋子或纸盒；热成型的扁篮；直接施加在农产品或容器上的蜡或薄膜涂层；多层包装构造、印刷的涂层、压花的标记、置于包装上或之中或农产品上的标签、用来关闭或密封包装或将标签和类似物粘到其上的粘合剂；直接印刷在农产品上、直接印刷在包装上、或印刷在标签(接着被粘到包装上)的墨迹；以及类似物。在多个实施方案中，在包装中采用的一种或多种包装材料包括本发明的一种环糊精组合物。

[0034] 如在此使用的，术语“经处理的包装材料”是指在其主表面的至少一部分上布置有一种环糊精组合物并且其中该环糊精组合物已被进一步固化的一种包装材料或容器。

[0035] 如在此使用的，术语“经处理的包装插入物”是指被插入一个农产品包装或插入某些其他限定了封闭体积的容器之中的一件或一段经处理的包装材料。

[0036] 如在此使用的，术语“经处理的叠层材料”或“经处理的叠层的包装材料”是指被结合并且被置于第一包装材料的一个表面与第二包装材料的一个表面之间的一种环糊精组合物或固化的环糊精组合物，其中该第一和第二包装材料是相同或不同的。总体上，经处理的包装材料包括经处理的叠层的包装材料。

[0037] 如在此使用的，术语“经处理的容器”或“经处理的包装”是指(1)已经形成为柔性、半刚性或刚性的容器或包装以便密封农产品、接着涂覆有一种环糊精组合物并且固化了的包装材料；或(2)已经形成为柔性、半刚性或刚性的容器或包装的一种经处理的包装材料。经处理的容器包括袋子、盒子、硬纸板、扁篮、以及其他用来包装农产品材料的容器。与其预期用途相结合并且对于某个时间段而言，该经处理的容器将包括一个封闭体积。因此，该经处理的容器将被关闭或密封以包含一个封闭体积；或者在被包括在一个封闭体积内。

[0038] 如在此使用的，术语“经处理的叠层的容器”是指(1)已经被形成为柔性、半刚性、

或刚性的容器以便密封农产品的一种第一包装材料，其中一种固化的环糊精组合物被结合并且被置于第一包装材料的一个表面与第二包装材料的一个表面之间，其中该第一和第二包装材料是相同或不同的；或者(2)已经被形成为柔性、半刚性、或刚性的容器以便密封农产品的一种第一包装材料，其中一种环糊精组合物被结合并且被置于该容器的一个表面与包装材料的一个第二层之间，该包装材料的第二层与第一包装材料是相同或不同的，并且接着该环糊精组合物被固化；或(3)已经被形成为柔性、半刚性、或刚性的容器的一种经处理的叠层的包装材料。总体上，经处理的容器包括经处理的叠层的容器。

[0039] 如在此使用的，术语“可渗透的”在应用于一种包装材料、固化的环糊精组合物、经处理的包装材料、经处理的容器、经处理的叠层的包装材料、或经处理的叠层的容器时，是指该材料、容器、或组合物具有的对该烯属抑制剂的渗透性在标准温压(STP)和0％的相对湿度下是等于或大于0.01(cm^3 • mm/m^2 • 24hrs • 巴)；或者当根据ASTM D96测量时对水蒸气的渗透性在38℃以及90％的相对湿度下是等于或大于0.1(g • mm/m^2 • 24hr • 巴)；或者当根据ASTM D3985测量时对O_2的渗透性在23℃以及0％的相对湿度下是等于或大于0.1(g • mm/m^2 • 24hr • 巴)；或者当根据ASTM D1434测量时对CO_2的渗透性在23℃以及0％的相对湿度下是等于或大于0.1(g • mm/m^2 • 24hr • 巴)；或是它们的一种组合。如在此使用的，术语“不可渗透的”在应用于一种包装材料、固化的环糊精组合物、经处理的包装材料、经处理的容器、经处理的叠层的包装材料、或经处理的叠层的容器时，是指该材料、容器、或组合物具有的对该烯属抑制剂的渗透性在STP和0％的相对湿度下是小于0.01(cm^3 • mm/m^2 • 24hrs • 巴)；或者当根据ASTM D96测量时对水蒸气的渗透性在38℃以及90％的相对湿度下是小于0.01(g • mm/m^2 • 24hr • 巴)；或者当根据ASTM D3985测量时对O_2的渗透性在23℃以及0％的相对湿度下是小于0.1(g • mm/m^2 • 24hr • 巴)；或者当根据ASTM D1434测量时对CO_2的渗透性在23℃以及0％的相对湿度下是小于0.1(g • mm/m^2 • 24hr • 巴)；或是它们的一种组合。

[0040] 术语“农产品”或“农产品材料”包括任何整株植物、植物部分如水果、花、切花、种子、球茎、插条、根、叶、花、或其他活性地呼吸的材料，并且作为其成熟体的一部分，产生了作为成熟激素的乙烯(跃变型)或无乙烯以及呼吸作用的突变即熟化(非跃变型)。

[0041] 2.组合物、物品、及制造方法

[0042] 我们已发现一种或多种环糊精化合物可用于使用温和的条件来形成环糊精组合物。这些环糊精组合物可用于在一种或多种包装材料或容器的主表面的至少一部分上形成一个涂层。在将一种环糊精组合物涂覆到包装材料或容器的一个表面的至少一部分上之后，将被涂覆的表面用UV或电子束辐射进行照射以形成一个经处理的片材、薄膜、或容器。在某些实施方案中，使用该经处理的包装材料来形成一种容器。在其他实施方案中，使用该经处理的包装材料来形成一种经处理的包装插入物，其中该经处理的包装材料的一个区段附接到或简单地插入一个农产品容器中。使用该经处理的容器、或在其内部布置有一个经处理的包装插入物的容器来包装农产品。

[0043] 使用本发明的组合物、物品、和方法能够以一种安全、方便、且可伸缩的方式来采用烯属抑制剂化合物，该方式避免了使该环糊精包合络合物经受严苛的条件，这些严苛条件可能造成烯属抑制剂从环糊精包合络合物中损失。此外，本发明的经处理的包装材料、容器、以及包装插入物当被置于一个封闭体积内时在水蒸气的条件下给予了低但恒定的烯属抑制剂释放水平，并且因此提供了对置于该封闭体积内部的农产品的熟化或成熟的长期抑

制。

[0044] 本发明的环糊精组合物包括至少一种环糊精包合络合物以及一种单体。在多个实施方案中，该环糊精包合络合物是简单地与该单体以所希望的比率混合而形成该环糊精组合物。

[0045] 用来形成该环糊精包合络合物的环糊精是根据环糊精孔的比体积而选择的。即，对环糊精的孔尺寸进行选择以适应该烯属抑制剂的分子尺寸。该烯属抑制剂是具有从3至约20个碳原子、包括至少一个烯键并且包括一种环状、烯属的或重氮二烯结构的一种化合物。作为对于乙烯产生的烯属抑制剂有用的化合物的实例包括1-甲基环丙烯、1-丁烯、2-丁烯、以及异丁烯。在这些之中，已发现1-甲基环丙烯、或1-MCP是特别有用的。已发现1-MCP具有的分子大小在与α-环糊精、或α-CD组合时适合于形成一种包合络合物。在多个实施方案中，该包合络合物包含约0.10至0.99摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精、或约0.20至0.95摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精、或约0.30至0.90摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精、或约0.50至0.90摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精、或约0.50至0.80摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精、或约0.30至0.70摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精。

[0046] 形成环糊精包合络合物的方法是已知的并且描述于例如美国专利号6,017,849和6,548,448中以及Neoh,T.Z.等人的J.Agric.Food Chem.2007,55,11020-11026中。典型地将该环糊精与烯属抑制剂一起混合在一个溶液中，持续足以形成该包合络合物的时间段。在1-MCP和α-环糊精的情况下，将α-环糊精溶解在水中并且将1-MCP在室温下鼓入该溶液中持续一个时间段。该包合络合物在它形成时即从该溶液中沉淀出来并且因此容易通过简单的过滤、接着真空干燥而进行分离。然后将干燥过的环糊精包合络合物备用。储存在具有最小顶部空间的干容器中足矣。

[0047] 在某些实施方案中，该环糊精包合络合物是用一种环糊精衍生物形成的。在某些实施方案中使用环糊精衍生物来形成该包合络合物以改进在环糊精组合物中的可混和性。用来改进环糊精组合物的可混和性的环糊精衍生物包括在美国专利号6,709,746中或在Croft,A.P.以及Bartsch,R.A.,Tetrahedron Vol.39,No.9,pp.1417-1474(1983)中所描述的环糊精衍生物中的任何一种。在采用一种环糊精衍生物来形成该环糊精包合络合物的某些实施方案中，将该烯属抑制剂引入一种非水溶剂中，例如具有1至10个碳的烃、具有1至10个碳的醇、具有4至10个碳的杂环的或芳香族的溶剂。在一些这样的实施方案中，使用了一种或多种溶剂的共混物。在其他实施方案中，该包合络合物是在该环糊精衍生物的官能化之前形成。在这样的实施方案中，在该官能化过程中必须小心地使用技术并且选择官能团化学作用，以避免使烯属抑制剂从包合络合物中移位，例如通过官能化中采用的这些化合物之一的优先包合。

[0048] 在形成环糊精组合物中有用的单体包括具有一个或多个不饱和键的已知化合物中的任何一种，这些化合物是通过自由基聚合方法或等离子体聚合方法如电子束辐射聚合可聚合的。在多个实施方案中，有用的乙烯基单体包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯丙基的单体、α-烯烃、丁二烯、苯乙烯和苯乙烯衍生物、丙烯腈、以及类似物。有用的单体的一些实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、以及丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，其中这些酯基团具有1至18个之间的碳，在某些实施方案中是1与8之间的碳，并且是直链的、支链的、或环的。在多个实施方案中，在环糊精组合物中采用两种或更多种单体的共混物。在一些这样的

实施方案中，针对该环糊精组合物对目标基底的改进的润湿性、粘附性、或二者来选择一种或多种单体。在一些这样的实施方案中，选择一种或多种单体来提供特定的渗透特性。在某些实施方案中，选择单体来提供该固化的环糊精组合物对水、或对烯属抑制剂、或对二者的目标渗透性。选择对渗透性的仔细控制以便得到在使用过程中烯属抑制剂的最佳的受控的释放。进一步选择不同的额外组分(如下面描述的)来控制烯属抑制剂的释放特性以及本发明的固化的环糊精组合物的其他物理性质。该单体或两种或更多种单体的共混物在本发明的环糊精组合物中是以该组合物的按重量计约99.999％至按重量计70％、或该组合物的按重量计约99％至按重量计75％、或该组合物的按重量计约95％至按重量计75％被包括。

[0049] 在某些实施方案中，在环糊精组合物中使用具有多于一个不饱和且可聚合的键的单体，例如二丙烯酸酯，如乙二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、以及三丙二醇二丙烯酸酯；三丙烯酸酯，如丙三醇三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；以及四丙烯酸酯，如赤藓糖醇四丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯；二乙烯基苯及其衍生物，以及类似物。此类单体提供了到固化的环糊精组合物上的交联。当采用UV聚合时是有用的单体的其他化合物包括光活性的交联剂。光活性的交联剂包括例如苯甲醛、乙醛、蒽醌、取代的蒽醌类、不同的二苯甲酮型化合物以及某些生色团取代的乙烯基卤甲基-s-三嗪，如2,4-双(三氯甲基)-6-对甲氧基苯乙烯基-s-三嗪。在一些这样的实施方案中，具有多于一个不饱和且可聚合的键的一种单体、或一种光活性的交联剂是以该环糊精组合物的按重量计小于约10％而存在，如为该环糊精组合物的按重量计约0.1％至5％。在多个实施方案中，该单体或单体共混物在将该环糊精组合物涂覆到一个热塑性片材、薄膜、或容器上的温度下为液体。在某些实施方案中，该环糊精、环糊精包合络合物、或二者在该单体或单体共混物中是易混合的。

[0050] 该环糊精组合物是环糊精包合络合物与一种或多种单体、以及任选地一种或多种交联剂、连同任何希望包括在该环糊精组合物中的额外组分的一种混合物。在多个实施方案中，环糊精组合物中所用的环糊精包合络合物的量值是该组合物的按重量计约0.001％至按重量计25％，或者该组合物的按重量计约0.01％至10％，或者该组合物的按重量计约0.05％至按重量计5％。在一种具体配方中包括的环糊精包合络合物的量值是基于在经处理的容器的封闭空间内所希望的烯属抑制剂的量值、结合诸如该涂层对水以及烯属抑制剂的渗透性这些变量进行选择的。提供这种选择的指标在下面更详细地描述。

[0051] 在多个实施方案中，将一种或多种额外组分加入该环糊精组合物中。在某些实施方案中加入环糊精组合物中的额外材料的实例是助黏附剂、防污剂、热或氧化稳定性、着色剂、辅助剂、增塑剂、以及少量的溶剂。在一些实施方案中，该环糊精组合物包括一种聚合引发剂。在通过UV辐射来进行固化的某些实施方案中，希望包括一种光敏引发剂，该光敏引发剂将吸收UV辐射并且变为被活化的，由此引发这种或这些不饱和的可聚合单体以及该环糊精组合物的任何包含UV可聚合部分的其他组分的聚合反应。在许多实施方案中，一种光敏引发剂是基于待采用的UV辐射的波长来选择的。当采用一种光敏引发剂时，它在该环糊精组合物中是以基于环糊精组合物重量计按重量计约0.01％至按重量计5％被包括，例如基于该环糊精组合物重量计是按重量计0.5％至按重量计2％。适当光敏引发剂的实例包括由Tarrytown,NY的Ciba Specialty Chemicals Corp.在商品名IRGACURE®下出售的那些；由日本东京的Sun Chemical Company在商品名CHEMCURE®下出售的那些；以及由Charlotte,NC的BASF Corporation出售的LUCIRIN®TPO。

[0052] 在一些实施方案中，一种额外组分是一种预聚合物。预聚合物是在原位由环糊精组合物通过其预聚合、任选地接着加入更多单体和光敏引发剂而形成，或者被加入环糊精组合物中以便在固化之前增加该组合物的涂层粘度。预聚合是一种本体或连续聚合方法，其中进行了少量的聚合，例如该本体涂层组合物的1％至10％，以实现目标粘度。这些预聚合物具有任何适当的分子量并且可溶于该环糊精组合物的一种或多种单体中。预聚合物是在原位形成或者以任何对于提供目标涂层粘度有用的量值被加入环糊精组合物中。在一种典型的预聚合作用中，使一种环糊精组合物以本体或连续模式经受UV辐射，直到达到所希望的粘度，从而形成一种预聚合的环糊精组合物。在某些实施方案中，预聚合的环糊精组合物的目标粘度是从约10cP至2000cP、或约100cP至1000cP。在多个实施方案中，接着向预聚合的环糊精组合物中加入一种或多种额外的单体、交联剂、引发剂、或它们的组合。接着将预聚合的环糊精组合物进行涂覆和固化，其中该预聚合的环糊精组合物的粘度允许涂覆一个与使用不经预聚合的环糊精组合物时能实现的相比更厚的层。在多个实施方案中，形成了25微米以及更厚的预聚合的环糊精组合物涂层，例如在约25微米与100微米之间。这样的涂层厚度是有用的，例如，当该固化的环糊精组合物是一种压敏粘合剂时。在某些实施方案中，将环糊精包合络合物在预聚合之后加入涂层组合物中；但在许多实施方案中，将该环糊精包合络合物在预聚合之前加入，因为在形成更高粘度的组合物之前，这些组分的混合更容易完成。

[0053] 在一些实施方案中，一种额外组分是一种水清除剂。一种水清除剂是可溶于或可分散于待固化的涂层组合物中、并且可用于优先与水分子反应的一种化合物，使得它用于在标准的处理条件下有效地从空中的湿气中清除环境中的水分。加入的水清除剂的量应该是在处理过程中与环境水分进行反应的最小量值。这是因为在所设想的环糊精组合物被包括在农产品容器内的包装应用中，要求水来辅助使烯属抑制剂释放到该容器中。因此，应该在环糊精组合物内提供的水清除剂的量是一旦遇到实质性量值的水蒸气即快速被耗尽。适合用于本发明的环糊精组合物中的水清除剂的实例包括不同的原酸酯以及六甲基二硅氮烷。在多个实施方案中，向环糊精组合物中加入基于总环糊精组合物重量计约1wt％或更少的水清除剂，例如基于总环糊精组合物重量计约0.01wt％至1wt％，或基于总环糊精组合物重量计约0.05wt％至0.5wt％。

[0054] 在一些实施方案中，一种额外组分是一种干燥剂。在本发明中，使用干燥剂来从一种呼吸性农产品材料预期在其中产生超过希望值的水的一个封闭体积内部清除水。过量水的作用在下面更详细地描述。在某些实施方案中也将干燥剂直接地、与环糊精组合物本身分开地加入本发明的经处理的容器或经处理的叠层的容器内部；然而，在某些实施方案中，为了方便和/或效率是将该干燥剂直接加入环糊精组合物中。适当的干燥剂材料包括例如硅胶和分子筛类型的干燥剂。掺入环糊精组合物或固化的环糊精组合物中的干燥剂的量不受具体限制并且是基于具体的末端用途来选择的，即，包装的类型、封闭空间的体积、待包装的农产品的类型、以及类似物。总体上，选择干燥剂的量值为基于环糊精组合物总重量计约0.001wt％至99wt％，或基于环糊精组合物总重量计约0.1wt％至50wt％、或基于环糊精组合物总重量计约1wt％至10wt％。

[0055] 适当地在其至少一个部分上涂覆有一种环糊精组合物的包装材料包括适合用于表面涂覆、接着用UV或电子束辐射进行固化的任何包装材料。适当的包装材料包括纸和纸

板以及其他天然的以及合成的基于生物质的包装材料，连同作为农产品的包装材料是有用的、合成的、基于石油的热塑性聚合物薄膜、片材、纤维、或纺织的或非纺织的织物，以及包括它们中的一种或多种的复合材料。经常用来形成容器、标签、叠层材料(即经处理的叠层的包装材料)或包装插入物的包装材料的一些实例包括纸、纸板、涂覆的纸或纸板，如挤出涂覆的纸或纸板、刨花板、非纺织的或纺织的织物、木质/热塑性的复合材料、聚卤乙烯如聚氯乙烯(增塑的和未增塑的)及其共聚物；聚偏卤乙烯如聚偏氯乙烯，及其共聚物；聚烯烃，例如聚乙烯、聚苯烯和它们的形态学上的变体，包括LLDPE、LDPE、HDPE、UHMWPE、金属茂聚合的聚丙烯，以及类似物；聚酯，如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚乳酸(PLA)及其增塑的变体；聚苯乙烯及其共聚物，包括HIPS；聚乙烯醇及其共聚物；乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物；以及类似物。它们的共混物、合金、交联的形式、以及它们的复合材料在不同的实施方案中也是有用的。在某些实施方案中存在两个或更多个这样的包装材料层，作为多层膜或纸盒构造。

[0056] 在某些实施方案中这些包装材料包含一种或多种填充剂、稳定剂、着色剂、以及类似物。在某些实施方案中这些包装材料在其上具有一个或多个表面涂层。在某些实施方案中该包装材料在涂覆该环糊精组合物之前在其上具有一个表层涂层。表面涂层包括保护性涂层，如蜡、丙烯酸类聚合物涂层以及类似物；用于使表面可印刷的涂层；用于以其他方式使可渗透的包装材料不可渗透的涂层；粘合剂涂层；底漆；结系层涂层；金属化的或反射性涂层；以及类似物。表面涂层的类型和功能在本发明的范围内不具体受限；类似地，施加表面涂层的方式也不具体受限。在将一个表面涂层暴露于农产品包装的封闭体积中的不同的实施方案中，该表面涂层随后涂覆有该环糊精组合物。

[0057] 在一个这样的商业上重要的实施方案中，商业上的栽培者和分配者通常使用聚乙烯挤出物涂覆的可回收纸板或纸盒板包装来运送农产品。该聚乙烯涂层在一般潮湿的且多湿气的环境中提供了耐水性以及水蒸气保护，这些环境对于新鲜水果和蔬菜的运送和储存条件而言是典型的。印刷的纸板包装可以范围从庞大的柜子到专门的展示纸箱。印刷的标记在某些实施方案中是压花的标记。挤出物涂覆的表面提供了包括本发明的一种环糊精组合物的机会。

[0058] 在某些实施方案中该包装材料在涂覆该环糊精组合物之前用一种等离子体或电晕处理进行了处理。此类表面处理是工业上已知的并且通常在工业上用来改性包装材料的表面能，例如用于改进涂层或印刷的材料对包装材料的表面的润湿性或粘附性。此类表面处理在某些实施方案中同样可用于改进环糊精组合物到包装材料上的润湿性和粘附性。

[0059] 在某些实施方案中该包装材料在涂覆该环糊精组合物之前用一种底漆进行了处理。在一些这样的实施方案中，用作包装材料的热塑性塑料的薄膜和片材得到时已经预涂覆有一种底漆；多种多样的此类薄膜和片材在工业上是可得到的并且是改进不同类型的涂层到其上的粘附性所针对的。在某些实施方案中，一个平坦薄膜或片材“对应地(in line)”涂覆有一种底漆，该底漆被设计为在涂覆该环糊精组合物之前改进可辐射聚合的涂层的粘附性。太多这样的涂层和技术是可得的并且技术人员将理解的是针对每个涂层配方和每个薄膜或片材类型来优化底漆涂层。适当地布置在包装材料表面与本发明的环糊精组合物之间的底漆组合物的一些实例包括聚乙烯亚胺聚合物，如聚乙烯亚胺、烷基改性的聚乙烯亚胺(其中该烷基具有1至12个碳原子)、聚(亚乙基亚胺脲)、聚胺聚酰胺的乙亚胺加合物，以

及聚胺聚酰胺的环氧氯丙烷加合物，丙烯酸酯聚合物如丙烯酰胺/丙烯酸酯共聚物，丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酰胺衍生物、含噁唑啉基团的丙烯酸酯聚合物，以及聚(丙烯酸酯)。在多个实施方案中，该底漆组合物是一种丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、或它们的混合物。在多个实施方案中该底漆组合物包括至少一种可辐射固化的聚合物、低聚物、大分子单体、单体、或它们中的一种或多种的混合物。

[0060] 在某些实施方案中该包装材料是一种片材或薄膜，它被形成为一种适合于在一个封闭空间内封闭农产品的容器。在其他实施方案该包装材料是如下的片材或薄膜，它出于插入由一个未处理的农产品容器所限定的封闭空间内的目的，而被传化成试件、条带、接片、以及类似物。在某些实施方案中这些试件、条带、接片、以及类似物是以粘合方式施加在容器的农产品上的标签。在一些这样的实施方案中，这些试件、条带、接片、以及类似物是被进一步印刷有一个或多个标记的标签。在多个实施方案中，这些标记是压花的标记。该环糊精组合物在不同的实施方案中是存在于直接或间接暴露于封闭空间中的任何表面上。在一些实施方案中，该包装材料是一种经处理的叠层材料。在某些实施方案中，该经处理的叠层材料对其第一侧上的烯属抑制剂是可渗透的并且对于其第二侧上的烯属抑制剂是不可渗透的。在某些实施方案中，该包装材料是至少在其一个第一侧上是水可渗透的一种经处理的叠层材料。

[0061] 适合于将农产品封闭在一个封闭空间内的容器包括例如袋子、盒子、纸箱、托盘、以及扁篮。在某些实施方案中，该包装被设计为包含单一的农产品物品，如包含一根香蕉或一头莴苣的一个袋子；在其他实施方案中，该包装是包含多个物品的一个纸箱，如包含一蒲式耳苹果或几品脱浆果的一个纸箱；在又一些实施方案中，该包装被设计为封闭一托盘更小的农产品盒子或扁篮，如封闭了一托盘浆果的用于运输的大聚乙烯袋子。在又一些实施方案中，该容器是卡车、轮船、或飞机，其中提供了一种密封的和/或受控的环境用于运输农产品。

[0062] 在许多实施方案中，在形成容器时采用了多于一种的包装材料；在这样的实施方案中，该环糊精组合物存在于一个或多个包装部件上。在一个展示性实例中，一种半刚性的聚丙烯容器中填充有农产品并且接着用一个聚氯乙烯膜进行密封。该农产品包括附接在该农产品上的一个纸标签。在该容器内有一个包含调味汁、调味品、或其他作料的聚酯小包或杯子。该小包或杯子具有印刷在其上的标记。在这个实例中，该环糊精组合物存在于该容器或薄膜的一个内表面、该小包或杯子或该纸标签的一个外表面全部或部分上、和/或包括在印刷于该小包或杯子上的墨迹中。替代地，该环糊精组合物包括在单独地在用膜密封容器之前添加到该容器上的一个包装插入物或标签。在某些实施方案中，多于一个这样的表面的组合包括该环糊精组合物。在又一个展示性实例中，一种聚乙烯挤出物涂覆的纸板箱在其一个表面上涂覆或印刷有一种环糊精组合物、接着进行固化。然后将该纸板箱用农产品填充、与多个其他的纸箱一起堆放在一个托盘上，并且将该托盘封闭在一个聚乙烯袋子中。在某些实施方案中，所有这些纸箱包括该固化的环糊精组合物；在其他实施方案中，仅仅一个或几个百分比的纸箱包括该固化的环糊精组合物。在这种技术的一些例子中，该袋子进一步包含一种受控的气氛或一种改性的气氛，或者是一种选择性可渗透的薄膜材料。此类气氛的变体以及可渗透的薄膜材料在下面详细讨论。在某些实施方案中，该袋子进一步在小包或包括药粉包中包含一种干燥剂。

[0063] 在又一个代表性的实例中，一个含农产品的塑料袋是一个经处理的叠层的容器，即，该固化的环糊精组合物并不直接接触该容器的内部。该环糊精组合物被直接固化在一种第一包装材料上，其中一种第二包装材料被施加在该环糊精组合物的顶部、并且在叠层之后进行固化以形成一种经处理的叠层材料；接着将该经处理的叠层材料形成为一个袋子。形成袋子外部的包装材料是该烯属抑制剂不可渗透的。接触袋子内部的包装材料至少是该烯属抑制剂可渗透的。这些包装材料中的至少一种是水蒸气可渗透的。在一个相关实例中，该经处理的叠层材料是一个膜，例如纸箱或其他用于包裹农产品的容器。在另一个相关实例中，该环糊精组合物被直接固化在一种第一包装材料上，其中一种第二包装材料被施加在该环糊精组合物的顶部、并且在叠层之后进行固化以形成一种经处理的叠层材料；将该叠层材料在该环糊精组合物被固化之前或之后单轴地或双轴地拉幅(定向、或拉伸)。在固化并且拉幅之后，将该经处理的叠层材料形成为一个袋子或用作一种农产品容器的包裹物。在又一个相关实例中，该固化的环糊精组合物是布置在一种包装材料上的压敏粘合剂；该压敏粘合剂被附接在一个容器上而形成一个经处理的叠层的容器。将该压敏粘合剂粘到该容器的内部或外部侧面上以形成一种经处理的叠层的容器。

[0064] 在某些实施方案中，将该包装材料直接施加在农产品上，两日作为一个连续或不连续的涂层、或作为一种粘合剂的一部分或者作为印刷的或反印的农产品标签上的印刷字符。在这样的实施方案中，整个或一部分容器或标签包含该环糊精组合物。在某些实施方案中，用来将标签粘在农产品上或包装上或用来密封一个包装的一种粘合剂包括该环糊精组合物。将该标签粘在包装的内部或外部；即，接触了封闭体积的内部的这个表面、或者并不直接而仅仅间接地(例如通过包装材料对水和/或烯属抑制剂的可渗透性)接触该封闭体积的内部的表面。此类构造是经处理的叠层的容器的实施方案。经处理的叠层的容器包括有一种固化的环糊精组合物被布置在该容器的一个表面与一种包装材料的第二层之间的那些，该包装材料的第二层与形成该容器的第一包装材料相同或不同。在这样的实施方案中，环糊精组合物一般不直接与该容器内部的封闭体积相接触；即，它被布置在包装材料的两个层之间。因此，与农产品接触而且还与固化的环糊精组合物相接触的包装材料表面必须是水和烯属抑制剂可渗透的以便该烯属抑制剂从环糊精包合络合物中被释放并且进入该容器的内部体积中。在一些这样的实施方案中，该叠层结构在其一个第一侧上是烯属抑制剂可渗透的并且在其一个第二侧上是烯属抑制剂不可渗透的；在某些实施方案中，该容器是一种经处理的叠层的容器，其中该叠层结构至少在其一个第一侧上是水可渗透的。

[0065] 在一些实施方案中，该包装材料自身是烯属抑制剂可渗透的。在一些这样的实施方案中，该环糊精组合物通过叠层而被涂覆在、或接触在包装的外部，并且烯属抑制剂被释放，使得它扩散穿过该包装而进入农产品所在的内部空间中。在一些这样的实施方案中，该包装材料也是水可渗透的并且烯属抑制剂的释放受到从封闭体积的内部渗透过包装材料的水蒸气所控制；在其他这样的实施方案中，该包装材料是水不可渗透的并且烯属抑制剂的释放受到在该封闭体积之外存在的环境湿度的控制。在一些实施方案中，该包装材料不是烯属抑制剂可渗透的。在这样的实施方案中，该包装材料是一种阻止烯属抑制剂从限定农产品包装的封闭空间中逸出的阻挡物。在仍然其他的实施方案中，该包装材料自身是烯属抑制剂可渗透的，但一个或多个表面处理、涂层、或层(例如，在多层膜或纸箱的情况下)提供了一种阻挡功能。

[0066] 在经处理的叠层的容器中，在某些实施方案中采用了两种不同的包装材料作为将环糊精组合物夹在其间的第一和第二包装材料；这样，这些包装材料可以具有可区分的渗透性。因此，例如，该叠层材料的面向内部的侧面是烯属抑制剂可渗透的，但在一些实施方案中是水不可渗透的，而该叠层材料的面向外部的侧面是烯属抑制剂不可渗透的，但在一些实施方案中是水可渗透的。在一些这样的实施方案中，使用在该容器外部提供的一种受控的湿度气氛(如在储存设备中)来控制烯属抑制剂的释放速率，而不是用容器本身之内的内部气氛。

[0067] 将这些环糊精组合物涂覆到一种包装材料的表面上、或直接涂覆到农产品上、并且进行固化。涂覆是使用工业上可得的任何已知的涂覆技术来进行，其中在固化之前涂覆可固化的单体的混合物。在某些实施方案中，不采用升高的温度而进行涂覆，即，通过采用一种加工设备的环境温度。在其他实施方案中，涂覆和固化过程中的温度是在约5℃与75℃之间、或在约0℃与25℃之间。用来涂覆环糊精组合物的有用的涂覆技术包括例如：模压涂覆(die coating)、帘幕涂覆、溢流涂覆、空隙涂覆、凹口棒涂覆、缠绕的线棒拉伸涂覆、浸涂、刷子涂覆、喷涂、模型涂覆如凹版涂覆、以及采用印刷技术的印刷涂覆，如苯胺印刷、喷墨印刷、平版印刷技术、凸版印刷、以及丝网印刷。该环糊精组合物的黏度特征曲线，包括诸如剪切稀化等特性、该包装材料或农产品的性质和组成、以及涂覆一个表面的整体对比一部分的需要，指明了哪种已知的涂覆技术对于涂覆环糊精组合物是有用的。例如，模压涂覆、凹口棒涂覆、以及类似物被有效地用于涂覆包装材料的一个基本上平面薄片的整体，而在仅仅要涂覆一个表面的一部分、或希望涂覆到一个成形的容器或涂覆到农产品上的实施方案中，希望采用一种或多种喷涂、浸涂、或印刷涂覆技术。当包装材料的仅仅一个特定部分要被涂覆时，希望地是使用印刷涂覆或在多个实施方案中使用凹版涂覆。在一些这样的实施方案中，该印刷涂覆是压花的标记。

[0068] 可辐射固化的墨料，如可UV固化的喷墨和苯胺印刷墨料在工业上是已知的并且用于施加和固化此类墨料的这样的设备容易得到。进一步地，容易修改可辐射固化的墨料配方以便包括完成将所需量值的络合的烯属抑制剂传送到一种或多种包装材料的表面上所必须的该量值的环糊精包合络合物。因此，在本发明的一个实施方案中，对一种可UV固化的喷墨墨料进行改性以便包括某一量值的一种环糊精包合络合物，例如，通过将该环糊精包合络合物混入该墨料中；将该改性的喷墨墨料传送到该包装材料的一个目标区域上并且进行固化以提供一种经处理的包装材料。其他印刷技术，例如苯胺印刷，在将精确的并且可重复的量值的环糊精包合络合物通过简单地掺入该含有烯属抑制剂的包合络合物而传送到一种包装材料上的过程中也具有实用性。使用苯胺印刷代替喷墨印刷进行包装的大规模生产在某些实施方案中将实现更大的效率。

[0069] 所涂覆的环糊精组合物层的希望的厚度由该环糊精组合物中环糊精包合络合物的量值、该环糊精包合络合物与未络合的烯属抑制剂之间的固有平衡比、固化的环糊精组合物对该烯属抑制剂的渗透性、用来涂覆该环糊精组合物的技术的粘度或涂覆厚度要求、含固化的环糊精组合物的这部分表面区域的大小、待包装的农产品的类型、以及农产品周围的封闭空间的体积所决定。总之，对涂覆厚度进行选择以提供某个量值的环糊精包合络合物，该量值是有效地对该封闭空间提供适当的气氛(气态的)浓度的该烯属抑制剂，使得农产品的有效寿命被延长。在某些实施方案中，农产品容器的封闭空间内的气氛中烯属抑

制剂的有效量值是在约十亿分之2.5(ppb)至约百万分之10(ppm)之间、或在约25ppb与1ppm之间。在不同的实施方案中，该涂覆厚度是在约0.001微米(μm)与10毫米(mm)厚之间，或在约0.01μm与1mm厚之间、或在约0.1μm与0.5mm厚之间、或在约1μm与0.25mm厚之间、或在约2μm与0.1mm厚之间。

[0070] 一旦将该环糊精组合物涂覆到一种包装材料上，就将它在原位固化以形成一种经处理的包装材料。原位固化无需采用升高的温度即可进行；然而在某些实施方案中，适当地采用升高的温度；该固化过程不特别受限于所采用的温度。例如，在多个实施方案中，在环糊精组合物的固化过程中采用的温度是约0℃至135℃、或约30℃至120℃、或在约50℃至110℃之间。将涂覆和固化二者的温度均维持在约100℃或以下是容易完成的。在环糊精包合络合物是与α-环糊精络合的1-MCP的多个实施方案中，升高的温度并没有导致烯属抑制剂从环糊精包合络合物中的可观的释放。

[0071] 在某些实施方案中，原位固化是采用UV辐射完成的。UV辐射是具有10nm与400nm之间的波长的电磁辐射。在多个实施方案中，在约100nm与400nm之间的波长是有用的；在其他实施方案中在约200nm与380nm之间的波长是有用的。波长、连同辐射强度和暴露时间，是基于处理参数进行选择的，这些处理参数是例如所采用的光敏引发剂的吸收特征、所选择的一种或多种单体的聚合动力学、以及该环糊精组合物涂层的厚度。在环糊精组合物中采用的适当的光敏引发剂及其量值在上面进行了说明。在例如美国专利号4,181,752中描述了在UV固化中考虑的有用的方法论和指标。

[0072] 在多个实施方案中，固化是在一种基本上没有大气湿气、空气、或二者的环境中进行的。这样一种环境在一些实施方案中是通过在固化过程中用一种惰性气体如二氧化碳或氮气吹扫所涂覆的区域而实现的。在其他实施方案中、更方便地是当所涂覆的包装材料是一种平坦片材或薄膜时，适当地在固化过程中通过在所涂覆的、未固化的环糊精组合物顶部施加一种UV透明的、水不可渗透的衬里而排除水和空气。将所涂覆的环糊精组合物通过穿过该衬里进行照射而固化；接着除去该衬里，例如协助终结该经处理的包装薄膜或片材，其中这些薄膜或片材层提供了一种适当的水阻挡层。在其他实施方案中，该衬里被留在经处理的包装材料的顶部直到它被用作一种经处理的容器或经处理的包装插入物，此时将该衬里去除。该衬里材料在组成或厚度方面不受具体限制，并且是针对在所希望的波长下的UV透明度来选择。在多个实施方案中，选择该衬里使之具有足够低水平的、到固化的环糊精组合物上的粘附性，使得在固化之后可以去除衬里而不对固化的环糊精组合物造成可观的损伤。在某些实施方案中，该衬里在固化之后添加，以辅助对该经处理的包装材料或经处理的容器的储存；在这样的情况下，该衬里不需要是对辐射透明的而是主要被选择来排除水。

[0073] 在某些实施方案中，所涂覆的环糊精组合物的固化是使用电子束、或e束辐射来进行。在其他实施方案中在环糊精组合物的预聚合之后将其涂覆到一种包装材料上并且使之经受e束辐射以便使该环糊精组合物交联。在一些这样的实施方案中，在涂覆和经历e束辐射之前将额外的单体(包括具有多于一个可聚合部分的单体)加入该预聚合的环糊精组合物中。用来聚合环糊精组合物的电子束方法描述于例如Weiss等人的网上文章Pulsed Electron Beam Polymerization”,posted January 1,2006(http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature_Article/47965fdd41bc8010VgnVCM100000f932a8c0____)中。电子束辅助的大量聚合和/或交联方法在专利和非专利文献中都有描述。可用于聚合和/或交联

本发明的环糊精组合物的方法的一些实例包括例如美国专利号3,940,667;3,943,103;6,232,365;6,271,127;6,358,670;7,569,160;7,799,885,等等。

[0074] 电子束是一种高能离子化辐射,它产生自由基并且能够透过对UV辐射不透明的材料。这样,使用电子束聚合或交联提出了将环糊精组合物的组分直接接枝到包装材料上的可能性。以上列出的包装材料中的许多,例如聚烯烃、聚氯乙烯、和聚苯乙烯,对电子束辐射是敏感的;也就是说,在某些情况下通过电子束照射而沿聚合物骨架形成了一个或多个自由基。沿着聚合物骨架的自由基形成进而为聚合物骨架结合到环糊精组合物的一种或多种组分上提供了机会。在多个实施方案中,通过采用电子束介导(mediated)的聚合或电子束介导的交联使得一种或多种单体或环糊精包合络合物结合、或接枝到包装材料上。在各种情况下仔细地调节所传送的辐射的剂量以避免断链作用的对抗过程占主导。

[0075] 在本发明的环糊精组合物的制造中,其中该环糊精组合物包括由1-MCP和α-环糊精(1-MCP/c/α-CD)形成的环糊精包合络合物,我们已发现在涂覆、固化、和后续的在使用之前的储存的过程中仔细控制含水量对于维持1-MCP/c/α-CD络合物的稳定性是有用的。因为水减少时,1-MCP被更可控制地维持在α-环糊精的中心孔中。包含1-MCP/c/α-CD的经处理的包装材料的储存有利是通过用一个水蒸气不可渗透的衬里来覆盖该经处理的包装材料的经处理的部分而完成的;或者在由水蒸气不渗透的热塑性塑料形成的经处理的薄膜或片材的情况下,将这些薄膜或片材缠绕成卷、或将片材或容器成堆地储存;或者另外地将经处理的包装材料包含在一种低湿度的环境中。在某些实施方案中,将大量的经处理的包装材料,如多卷经处理的包装薄膜或成套堆叠的经处理的容器,包裹在不透水的塑料或箔片包裹物中或封闭在不透水的袋子中用于储存和/或运输。

[0076] 在固化的环糊精组合物上施加了衬里的某些实施方案中,该衬里包括一种或多种干燥剂。在一些这样的实施方案中,这些干燥剂被包埋在、或粘附到该衬里上。该干燥剂与衬里本身一起使用以便在储存和/或运输过程中排除水。适合使用的干燥剂的实例包括硅胶、活性炭、硫酸钙、氯化钙、蒙脱石粘土、以及分子筛。将该干燥剂附接到衬里上,其方式为使得当将衬里从经处理的包装材料或经处理的容器上去除时该干燥剂保持基本上附接在衬里上。

[0077] 在某些实施方案中,在固化该环糊精组合物之前或之后将一种经处理的包装材料或经处理的叠层材料拉伸。热塑性成膜材料以及由此类材料形成的叠层材料的单轴或双轴拉伸或拉幅是按一种有效且经济的方式进行以便形成具有增强的强度的薄膜。当在拉幅之前将环糊精组合物施加到一个热塑性薄膜上时,采用该环糊精包合络合物的一个较厚涂层和/或高的浓度,因为可预期该包含环糊精包合络合物的层以规定的拉伸比被制得更薄。

[0078] 3.组合物的用途、方法和物品

[0079] 这些经处理的包装材料和经处理的容器有用地是用于封闭农产品。这些经处理的包装插入物有用地是包括在所包装的农产品的封闭体积内。在多个实施方案中,该经处理的包装材料、经处理的容器、或经处理的包装插入物被安排为使得固化的环糊精组合物接触到一个或多个农产品物品周围的封闭体积的内部气氛,其中该封闭体积是该容器提供的。该农产品容器的类型和构型不受具体限制;限定了一个封闭空间的任何袋子、盒子、扁篮、桶、杯子、托盘袋、交通工具内部(例如卡车内部)等都有用地采用了本发明的经处理的包装材料、容器、和/或包装插入物。

[0080] 对该固化的环糊精组合物暴露于一个农产品容器内部中的表面积和厚度进行选择以对该封闭空间提供适当的大气(气态的)浓度的烯属抑制剂,使得该农产品的有效寿命被最佳化。在许多实施方案中,农产品的最佳有效寿命是指延长了可能的最大量的时间。烯属抑制剂的最佳大气浓度由待包装的农产品的类型、以及农产品的预期储存温度、连同烯属抑制剂在该目标温度下的分压所决定。影响烯属抑制剂的最佳大气浓度的因素包括:环糊精组合物中的环糊精包合络合物的量值、环糊精包合络合物与未络合的烯属抑制剂的固有平衡比、固化的环糊精组合物对烯属抑制剂的渗透性、包装材料对烯属抑制剂的渗透性(即,烯属抑制剂到包装或容器外部的预期损失比)、用来涂覆环糊精组合物的技术的粘度和涂覆厚度要求、包围该农产品的封闭空间的体积、以及由于初始的添加/封闭量和该植物材料的预期蒸腾作用导致的容器中预期的水量。如果该容器没有完全对外部气氛进行密封,例如如果存在空隙或该包装材料本身具有孔或洞,则当计算待布置于农产品容器内部的环糊精组合物的量值时必须还考虑所释放的(气态的)烯属抑制剂的任何预期损失。

[0081] 在多个实施方案中,一种具体的包装应用所要求的气氛中烯属抑制剂的量是基于待包装什么农产品以及该抑制剂相对于该特定农产品材料的已知的有效水平进行估计的;接着根据封闭体积、以及固化的环糊精组合物中所含的环糊精包合络合物的浓度来改变涂层厚度和涂覆的面积(即,总的涂覆体积)。影响烯属抑制剂从本发明的固化的环糊精组合物中的环糊精包合络合物中释放的其他因素包括:在包装内保湿剂或干燥剂的存在以及量值、该固化的环糊精组合物对水和1-MCP的渗透性/吸附性/吸收性、该包装材料对水和1-MCP的渗透性/吸附性/吸收性、以及包装内存在的任何受控的或改性的气氛、以及目标农产品材料的呼吸速率。进一步地,在封闭空间内提供的水的量,即,在目标温度下该封闭空间内水蒸气对液态水的量,也必须加以考虑。

[0082] 在这样的计算中,实现了将目标涂覆量传送至目标封闭体积中的价值。以上描述的某些实施方案对于将精确测量的量值的烯属抑制剂传送给一个封闭体积、并且使得容易改变的量值的环糊精组合物传送给目标容器而言是特别有利的。例如,普遍理解的是喷墨印刷将精确的并且容易改变的体积的材料传送给一个容易改变的体积上的基底。进一步地,可UV固化的喷墨墨料在工业上是已知的并且用于施加和固化此类墨料的这样的设备容易得到。我们已发现,容易修改可UV固化的墨料配方以便包括完成将所需量值的烯属抑制剂传送到一种或多种包装材料的表面上所必须的少量的环糊精包合络合物。因此,在本发明的一个实施方案中,对一种可UV固化的喷墨墨料进行改性以便包括某一量值的一种环糊精包合络合物,例如,通过将该环糊精包合络合物混入该墨料中;在一些这样的实施方案中,在添加该环糊精包合络合物之前将该墨料用一种干燥剂进行干燥以去除水。将如此获得的改性的喷墨墨料传送到该包装材料的一个目标区域上并且进行固化以提供一种经处理的包装材料。其他印刷技术,例如苯胺印刷,在将精确的并且可重复的量值的环糊精包合络合物传送到一种包装材料上的过程中也具有实用性。

[0083] 使用印刷技术来传送本发明的环糊精组合物的另一个优点是印刷容易结合到农产品组装线设备中。进一步地,墨料在位于一个在生产线上等候印刷的储罐中时容易被保持干燥。以此方式,回避了在某些应用中遇到的长期储存问题,即,需要保持该固化的环糊精组合物是干燥的。使用印刷技术来施加环糊精组合物的又一个优点是能够采用反印标签。在反印标签中,一个透明的标签纸在该标签的、将接触该包装的一侧上印刷有标记,典

型地是借助一种粘合剂。因此将字母数字字符反印，即，作为其镜像。当将标签施加到包装上时，该标签纸保护了所印刷的标记免于磨损和撕裂。在目前的使用中，接着将以反向贴标签模式印刷的环糊精组合物布置到该包装或农产品上。反印标签对于印刷到将变成透明包装的内部的东西上也是有用的，使得所印刷的标记直接暴露于包装内部。

[0084] 在某些实施方案中，将目标涂覆量传送到目标封闭体积上是通过将一种环糊精组合物涂覆到一个平坦薄片上并固化、接着将该薄片切割成作为经处理的包装插入物的多个部分来实现的。在一些这样的实施方案中，将不同大小的经处理的包装插入物切割以提供不同量值的环糊精包合络合物来应对不同的农产品要求或不同的封闭体积。在其他实施方案中，切割出均匀的区段并且将一个、两个或更多个区段作为经处理的包装插入物包括在不同的包装中，这取决于每种应用中农产品的类型以及封闭体积。例如，在该经处理的包装插入物是标签的多个实施方案中，对每个农产品物品施加一个标签标签将几个农产品物品包括在单个封闭体积内。以此方式容易解决容纳了可变数量的农产品物品的不同大小的容器。

[0085] 在又一组不同的实施方案中，涂覆在标签上的粘合剂被用在包装的外部以便提供一种是叠层的包装材料的包装材料。

[0086] 在某些实施方案中，用于制造本发明的经处理的包装材料以及本发明的经处理的包装和容器的该包装材料进一步采用了用于控制在农产品材料的存在下封闭在经处理的包装内的水(蒸气和/或液体)的量的装置。虽然包装的封闭空间内的水量在烯属抑制剂从固化的环糊精组合物中释放的角度上看引起关注，但熟知的是在含农产品材料的包装中非常高水品的湿气也单独地对某些湿气敏感的农产品(例如浆果、柑橘、莴苣、蘑菇、洋葱、以及胡椒)是有害的。过度的湿气在某些收获后的水果和蔬菜中触发了不同的生理学异变，从而缩短了保质期和品质。具体地，在农产品材料表面上处于冷凝形式的液态水加速了腐坏并且显著缩短了储存寿命。在某些实施方案中，将内部湿度控制剂(保湿剂和干燥剂)结合到本发明的包装材料中多孔药粉袋中，或者甚至结合到环糊精组合物本身以及本发明的经处理的包装材料中。在多个实施方案中，湿度控制剂有助于维持最佳的包装内相对湿度(对于切开的水果和蔬菜是约85％至95％)、减小来自农产品材料本身的湿气损失、和/或防止过量湿气在顶部空间以及可能生长微生物的间隙内积聚。结合到包装结构内的1-MCP的量在具有过量水的包装中与低呼吸作用的收获后产品的更低的湿度包装是不相同的。因此，为了操作该技术，将考虑多个因素(化学和生物的)来制造用于不同组别的收获后产品的最佳的包装结构以及庞大的运输容器。

[0087] 本发明的经处理的包装材料在采用了改性的大气包装(MAP)、平衡改性大气包装(EMAP)、或受控的大气包装(CAP)的实施方案中也是有用的。MAP中的目标是通过提供具有对氧和二氧化碳的受控渗透性的一种密封的容器而提供所希望的包围农产品的气氛，从而产生与空气储存相比在农产品品质方面的改进。典型地，该容器的渗透性随着该容器外每种气体的温度和分压而改变。CAP中的目标是将容器内的某些或全部的大气空气组成(78％N_2，21％O_2)用例如二氧化碳或氮气或所希望比例的两种或更多种气体的共混物进行替换。许多专利都列出了MAP和CAP的不同特征。美国专利号7,601,374披露了这两种途径并且还提及了对于不同的MAP和CAP技术所颁布的其他专利的一个实质性的清单。将了解的是本发明的固化的环糊精组合物进一步用于与MAP、CAP、或组合了这两种途径的特征的其他技术

相结合。

[0088] MAP是通过将来自真菌或其他来源的发酵性新陈代谢或气味转移所造成的臭味发展最小化而维持改进的香味水果和蔬菜的一种有用途径。已认可MAP改进了对收获后的应力、腐败以及其他植物变异的耐受性。一种具有改进的气氛的‘活性包装’(整合有由本发明的环糊精组合物所传送的烯属抑制剂的受控释放)将改进供给消费者的新鲜切开的水果和蔬菜的品质,包括单份式、可即食的包装以及用于贩卖机的容器。在本发明的一个示例性实施方案中,对于用于包装多个托盘的纸箱(其中这些纸箱包含新鲜农产品)的大的聚乙烯袋,将MAP或CAP与本发明的经处理的包装材料结合使用。这样的托盘大小的袋子广泛用于在纸箱中负载的农产品托盘的出货;这些袋子是用于在运输过程中将农产品封闭在一个改性的或受控的气氛中这个目的。在一些这样的实施方案中,这些袋子、纸板(例如,聚乙烯挤出物涂覆的纸板)箱、纸箱或袋子上的标签、经处理的插入物、或它们中的两种或多种的组合,包括本发明的一种经处理的包装材料。

[0089] EMAP是一种有助于通过优化包装内的平衡气氛而延长新鲜农产品的保质期的方法。这是通过改性该包装薄膜的渗透性而实现的。薄膜微穿孔是调整O_2和CO_2的平衡浓度的一种方式。微穿孔的薄膜是带孔的薄膜或另外通过针刺或拉伸一种由热塑性材料与微粒填充剂的混合物制成的薄膜而导致是多孔的。这些薄膜允许通过分子气体/蒸气扩散进行的传递并且阻挡了液体传递。微孔或微穿孔的薄膜的实例包括从Salinas,CA的River Ranch Technology可获得的FRESHHOLD®薄膜;从Bristol,Great Britain的Sidlaw Packaging可获得的并且在美国专利号6,296,923和5,832,699中描述的P-PLUS®薄膜;以及来自Mason,OH的Clopay Plastic Products Co.、描述于美国专利号7,629,042和6,092,761中的薄膜。

[0090] 另外,在本发明的某些实施方案中,通过简单地制造不同厚度的薄膜或使用由嵌段共聚物生产的亲水薄膜的选择性、并且将这些材料与这些固化的环糊精组合物结合而用作包装材料来对非穿孔的以及无孔薄膜的气体渗透性进行改性。嵌段共聚物或多嵌段共聚物由交替的挠性柔软区段以及可结晶的刚性区段组成。通过改变这些挠性(柔软)的以及刚性的区段的嵌段长度来改变嵌段共聚物的特性。刚性以及挠性区段在热力学方面是不互溶的并且因此发生相分离。这些刚性区段在连续的柔软相中结晶并且形成薄层。刚性区段可以包含酯、氨基甲酸酯或酰胺基团,而柔性区段经常是聚酯或聚醚(聚(环氧乙烷)(PEO)和/或更疏水的聚(四氢呋喃)(PTMO))。在透气薄膜中,气体蒸气主要传输穿过该柔软相;选择性的气体渗透性取决于该聚合物中亲水基团的密度、相对湿度、以及温度。

[0091] 本发明的经处理的包装材料在采用了专门的以及选择性渗透的包装材料的实施方案中也是有用的。选择性可渗透的包装材料的一个实例是BreatheWay®包装,目前是与Guadalupe,CA(www.breatheway.com;还参见www.apioinc.com)推向市场的新鲜切开的农产品结合使用。BreatheWay®薄膜是选择性可渗透的薄膜,它们控制氧气的流入和二氧化碳的流出以便提供经调节的O_2/CO_2比来延长保质期。这些薄膜也是温度响应性的。虽然此类包装提供了改进的O_2/CO_2比以延长呼吸性农产品的保质期,但它并不另外抑制该农产品的熟化。其他适当的透气亲水薄膜的实例包括:PEBAX®,由Houston,TX的Total

Petrochemicals USA,Inc.制造的一种热塑性聚酰胺；SYMPATEX®，由Unterföhring, Germany的SympaTex Technologies GmbH制造的一种透气性亲水的聚酯嵌段共聚物；HYTREL®，由Wilmington,DE的DuPont deNemours and Co.制造的一种热塑性聚酯弹性体；以及嵌段型聚氨酯，如由Midland,MI的Dow Chemicals供应的ELASTOLLAN®(ELASTOGRAN®)和PELLETHANE®。这些聚合物具有大的选择性的气体渗透性范围。本发明的固化的环糊精组合物、与此类渗透性薄膜技术相结合，代表了延长呼吸性农产品的保质期的一种完整的解决方案。

[0092] 将了解是是本发明的最终用途的物品和应用以多种方式从在此描述的组合物和方法所提供的优点中获益。这些环糊精包合络合物是使用温和的条件容易形成并且分离的并且实现了包合络合物的高产率形成。这些环糊精包合络合物容易被储存直到加入一种环糊精组合物中。使用温和的条件、在总体上将少量的环糊精包合络合物加入一种具有容易改变的粘度的可固化的以及可涂覆的或可喷雾的组合物中时，这些环糊精组合物是容易形成、涂覆、并且固化的。这些固化的环糊精组合物容易被储存或者可以在生产线上形成并使用。可变的且精确的量值的环糊精包合络合物容易地且可再现地被加入农产品包装中。将固化的环糊精组合物传送到农产品包装以及包装材料的多种容易实施的方法是有可能的。

[0093] 4．1-甲基环丙烯(1-MCP)作为烯属抑制剂

[0094] 在1-MCP是烯属抑制剂的实施方案中，对于许多农产品物品而言的目标浓度是在约2.5ppb与约10ppm之间、或在约25ppb与1ppm之间。在多个实施方案中，该1-MCP环糊精包合络合物是与α-环糊精一起形成的；即，1-MCP/c/α-CD。影响1-MCP从1-MCP/c/α-CD中释放的、除以上提及的那些因素之外的一个因素是封闭空间内包含的水的量。这要求考虑该封闭空间内提供的水的量、呼吸性农产品材料所释放的水的量、以及该量值随植物的呼吸作用改变时保留在包装内的水的量。

[0095] 在本发明的环糊精组合物、固化的环糊精组合物、经处理的包装材料、和/或经处理的容器中使用了该环糊精包合络合物1-MCP/c/α-CD的本发明的多个实施方案中，农产品被封闭在该容器所限定的封闭体积内，并且该经处理的包装材料被暴露于该封闭体积内的内部气氛中。此种暴露在不同的实施方案中是一个固化的涂层在该内部气氛中的直接暴露、亦或是这样一个施加在包装外部的涂层的间接暴露，其中该包装对水、1-MCP、或二者是可渗透的。该封闭体积包括一个适当的且活性量值的水，使得1-MCP/c/α-CD将1-MCP以足以抑制农产品熟化或成熟的浓度释放到包装内部。1-MCP也提供将包装材料暴露于受控水平的水蒸气和/或液态水中而从包装材料中被释放。水蒸气辅助的、1-MCP从环糊精包合络合物1-MCP/c/α-CD中的释放在Neoh,T.Z等人的Carbohydrate Research 345(2010),2085-2089中进行了探索和详细描述。在多个实施方案中，该固化的环糊精组合物在足以在该封闭体积内并且在水蒸气的存在下维持一个抑制熟化或成熟的量值的烯属抑制剂的程度上对烯属抑制剂和水蒸气二者均是可渗透的。

[0096] Neoh,T.Z等研究人员的Carbohydrate Research 345(2010),2085-2089研究了1-MCP/c/α-CD的动态的络合物解离并且观察到增大的湿度总体上触发了1-MCP络合物的解离。然而，这种解离在80％的相对湿度下大大减速，推测是由于该结晶结构的坍塌；接着在90％的相对湿度下观察到对应于络合物溶解的突然解离。然而，这些研究人员注意到，如本

发明的发明人所做的那样，甚至在100％的相对湿度下，小于20％的络合的1-MCP被释放。实际上，在实验结束时平均起来小于总量的五分之一(约17.6％)的络合的1-MCP被解离，而约83.4％的1-MCP仍然是络合的。

[0097] 在某些实施方案中，在被包装的农产品的分配和储存过程中，当储存温度在约0℃与约20℃之间时，在该农产品周围的封闭体积内的相对湿度将在约50％与约100％之间，这是由于来自该封闭的包装体积内农产品呼吸作用的正常水分损失。该包装的封闭体积内湿度的增大在多个实施方案中足以使一部分1-MCP从1-MCP/c/α-CD中释放。其他实施方案，通过在密封而形成该封闭体积之前加水来调节该经处理的容器的内部湿度。在一些这样的实施方案中，该封闭体积内的相对湿度是通过在包装过程中由增湿器来对空气加入湿气(水雾、喷雾或蒸汽)或通过控制该包装本身之中包装位置中的环境的湿度、或通过这二者来提供的。

[0098] 出乎意料地，本发明的固化的环糊精组合物在增大水的量值时继续释放更高浓度的烯属抑制剂，甚至当封闭空间内的水的量达到并且超过在空间体积和温度给定时产生100％的相对湿度所必须的量值时。因此，例如在某些实施方案中，由经处理的包装材料来形成一种包装；加入活的植物材料，并且将该包装密封。起初，该包装包含小于100％的相对湿度；随着该植物材料在包装内呼吸，达到了100％的相对湿度。随着湿度增大，该包装内的气氛中存在的烯属抑制剂的量值也增大。在某些实施方案中，植物材料所释放的水的量超过了构成100％相对湿度的这个量，这样形成了液态水。在这样的实施方案中，我们已发现在包装中释放出的烯属抑制剂的量继续增大，即使蒸气相的水的量不能增大而仅仅液态水被释放到密封的包装气氛中。在我们的实验中，我们发现了在一个封闭空间内由这些固化的环糊精组合物所释放的烯属抑制剂的水平继续随着加入水量的增大而以可预测的方式增大，与该水是处于蒸气或液体形式无关。

[0099] 当随着加入络合物中的水而变来测量1-MCP的解离(释放)时，一个封闭空间内的水的量与1-MCP从1-MCP/c/α-CD络合物中释放的关系是非常出人意料的。在典型的环境温度下α-CD的水溶解度为14.5克/100mL或14.5wt-％。如下面的实验部分中的对照实例A中所报告的，要求超出完全溶解α-CD所需量值的显著过量的水来使100％的1-MCP从该络合物中解离。所存在的水的量与1-MCP从1-MCP/c/α-CD中解离之间的关系已经在单独供应的络合物中、并且在本发明的固化的环糊精组合物中得到证实。水与1-MCP解离之间的关系的重要性对于采用这种技术是最重要的，因为：

[0100] 1)水果和蔬菜周围的气氛中的1-MCP量值是在国家到国家的基础上规定的；并且

[0101] 2)对于不同类型的农产品材料而言由1-MCP得到的效益(即，保质期延长)与暴露浓度不同(参见例如S.M以及Dole,J.M的Postharvest Biology and Technology28(2003),1-25)；进一步地，使用过量的1-MCP处理浓度时对某些农产品材料的有害作用是有可能的。

[0102] 在写这篇文章时，在国家到国家的规定的两个实例中，美国环保局(EPA)目前通过联邦食品、药品和化妆品法案第408节的法律权限将1-MCP限制为在空气中最大1ppm；并且欧盟健康与消费者保护理事会和欧洲食品安全局成员国类似地在不同指令下规定了1-MCP，将1-MCP限制在范围从2.5ppb v/v至1ppm v/v的量。

[0103] 因此，在多个实施方案中，必须通过控制掺入包装结构中的1-MCP总量以及1-MCP从包合络合物中的释放二者来仔细管理包装的顶部空间内的1-MCP解离。另外，在多个实施

方案中，固有地可被本发明的固化的环糊精组合物吸附或吸收的残余水的量进一步影响了1-MCP的解离。在多个实施方案中，该环糊精本身的亲水性质增大了水与一种环糊精包合络合物有待结合入其中的固化的环糊精组合物的相容性。

[0104] 在本发明的经处理的包装材料中所用的环糊精包合络合物是1-MCP/c/α-CD的本发明的实施方案中，对于具体的包装应用所要求的该气氛中1-MCP的量是基于几个因素来计算的；接着将涂层厚度以及涂覆区域(即，总的涂覆体积)在该封闭体积、包含在固化的环糊精组合物中的1-MCP/c/α-CD的浓度、以及实现目标气氛时络合的1-MCP/c/α-CD(对比未络合的α-CD)的近似分数的基础上进行改变。在这样的计算中必须加以考虑的因素包括：该包装内的任何保湿剂或干燥剂、该固化的环糊精络合物对水和1-MCP的渗透性/吸附性/吸收性、该包装材料对水和1-MCP的渗透性/吸附性/吸收性、该包装内尺寸的任何受控的或改性的气氛、以及目标农产品材料的呼吸速率。例如，如果要求一种含1ppm1-MCP的气氛并且目标的封闭体积是1升，则假定是100％的络合并且固化的环糊精组合物的总体密度为1g/cm^3，使用理想气体定律转换，含有在总计2cm^2的区域内涂覆了12.7μm厚的1.71wt％α环糊精的一种固化的环糊精组合物将在水蒸气的存在下对该封闭体积提供目标的1ppm的1-MCP。在多个实施方案中，1-MCP/c/α-CD的目标重量范围是每升封闭体积为25微克至1微克。在这样的计算中，实现了将目标涂覆量传送给目标封闭体积的价值。以上描述的某些实施方案对于将精确测量的量值的1-MCP传送给一个封闭体积、并且使得将容易改变的量值的环糊精组合物传送给一个目标容器而言是特别有利的。例如，在某些实施方案中，普遍理解的是喷墨印刷将精确的并且容易改变的体积的材料传送给一个容易改变的体积上的基底。在其他实施方案中，将该包合络合物加入一个标签上的粘合剂配方中、接着将一个精确大小的标签切割以施加到一种包装材料上，导致将精确量值的1-MCP/c/α-CD传送给了该经处理的包装材料。

[0105] 实验部分

[0106] 实例1

[0107] 使用Neoh,T.L等人J.Agric.Food Chem.2007,55,11020-11026“Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene intoα-Cyclodextrin.”中描述的技术由α-环糊精和1-甲基环丙烯(1-MCP)形成了一种环糊精包合络合物。该包合络合物被称为“1-MCP/c/α-CD”。对一个500mL的瓶子装入97.0g丙烯酸异冰片酯、1.0g己二醇二丙烯酸酯、1.0g 1-MCP/c/α-CD、以及1.0g 1-羟基环己基二苯甲酮(从Tarrytown,NY的Ciba Specialty Chemicals Corp.得到的IRGACURE® 184)。将这个瓶子紧密盖住并且通过简单用手振荡瓶子来混合这些组分。

[0108] 用一个计量滴管移出约2mL的该混合物并分散到一个8.5英寸乘11英寸的PET薄膜上并使用一个具有25微米的传递厚度的计量杆(迈耶杆)进行拉伸。接着将该涂覆的PET薄膜放在一个以200瓦特每英寸(79瓦特/cm)工作的中压水银弧光灯下方约5cm的一个平坦表面上。在灯下30秒之后，将该薄膜去除。将一个有机硅涂覆的PET片材(约50微米厚)放在该固化的涂层上方并允许其在一个实验室长凳上静置过夜。

[0109] 使用一个模切机来切割出该片材的涂覆的部分的1cm乘1cm正方形。从该涂覆的正方形中去除衬里并且将该涂覆的正方形放在一个250mL的血清瓶中。然后用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将该瓶子密封。在将该涂覆的正方形引入瓶中1小时后测量1-

MCP的顶部空间浓度。使用气相色谱法通过用直接地接口连接到具有FID检测器的GC柱上的一个气体采样阀来从样品瓶中去除1mL气体而量化1-MCP的顶部空间浓度。检测不到1-MCP的可测浓度，因为这个罐的顶部空间内缺乏湿度。

[0110] 然后向这个罐中注入50μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触该涂覆的正方形。在注入水之后允许这个被密封的罐在实验室长凳上静置一个小时，然后对第二个顶部空间样品进行分析。在注入水24小时之后分析一个最后的顶部空间样品。在注入水1小时之后，在顶部空间测得0.5ppm的1-MCP。在24小时之后，在顶部空间测得0.5ppm的1-MCP。

[0111] 实例2

[0112] 使用Neoh,T.L等人的J.Agric.Food Chem.2007,55,11020-11026“Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene intoα-Cyclodextrin”中描述的技术形成了1-丁烯与α-环糊精的一种包合络合物，除了是将1-丁烯(99.0％纯的，Scott Specialty Gases,Plumsteadville,PA)而非1-MCP通入一个饱和的α-环糊精溶液中。在这个过程中形成了一种沉淀物，将该沉淀物通过滤过一个10微米的玻璃料过滤器进行收集、并在环境温度和0.1mm Hg下干燥约24小时。该包合络合物被称为“1-丁烯/c/α-CD。”

[0113] 通过将100mg所收集并干燥过的沉淀物加入一个装配有膈膜盖的250mL玻璃瓶中来对1-丁烯/c/α-CD进行分析，仔细确保没有粉末粘在瓶壁上。约1小时之后，使用直接地接口连接到气相色谱仪(GC;Hewlett Packard 5890)上的一个六通、双位的气体采样阀(Valco#EC6W)从该瓶中移出约250μL的顶部空间气体，该气相色谱仪使用了一个RTx-5GC柱、30m×0.25mm I.D.、0.25μm的膜(从Bellefonte,PA的Restek,Inc.得到)并且装配有火焰离子化检测器(FID)。检测不到1-丁烯的可测浓度，因为该瓶的顶部空间内缺乏湿度(水蒸气)。然后穿过该膈膜将3mL水注入该瓶中，并将该瓶放在一个机械振荡器上并剧烈混合约1小时。振荡之后，去除250μL的顶部空间气体并将其加入一个装配有膈膜盖的250mL空瓶中，其中该瓶内部用氮气进行吹扫。使用气相色谱法通过用直接地接口连接到GC柱上的一个六通、双位的气体采样瓶(Valco#EC6W)从该250mL瓶中移出250μL气体来量化1-丁烯的顶部空间浓度，该GC柱具有FID检测器，该检测器之前用一个6点1-丁烯(99.0％纯的，Scott Specialty Gases,Plumsteadville,PA)校准曲线进行了校准。采用这种方法，发现的络合的1-丁烯/c/α-CD的产率为72.5％。

[0114] 对一个20mL的瓶装入VEGRA® UV Coating VP 10169/60MF-2NE(从Vegra GmbH of Aschau am Inn,Germany得到;它是用于4mm的DIN杯中在20℃下的粘度70sec的Vegra UV涂层VP 10169MF-2的一种形式)以及0.2g的1-丁烯/c/α-CD。将这个瓶子紧密盖住并且通过用手振荡瓶子来混合这些组分直到分散均匀。

[0115] 用一个滴管移出约3mL的该混合物、分散在一个玻璃盘上。使用一个橡胶墨料辊来将该混合物铺展在该玻璃以及辊上。接下来，使用该辊来将该混合物涂覆在一个20cm乘20cm的聚乙烯挤出物涂覆的纸区段的被涂覆的侧上(REYNOLDS® Freezer Paper,90微米的总厚度)。该辊传送了0.3微米的涂层标称厚度。使用一个剃须刀片来从该涂覆的片材上切割下一个5cm乘10cm的矩形。接着用手使该涂覆的切下的矩形在一个以200瓦特每英寸(79瓦特/cm)工作的中压水银弧光灯下方约10cm处穿过。暴露于该灯下1.5秒之后，将该固化的矩形移出。允许该固化的矩形在实验室长凳上静置过夜，涂层一侧向下。

[0116] 以这种方式制作六个重复的矩形。将各个矩形放在一个250mL的血清瓶中。然后用

一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将这六个瓶密封。使用气相色谱法通过用直接地接口连接到具有FID检测器的GC柱上的一个六通、六位的气体采样阀从样品瓶中移出250μL气体而量化1-典型的顶部空间浓度。在该瓶的顶部空间中没有检测到1-丁烯的可测浓度。

[0117] 然后向每个瓶中注入50μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触这些涂覆的矩形。在注入水0.5、1、2、4、8、24、和96小时之后对这六个密封的瓶的每一个的顶部空间进行分析，其中对每次分析都移出该250mL瓶的顶部空间体积的约3mL。在每次采样中，通过对照一个六点1-丁烯校准曲线(具有0.998的相关系数)的气相色谱法来量化从这些UV涂覆的矩形中释放的1-丁烯的量。表1和图1展示了六个重复的1-丁烯顶部空间浓度样品的平均值以及标准偏差。

[0118] 表1.根据实例2的程序的1-丁烯的顶部空间浓度。

[0119]

小时	1-丁烯 平均值，ppm（v/v）	标准偏差 （ppm）
0.5	0.46	0.24
1	1.5	0.55
2	3.0	0.61
4	4.9	0.78
8	6.0	0.35
24	7.6	1.6
96	7.8	1.7

[0120] 实例3

[0121] 对一个20mL的瓶装入9.6g的VEGRA®UV涂层VP 10169/60MF-2NE(从Vegra GmbH of Aschau am Inn,Germany得到;它是用于4mm的DIN杯中在20℃下的粘度70sec的Vegra UV涂层VP 10169MF-2的一种形式)。接着向该瓶子加入0.4g的1-MCP/α-环糊精络合物(4.7%1-MCP,从Spring House,PA的AgroFresh得到)，称为“1-MCP/c/α-CD”。然后将这个瓶子紧密盖住并且用手振荡瓶子直到这些共混物似乎均匀分散，产生了4.0wt-%1-MCP/c/α-CD共混物。以相同的方式制备三种另外的共混物，包含2.0wt-%、1.0wt-%以及0.5wt-%的1-MCP/c/α-CD。

[0122] 使用一个橡胶墨料辊、用实例2的技术来将一个薄的(标称的是0.3μm)涂层传送到一个20cm乘20cm的聚乙烯挤出物涂覆的纸质片材上。

[0123] 使用剃须刀片从每个片材的涂覆的部分中切下2.5cm×10cm的矩形。然后使用实例2的程序固化这些涂覆的矩形片材。将各个切下的涂覆的矩形放在一个250mL的血清瓶中。然后用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将该瓶密封。然后向每个瓶中注入20μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触这些涂覆的矩形。在注入水24小时之后，使用实例2中所用的技术、并且采用实例2中描述的六点1-丁烯校准曲线来分析1-MCP的顶部空间。表2和图2给出了这些涂覆的并且固化的矩形片材中每一个的24小时的平均1-MCP顶部空间浓度和标准偏差。这些数据展示出，当暴露于水蒸气(湿度)中时随着该涂层中1-MCP/c/α-CD的wt-%增大，1-MCP以线性方式(0.99的相关系数)释放到顶部空间中。

[0124] 表2.根据实例3的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0125]

Wt-% 1-MCP/c/α-CD	1-MCP 平均值，ppm（v/v）	标准偏差 （ppm）
0.5	0.09	0.03
1	0.20	0.02
2	0.56	0.13
4	1.1	0.22

[0126] 实例4

[0127] 根据实例3的技术制备了一种4.0wt-%1-MCP/c/α-CD共混物。使用一个橡胶墨料辊、用实例2的技术来将一个具有0.3μm的标称厚度的涂层传送到一个20cm乘20cm的聚乙烯挤出物涂覆的纸质片材上。根据实例2的程序使该涂覆的片材固化。

[0128] 使用一个剃须刀片从该片材的涂覆的部分中切下的26cm^2、52cm^2、以及78cm^{2}样品。将各个样品放在一个250mL的血清瓶中。然后用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将这些瓶密封。然后向每个瓶中注入20μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触该测试样品。根据实例3的技术在注入水0.17小时、0.5小时、1小时、2小时、4小时和24小时之后进行瓶的顶部空间分析。表3和图3中提供了随测试样品的面积和时间而变的1-MCP顶部空间浓度。这些数据展示出，当暴露于水蒸气(湿度)中时随着具有4.0wt-%1-MCP/c/α-CD的涂覆的表面积的增大，1-MCP随着时间过去是以一种可预测的方式被释放。

[0129] 表3.根据实例4的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0130]

时间 小时	26 cm² 1-MCP (ppm -v/v)	52 cm² 1-MCP (ppm -v/v)	78 cm² 1-MCP (ppm -v/v)
0.17	0.25	0.66	1.7
0.5	1.5	2.2	3.4
1	2.4	4.2	5.2
2	3.7	7.0	7.9
4	5.8	9.9	12.4
24	9.6	16.1	20.0

[0131] 实例5

[0132] 从如实例3中制备的、并且具有1.0wt-%、2.0wt-%以及4.0wt-%的1-MCP/c/α-CD的20cm乘20cm片材的涂覆的部分上使用剃须刀片切割下5cm×10cm的矩形，并且将这些涂覆的矩形根据实例2的技术进行固化。将这些矩形单个地放在250mL的血清瓶中。然后用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将这些瓶密封。然后向每个瓶中注入20μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触该测试样品。在注入水4、8、24和48小时之后使用实例3的技术对

瓶的顶部空间进行分析。结果提供在表4和图4中并且给出了不同wt-%的1-MCP/c/α-CD涂层随时间而变的平均顶部空间浓度和标准偏差。这些数据展示出，当暴露于水蒸气(湿度)中时随着该涂层中1-MCP/c/α-CD的wt-%增大，1-MCP随着时间过去是以一种可预测的方式释放到顶部空间中。

[0133] 表4.根据实例5的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0134]

Wt-%，1-MCP/c/α-CD，被涂覆的	小时	顶部空间中的1-MCP（ppm -v/v）	标准偏差
1	4	0.96	0.15
1	8	2.0	0.44
1	24	3.6	0.98
1	48	4.0	1.2
2	4	3.5	1.2
2	8	7.8	2.6
2	24	17.8	5.9
2	48	21.2	7.5
4	4	7.5	0.08
4	8	13.5	1.3
4	24	24.0	1.8
4	48	28.0	0.05

[0135] 实例6

[0136] 对一个100mL的石英烧杯装入54g的丙烯酸2-异辛酯、6g的丙烯酸、以及0.60g的1-羟基环己基苯基酮(IRGACURE®184，Tarrytown，NY的Ciba Specialty Chemicals Corp.)。该烧杯装配有一个机械搅拌器，并且鼓入干的氮气的同时将这些内含物混合约5分钟。然后用位于烧杯一侧约15cm处的一个在79瓦特/cm下工作的中压水银弧光灯照射该烧杯。当烧瓶的内容物具有蜂蜜状的一致性时关闭这个灯，在约1.5分钟。对该烧杯进一步装入3.23g的1-MCP/c/α-CD、0.89g的IRGACURE®、184、5.8g的丙烯酸异辛酯、以及0.72g的丙烯酸。混合该烧杯的内含物直到均匀分散，约5分钟。

[0137] 用一个计量滴管移出该瓶中约4mL的混合物并分散到一个30.5cm乘30.5cm的白纸标签纸上并使用一个具有25微米的传递的涂层厚度的计量杆(迈耶涂覆杆#30)进行拉伸。接着将一个21.5cm乘28cm的有机硅涂覆的聚酯(PET)薄膜片材(120μm厚，从St.Paul，MN的3M Company获得)放在该涂覆的标签纸上，采取小心不夹带空气泡。使用一个切纸机将这些涂覆的并且被覆盖的标签纸切割成多个10cm乘20cm的矩形。用手使这些切割的样品在一个以79瓦特/cm的中压水银弧光灯下方约15cm处穿过；使用在该UV灯下方的多次手动通过、或在该灯下方约30秒来固化该粘合剂。允许这些固化的涂覆的标签纸片材在实验室长凳上静置过夜，PET一侧向上。

[0138] 使用一个切纸机来从这些片材上切割下六个重复的2.5cm乘2.5cm的正方形。因为该UV固化的涂层组合物是一种压敏粘合剂或PSA，则将这些2.5cm乘2.5cm的正方形称为

“PSA标签”。将各个PSA标签(其中有机硅涂覆的PET仍然在位)放在一个250mL的血清瓶中。用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将每个瓶密封。在将PSA标签引入一个瓶中1小时之后,使用实例3的技术来测量1-MCP的顶部空间浓度,除了从样品瓶中去除250μL的气体以供分析。1-MCP在0.01ppm的定量界限以下。

[0139] 然后向每个瓶中注入50μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触这些标签。在10分钟、30分钟、和60分钟时使用实例3的技术对密封的瓶的顶部空间进行分析。在注入水16小时之后分析一个最后的顶部空间样品。这些数据在表5中示出。这些数据展示出,当暴露于水蒸气(湿度)中时1-MCP从PSA标签中被释放到顶部空间中并且其浓度随时间增大。

[0140] 表5.根据实例6的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0141]

小时	1-MCP ppm(v/v)平均值	标准偏差
0.17	0.01	0.01

[0142]

0.5	1.3	0.84
1	3.6	0.75
16	29.7	8.0

[0143] 实例7

[0144] 这种方法被设计用于测量1-MCP在从一个粘在限定了一个固定体积的聚乙烯薄膜表面上的PSA标签中释放之后穿过该薄膜而进入这个限定的、固定体积的顶部空间中的渗透性。该方法论模拟了一种起初具有低的相对湿度的柔性薄膜的顶部空间,其中一个含1-MCP的PSA标签粘在该包装外部。随着该包装内的湿度由于新鲜农产品的呼吸作用而升高,水蒸气浓度增大并且它穿过该包装膜扩散至外部环境中、但是也进入PSA中。因此,由于水蒸气扩散穿过该薄膜而进入粘在包装薄膜外部的1-MCP粘性合标签上;测量了从该标签粘合剂释放到该固定的体积(顶部空间)中的1-MCP。

[0145] 将根据实例6的程序制成的一种涂覆的、固化的标签纸片材用手切割成11cm直径的圆形。接下来从该标签中去除PET衬里并将该标签通过PSA粘到一个13.5cm直径、1密尔(25μm)厚的聚乙烯(PE)薄膜(从Schaumburg,IL的Pliant Corporation得到)上。然后将这个结构的纸侧用铝箔覆盖。将该箔片/纸/PSA/PE分层结构安装在一个1,000mL玻璃反应釜底部(6947-1LBO,来自Corning,NY的Corning Glass)的开放端上并使用多个铝密封圈将其密封在该釜的玻璃凸缘上。将该分层的结构在该11cm的开口上定向,使得PE膜朝内并且铝朝外。用一个有机硅膈膜端口来修改该玻璃反应釜以允许对该1,000mL的顶部空间进行采样。顶部空间分析是通过从该1,000mL的玻璃釜中移出250μL的顶部空间体积并根据实例3的技术进行分析而进行的。

[0146] 在将薄膜和标签密封到反应釜顶部的凸缘上之后两小时并且不在该1,000mL体积内添加任何水;进行初始的顶部空间分析并且该分析没有揭示可检测的1-MCP水平(<0.01ppm)。接着通过该膈膜端口将200μL水加入该玻璃釜的内部。在注入水17、25和90小时之后使用实例3中所用的技术对1-MCP进行顶部空间分析。在注入水17小时、25小时、和90小时后,1-MCP顶部空间浓度分别是3.6ppm、7.0ppm和8.0ppm的1-MCP。这些结果证明,含1-MCP并且粘到蒸气可透过的薄膜表面上的一个PSA涂覆的标签可以在包装顶部空间内部注入水

蒸气之后将1-MCP释放到包装顶部空间内部。

[0147] 对照实例A

[0148] 在典型的环境温度下α-CD的水溶解度为14.5克/100mL或14.5wt-%(Szejtli,J.(1988),Cyclodextrin Technology,Kluwer Academic Publishers,page 12)。获得了1-MCP/c/α-CD粉末的一个样品(Spring House,PA的AgroFresh)。根据供应商的规格表,1-MCP是4.7wt%的α-CD或是基于1-MCP与α-CD的1:1理论摩尔比的88.7wt%1-MCP的络合物;这对应于得到的8,600ppm的顶部空间浓度。进行一系列测试来测量随着加入的水而变1-MCP从所供应的1-MCP/c/α-CD中的解离。首先,将所供应的1-MCP/c/α-CD粉末的多个0.1的等分部分加入5、250mL瓶的每个之中,然后用TEFLON®为面的膈膜将这些瓶加盖。通过注射器将不同量值的水加入这些瓶中,并接着将这些瓶机械振荡一小时、之后根据实例3的程序对1-MCP进行顶部空间测量。对每0.1g所供应的1-MCP/c/α-CD络合物加入的水的量、以及1小时后在约20C得到的顶部空间测量结果在表6中示出。

[0149] 我们的测试结果显示5.8wt%1-MCP或111wt%1-MCP/c/α-CD络合物(大于1:1的络合物)产生了10,610ppm的顶部空间浓度。在每0.10克1-MCP/c/α-CD时1.0克水的浓度下,即使1-MCP仅66%被解离,也超过了α-CD的水溶解度。使用多项式回归来计算表6中的五个样品在顶部空间内100%RH下的解离(即,每250mL体积为4.3毫克水,这个信息的来源和计算见实例8)。在100%RH解离的1-MCP的计算值为18wt-%。

[0150] 这些结果是出人意料的,因为要求高出完全溶解α-CD(14.5克/100mL,如以上报告的)所要求的量的限制过滤的水来解离100%的络合的1-MCP。

[0151] 表6.根据对照实例A的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0152]

H_2O, g	1-MCP, ppm (v/v)
0.25	3,050
0.5	4,750
1.0	6,850
2.0	9,850
3.0	10,610

[0153] 实例8

[0154] 根据实例3的技术制备了一种4.0wt-%1-MCP/c/α-CD涂层共混物。使用实例2的技术用该混合物涂覆一个20cm乘20cm聚乙烯挤出物涂覆的纸质片材。使用一个切纸机来从该片材上切割下九个5cm乘10cm的矩形。用手使这些切下的涂覆的矩形在一个以79瓦特/cm工作的中压水银弧光灯下方约10cm处穿过。暴露于该灯下1.5秒之后,将该样品撤除。允许该固化的样品在实验室长凳上静置过夜,使涂层一侧朝下。

[0155] 将各个固化的样品放在一个250mL的血清瓶中。用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将每个瓶密封。以蒸气形式将对应于20℃下的100%相对湿度(RH)的液态水的量(在http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/vappre.html#c提供)是3g/m^3或17.3g每1000L。20℃的水的密度为0.9982g/mL。因此,在20℃下,将4.3μL的液态水加入一个250mL的封闭体积中并且不含其他水将蒸发而给出100%RH。我们实验室设备的温度为20

℃±5℃。

[0156] 对这些瓶中的三个注入10μL去离子水，三个注入20μL去离子水，并且对三个注入50μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触这些涂覆的正方形。在注入水2小时、4小时、8小时、24小时、和48小时之后对1-MCP进行各个瓶的顶部空间分析，其中该顶部空间分析是使用实例3中所用的技术进行。平均的顶部空间浓度结果和标准偏差在表7和图5中提供。

[0157] 表7.根据实例8的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0158]

H_2O,μL	Time,hr	1-MCP平均值,ppm(v/v)	标准偏差
10	2	1.3	0.77
10	4	2.5	0.81
10	8	3.8	0.94
10	24	7.1	1.5
10	48	10.0	2.0
20	2	2.6	1.1
20	4	5.8	1.3
20	8	9.2	1.7
20	24	15.7	1.9
20	48	20.5	2.0
50	2	8.7	4.1
50	4	18.6	3.6
50	8	30.8	0.42
50	24	55.3	10.7
50	48	63.0	17.0

[0159] 实例9

[0160] 用1-MCP/c/α-CD配置用于热喷墨盒以及工业印刷的UV可固化的墨料并印刷到薄膜上以展示可以如何将UV墨料结合到柔性包装结构中而释放1-MCP。ImTech UVBLK Series 912盒是从Corvallis,or的ImTech Inc.获得。从供应墨料的盒中移出约40g的黑色墨料。将该墨料在一个密闭容器中用3A分子筛干燥过夜以去除墨料中所含的残余水。然后将17.5g的干燥的墨料转移到一个70mL的填充有50g的3mm玻璃珠的辊式磨碎罐中，向其中加入0.875g的1-MCP/c/α-CD到UV墨料中。将该罐密封并在一个辊式磨碎机上以140rpm旋转四小时。在四小时的滚动以分散1-MCP/c/α-CD结束时，加入另外4.375g的干UV墨料，构成一种含4wt-%1-MCP/c/α-CD的墨料。然后将墨料从这些玻璃珠中倒出。

[0161] 使用一种橡胶墨料辊以实例2中描述的方式来将一个不连续的薄的(标称的是3μm)但均匀的UV墨料涂层涂覆到一个10cm乘20cm的PET薄膜区段(120微米厚，从St.Paul,MN的3M Company获得)上。用手使UV墨料涂覆的矩形在一个以79瓦特/cm工作的中压水银弧光灯下方约10cm处穿过，暴露在该灯下1.5秒。允许该固化的样品在实验室长凳上静置过夜，使墨料一侧朝下。

[0162] 使用切纸机从该固化的墨料涂覆的PET薄膜片材上切割下两个样品：20cm^2和81cm^2。将这些样品单个地放在一个250mL的血清瓶中。然后用一个以TEFLON®为面的有机

硅隔膜将这些瓶密封。然后向该瓶中注入200μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触该墨料涂覆的PET薄膜。在将水注入瓶中后，使用实例3中采用的分析技术来测量顶部空间中的1-MCP。测试结果作成了表8；这些结果证实了来自UV墨料的1-MCP释放。这些结果进一步证实，1-MCP缓慢释放，随时间增加而增大瓶的顶部空间浓度。

[0163] 表8.根据实例9的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0164]

小时	20 cm^2 1-MCP ppm (v/v)	81 cm^2 1-MCP ppm (v/v)
0.17	ND	ND
0.5	<0.01	<0.01
1	<0.01	0.05
2	0.01	0.18
4	0.04	--
8	0.05	--
21	--	0.51
27	0.09	--
48	--	0.60
170	0.76	--

[0165] 实例10

[0166] 将来自实例9的该含4wt-%1-MCP/c/α-CD的墨料装回到之前倒空的盒中。再次填充该盒之后，将其安装到一个HP Inkjet 1600C印刷机(从Palo Alto,CA的Hewlett-Packard Company获得)上并且运行校准或头部清洁功能。使用从Microsoft EXCEL软件程序2003(从Redman,WA的Microsoft Corporation获得)得到的中等密度、黑色网状格栅(cross-hatch pattern)来对整个可印刷的页面定格式。使用实例9的该含4wt-%1-MCP/c/α-CD的研磨的墨料将该EXCEL图案的图像印刷到3M,CG3460Transparency Film(用于HP喷墨印刷机的120微米厚的聚酯；从St.Paul,MN的3M Company获得)上。在印刷之后立即用一个25μm聚乙烯薄膜覆盖该透明薄膜的被印刷的一侧，并然后用手使之在一个以79瓦特/cm工作的中压水银弧光灯下方约10cm处穿过，在该灯下暴露3秒，其中聚乙烯一侧朝该灯。该方法论模拟了一种多层柔性包装，其中对该多层柔性材料的一个外部透明层的内表面进行了印刷(称为反印)。然后将该印刷过的表面叠层到其他层上。该外部层本身用于保护墨料免于滥用。

[0167] 设计了以下技术来测量从该反向喷墨印刷的3M Transparency Film中释放的1-MCP穿过PE膜(作为一个多层农产品包装的“内层”)的渗透性。在一种多层农产品包装中，随着该包装内部的湿度由于新鲜农产品的呼吸作用而升高，水蒸气达到了允许它扩散至包装外部的一个浓度。在这个实例中，水也扩散穿过该包含1-MCP/c/α-CD的墨料层。PET膜上的反印的墨料释放的1-MCP在瓶的顶部空间内部的低的1-MCP浓度与多层结构内的高1-MCP浓度的梯度下扩散穿过PE薄膜而进入包装(顶部空间)内部。

[0168] 使用一个切纸机从这个在覆盖有PE的PET片材上具有印刷的固化的墨料的多层结构中切割下一个5.5cm乘16cm的矩形(88cm^2)。将该矩形放在一个250mL的血清瓶中。然后用

一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将该瓶密封。然后向该瓶中注入100μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触该测试样品。在注入水0.17、0.5、1、2、4和24小时之后使用实例3中所用的技术对瓶的顶部空间进行分析。表8中的结果展示了该“多层”薄膜随时间而变的1-MCP顶部空间浓度。

[0169] 如实例9印刷第二片PET透明薄膜，除了该透明薄膜未被PE薄膜覆盖；以实例9的相同方式使用在79瓦特/cm下工作的中压水银弧光灯将所印刷的ImTech UVBLK Series912固化在该PET薄膜上。然后使用一个切纸机来从该片材上切割下一个1.2cm乘16cm的矩形(19cm^2)。将该矩形放在一个250mL的血清瓶中。然后用一个以TEFLON®为面的有机硅隔膜将该瓶密封。然后向该瓶中注入100μL去离子水。要小心使得液态水不直接接触该测试样品。在注入水0.17、0.5、1、2、4和24小时之后使用实例3中所用的技术对瓶的顶部空间进行分析。该“单层”薄膜随时间而变的1-MCP顶部空间浓度也报告在表9中。

[0170] 表9.根据实例10的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0171]

小时	88 cm^2 多层的 1-MCP ppm (v/v)	19 cm^2 单层的 1-MCP ppm (v/v)
0.17	0.25	0.50
0.5	0.46	0.52
1	1.1	0.50
2	1.5	0.51
4	3.2	0.52
24	8.3	0.49

[0172] 实例11

[0173] 聚乙烯挤出物涂覆的纸板是最常用于新鲜农产品包装材料的材料之一。典型地，该纸板是可循环的并且在一侧或双侧上具有一个聚乙烯薄层(一般30μm或更小)。该挤出物涂覆的表面可以涂覆或印刷有一个含1-MCP的UV可固化的涂层。

[0174] 对一个20mL的瓶装入9.6g的UV可固化的涂层配制品(VP 10169/60MF-2NE，从Aschau am Inn,Germany的Vegra GmbH获得)。接着向该瓶中加入0.4g的1-MCP/α-CD(4.7%1-MCP，从School House,PA的AgroFresh得到)。将这个瓶子紧密盖住并且通过用手振荡瓶子来混合这些组分直到这些内含物似乎分散均匀，提供了一种UV可固化的混合物。

[0175] 如下制备了一个聚乙烯涂覆的纸板：使用一个加热的真空压机将一个30μm厚的聚乙烯薄膜加热层层叠到600μm厚固体漂白的硫酸盐(SBS)纸板(从Graphic Packaging International of_获得)的一个20cm×20cm的区段上。使用一个橡胶墨料辊、用实例2的技术来将该UV可固化的墨料的一个薄的(标称的是0.3μm)涂层传送到该实验室制备的聚乙烯涂覆的纸板上。使用一个切纸机来切割出该板的涂覆的部分的20cm乘10cm的矩形。用手使该涂覆的矩形在一个以79瓦特/cm工作的中压水银弧光灯下方约10cm处穿过。暴露于该灯下1.5秒之后，将该样品撤除。允许该固化的样品在实验室长凳上静置过夜，使涂层一侧朝下。

[0176] 固化之后，从这些20cm乘10cm的矩形上切割下5cm乘5cm的区段。将每个区段单个地放入一个250mL的罐(高的干净的WM SEPTA-JAR™,Fisher Scientific P/N 05-719-452；从Waltham,MA的Fisher Scientific获得)中，该罐装配有一个以TEFLON™为面的膈膜

(Fisher Scientific P/N 14-965-84)。对每个罐注入200μL的去离子水。要小心使得液态水不直接接触这些涂覆的矩形。在注入水五个时间段(0.17、0.5、1、2、4和7小时)之后使用实例3中所用的技术对1-MCP进行罐的顶部空间分析。1-MCP的平均顶部空间浓度和标准偏差作成了表10。这些结果例示了随着时间增加,更大量值的1-MCP从UV涂覆的基底中被释放到顶部空间中。

[0177] 表10.根据实例11的程序的1-MCP的顶部空间浓度

[0178]

小时	1-MCP ppm (v/v)	标准偏差
0.17	0.16	0.09
0.5	0.63	0.40
1	1.6	0.67
2	3.6	1.5
4	7.3	2.5
7	12.5	2.8

[0179] 代表性实施方案

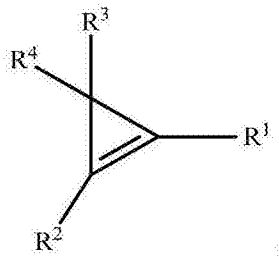
[0180] 我们现在列举本发明的某些代表性实施方案。本发明不受限于这些实施方案并且以上描述的其他实施方案也是本发明的实施方案、或在与下面描述的实施方案的任何组合相结合时是本发明的实施方案。

[0181] 实施方案1.

[0182] 实施方案1适当地单独是或者在进一步与以上描述的或下面清单中的任何另外的限制或要素相结合时是本发明的一个实施方案。实施方案1可以与以上描述的或下面清单中的两个或多个另外的限制或要素的一个组合相结合。以下清单包含了多个限制或要素,它们旨在以任何方式与实施方案1相结合而作为本发明的另外的方面,包括与以上描述的一种或多种其他限制或要素相结合。

[0183] 本发明的实施方案1是一种环糊精组合物,包括一种或多种可辐射聚合的单体以及一种环糊精包合络合物,该环糊精包合络合物包括一种环糊精化合物以及一种在生产中对于乙烯产生的烯属抑制剂,该烯属抑制剂包括一种具有以下结构的化合物

[0184]



,

[0185] 其中每个R^1、R^2独立地是氢或一个C_{1-16}烃基,并且R^3和R^4独立地是氢或一个C_{1-16}烃基,其条件是R^1或R^2中至少一个是甲基。

[0186] 这个另外的限制或要素的清单包括但不限于以下各项:

[0187] a.该一种或多种可辐射聚合的单体,包括丙烯酸、甲基丙烯酸、一种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、或它们的混合物;

[0188] b.该丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯是一种具有1至18个碳的醇的酯并且是一种直链的、支链的、或环状的酯;

[0189] c.该组合物进一步包括一种光敏引发剂；

[0190] d.该组合物进一步包括一种或多种预聚合物；

[0191] e.该环糊精包括一种环糊精衍生物；

[0192] f.该环糊精包合络合物包含约0.1至0.99摩尔烯属抑制剂/摩尔环糊精；

[0193] g.该烯属抑制剂包括1-甲基环丙烯；

[0194] h.该环糊精包括α-环糊精；

[0195] i.该环糊精包合络合物包含约0.80至0.99摩尔1-甲基环丙烯/摩尔α-环糊精；

[0196] j.该组合物包括基于该组合物的重量为0.01wt％至10wt％的该环糊精包合络合物；

[0197] k.该组合物是可涂覆的；

[0198] l.该组合物是可印刷的；

[0199] m.该组合物是一种墨料；

[0200] n.该组合物是一种UV可固化的墨料；

[0201] o.该组合物进一步包括一种或多种着色剂；

[0202] p.该组合物进一步包括一种或多种助黏附剂、防污剂、热稳定剂、氧化稳定剂、水清除剂、辅助剂、增塑剂、或它们中的两种或更多种的组合；

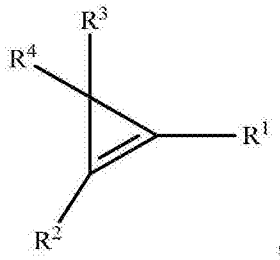
[0203] q.该组合物进一步包括一种或多种干燥剂；

[0204] r.该组合物进一步包括一种或多种含硅胶、分子筛、或其一种组合的干燥剂。

[0205] 实施方案2.

[0206] 实施方案2适当地单独是或者在进一步与以上描述的或下面清单中的任何另外的限制或要素相结合时是本发明的一个实施方案。实施方案2可以与以上描述的或下面清单中的两个或多个另外的限制或要素的一个组合相结合。以下清单包含了多个限制或要素，它们旨在以任何方式与实施方案2相结合而作为本发明的另外的方面，包括与以上描述的一种或多种其他限制或要素相结合。

[0207] 本发明的实施方案2是一种经处理的包装材料，包括一种包装材料以及被布置在该包装材料的一个表面的至少一部分上的一种固化的环糊精组合物，该固化的环糊精组合物包括由一种或多种可辐射聚合的单体得到的一种聚合物以及一种环糊精包合络合物，该环糊精包合络合物包括环糊精以及一种在生产中对于乙烯产生的烯属抑制剂，该烯属抑制剂包括一种具有以下结构的化合物

[0208] 

，

[0209] 其中每个R^1、R^2独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，并且R^3和R^4独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，其条件是R^1或R^2中至少一个是甲基。

[0210] 这个附加的限制或要素的清单包括但不限于以下各项：

[0211] a.该经处理的包装材料包括一种薄膜、片材、箔片、袋子、扁篮、盘、杯、盖、标签、纸

板、纸板箱、或经处理的包装插入物；

[0212] b.该包装材料包括一种聚烯烃或聚酯；

[0213] c.该表面包括一种等离子体处理过的表面；

[0214] d.该经处理的包装材料进一步包括被布置在该包装材料与该固化的环糊精组合物之间的一种底漆；

[0215] e.该固化的环糊精组合物对水和烯属抑制剂是可渗透的；

[0216] f.该固化的环糊精组合物对水和烯属抑制剂具有不同的渗透性；

[0217] g.该经处理的包装材料包括一种薄膜、片材、经处理的包装插入物、或一种标签并且进一步包括被布置在该固化的环糊精组合物顶部的一个衬里；

[0218] h.该衬里对UV光是透明的；

[0219] i.该衬里是一个箔片；

[0220] j.该衬里进一步包括一种或多种干燥剂；

[0221] k.该衬里优选在该衬里与固化的环糊精组合物的界面处是可去除的；

[0222] l.该衬里对水是不可渗透的；

[0223] m.该包装材料对水是不可渗透的；

[0224] n.该包装材料对该烯属抑制剂是不可渗透的；

[0225] o.该包装材料对水是可渗透的、对该烯属抑制剂是可渗透的、或者对水以及烯属抑制剂二者均是可渗透的；

[0226] p.该包装材料是一种选择性可渗透的薄膜；

[0227] q.该固化的环糊精组合物包括一种压敏粘合剂；

[0228] r.该固化的环糊精组合物是作为该包装材料上的一个涂层呈现；

[0229] s.该涂层为约0.01微米至1毫米厚；

[0230] t.该涂层包括印刷的标记；

[0231] u.该固化的环糊精组合物被结合到该包装材料上；

[0232] v.该包装材料包括一种经处理的叠层材料；

[0233] w.该包装材料包括一种经处理的叠层材料，该经处理的叠层材料对其第一侧上的烯属抑制剂是可渗透的并且对于其第二侧上的烯属抑制剂是不可渗透的；

[0234] x.该包装材料包括至少在其一个第一侧上是水可渗透的一种经处理的叠层材料；

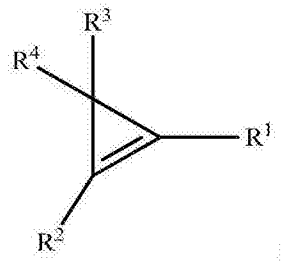
[0235] y.该经处理的包装材料被拉幅。

[0236] 实施方案3.

[0237] 实施方案3适当地单独是或者在进一步与以上描述的或下面清单中的任何另外的限制或要素相结合时是本发明的一个实施方案。实施方案3可以与以上描述的或下面清单中的两个或多个另外的限制或要素的一个组合相结合。以下清单包含了多个限制或要素，它们旨在以任何方式与实施方案3相结合而作为本发明的另外的方面，包括与以上描述的一种或多种其他限制或要素相结合。

[0238] 本发明的实施方案3是一种包括经处理的包装材料的容器，其中该容器包括一个封闭体积，该经处理的包装材料包括被布置在一种包装材料的一个表面的至少一部分上的一种固化的环糊精组合物，该固化的环糊精组合物包括由一种或多种可辐射聚合的单体得到的一种聚合物以及一种环糊精包合络合物，该环糊精包合络合物包括一种在生产中对于

乙烯产生的烯属抑制剂，该烯属抑制剂包括一种具有以下结构的化合物

[0239] 

，

[0240] 其中每个R^1、R^2独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，并且R^3和R^4独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，其条件是R^1或R^2中至少一个是甲基。

[0241] 这个附加的限制或要素的清单包括但不限于以下各项：

[0242] a.该容器是一个袋子、扁篮、盘、杯、或纸板箱；

[0243] b.该固化的环糊精组合物是作为该容器的一个内表面的至少一个部分上的涂层呈现；

[0244] c.该固化的环糊精组合物是作为该容器的一个外表面的至少一个部分上的涂层呈现；

[0245] d.该固化的环糊精组合物是作为一个包装插入物上的一个涂层呈现；

[0246] e.该容器是一个经处理的叠层的容器；

[0247] f.该容器是一个经处理的叠层的容器，其中该叠层材料结构对其第一侧上的烯属抑制剂是可渗透的并且对于其第二侧上的烯属抑制剂是不可渗透的；

[0248] g.该容器是一个经处理的叠层的容器，其中该叠层材料结构至少在其一个第一侧上是水可渗透的；

[0249] h.该容器进一步包括一种干燥剂；

[0250] i.该容器进一步包括一个农产品物品；

[0251] j.该封闭体积包括在约0℃与20℃之间的温度下50％的相对湿度与100％的相对湿度之间；

[0252] k.该封闭体积包括在约0℃与20℃之间的温度下100％的相对湿度并且进一步包括液态水；

[0253] l.该容器包括一种改性的气氛的包装；

[0254] m.该容器包括一种受控的气氛的包装；

[0255] n.该容器包括一个选择性可渗透的薄膜；

[0256] o.该烯属抑制剂在该封闭体积中以约十亿分之2.5至百万分之10的浓度存在；

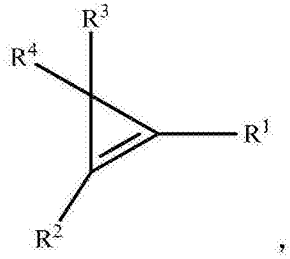
[0257] p.该烯属抑制剂在该封闭体积中以约十亿分之25至百万分之1的浓度存在。

[0258] 实施方案4.

[0259] 实施方案4适当地单独是或者在进一步与以上描述的或下面清单中的任何另外的限制或要素相结合时是本发明的一个实施方案。实施方案4可以与以上描述的或下面清单中的两个或多个另外的限制或要素的一个组合相结合。以下清单包含了多个限制或要素，它们旨在以任何方式与实施方案4相结合而作为本发明的另外的方面，包括与以上描述的一种或多种其他限制或要素相结合。

[0260] 本发明的实施方案4是一种用于制造经处理的包装材料的方法，该方法包括

[0261] 形成一种环糊精组合物，该环糊精组合物包括一种或多种可辐射聚合的单体以及基于该环糊精组合物的重量是约0.05wt％至10wt％的一种环糊精包合络合物，该环糊精包合络合物包括环糊精以及一种在生产中对于乙烯产生的烯属抑制剂，该烯属抑制剂包括一种具有以下结构的化合物

[0262] 

，

[0263] 其中每个R^1、R^2独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，并且R^3和R^4独立地是氢或一个C_{1-16}烃基，其条件是R^1或R^2中至少一个是甲基；

[0264] 将该环糊精组合物以约0.01微米至1毫米的厚度布置在一种包装材料的一个表面的至少一部分上以形成一个涂层；并且

[0265] 将该涂层暴露于一种辐射源中以形成一种固化的环糊精组合物。

[0266] 这个附加的限制或要素的清单包括但不限于以下各项：

[0267] a.该环糊精组合物进一步包括基于该组合物的重量为约0.1wt％至5wt％的一种或多种光敏引发剂，其中该照射是用紫外辐射进行的；

[0268] b.该环糊精组合物进一步包括基于该组合物的重量为约0.1wt％至5wt％的一种或多种光敏引发剂，并且进一步包括将该环糊精组合物在该涂覆之前额外暴露于一个辐射源中，其中该辐射源是紫外辐射；

[0269] c.在该额外暴露之后并且在布置之前将一种或多种另外的单体、一种另外的光敏引发剂、或它们的一个组合加入该环糊精组合物中；

[0270] d.该辐射源是电子束辐射；

[0271] e.该辐射源是紫外辐射；

[0272] f.该涂层被布置在该包装材料的一个主表面的整体上；

[0273] g.该涂层被布置在该包装材料的一个主表面的一部分上；

[0274] h.该布置是通过印刷完成的；

[0275] i.该印刷是凹版印刷、苯胺印刷、或喷墨印刷；

[0276] j.该固化的环糊精组合物包括一种压敏粘合剂；

[0277] k.将一个衬里布置在该环糊精组合物上；

[0278] l.该衬里是在照射之前被布置；

[0279] m.该衬里是在照射之后被布置；

[0280] n.该衬里包括一种干燥剂；

[0281] o.该经处理的包装材料是一个经处理的容器；

[0282] p.该方法进一步包括由该经处理的包装材料形成一个经处理的容器；

[0283] q.该方法进一步包括由该经处理的包装材料形成一个经处理的包装插入物；

[0284] r.该方法进一步包括由该经处理的包装材料形成一个经处理的标签；

[0285] s.该方法进一步包括形成一种经处理的叠层材料；

[0286] t.该方法进一步包括形成一种经处理的叠层的容器；

[0287] u.该方法进一步包括将该固化的环糊精组合物布置在一个具有封闭体积的容器内部，其中该固化的环糊精组合物接触了该封闭体积；

[0288] v.该方法进一步包括将该固化的环糊精组合物布置在一个具有封闭体积的容器的外部，其中该固化的环糊精组合物不直接接触该封闭体积；

[0289] w.该方法进一步包括将一个农产品物品封闭在该容器内部。

[0290] 上述内容披露了本发明的实施方案。在本说明书和权利要求书中，在描述本披露的实施方案时采用的修饰例如一种组合物中成分的量、浓度、体积、加工温度、加工时间、产率、流速、压力、以及类似值、及其范围的词语“约”是指数字量值的变化，这些变化是例如通过用于制造化合物、组合物、浓缩物或用途配制品的典型的测量和处理程序；通过这些程序中的无意的误差；通过用于进行这些方法的起始材料或成分的制造、来源、或品质的差别、以及类似的近似考虑而可能出现的。词语“约”还涵盖了由于具有特定初始浓度或混合的配制品的老化而变化了的量值、以及由于将一种配制品与一种特定初始浓度或混合进行混合或处理而变化了的量值。当用词语“约”来修饰时，所附权利要求包括这些量的等效物。“任选的”或“任选地”是指随后描述的事件或状况可能但不需要发生，并且这种描述包括该事件或状况发生了的情况以及它没有发生的情况。本发明可以适当地包括、组成为、或基本上组成为所披露的或列举的这些要素。因此，在此展示性地披露的本发明可以适当地在缺乏任何未在此明确披露的要素的情况下实施。单数的使用典型地包括并且至少不排除复数。

[0291] 该说明书、附图、实例以及数据提供了对本发明的详细解释，如它迄今为止已经发展的。然而本发明可以在不背离本发明的精神或预期范围的情况下采取其他实施方案的形式。因此本发明归属于所附权利要求书。

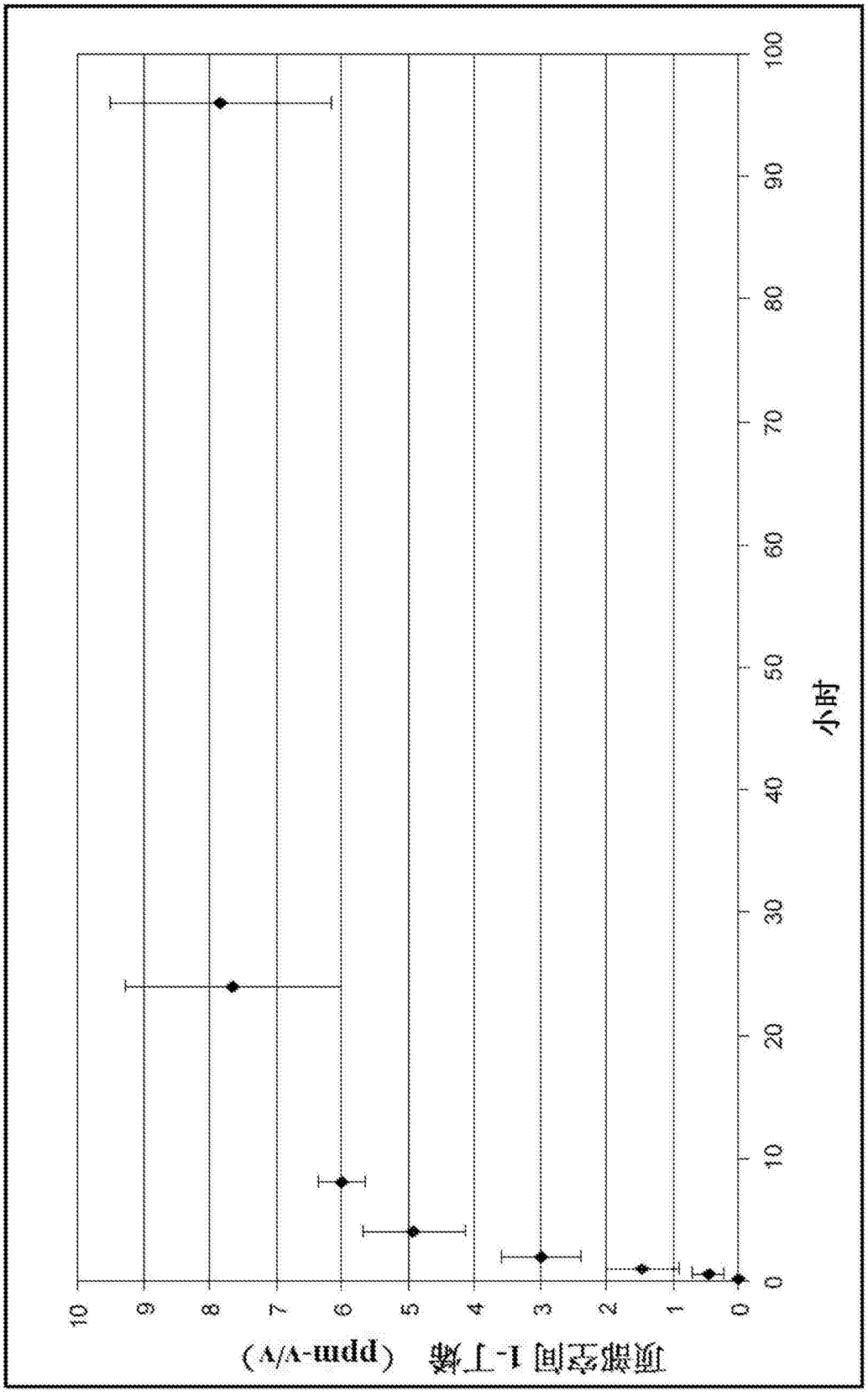


图1

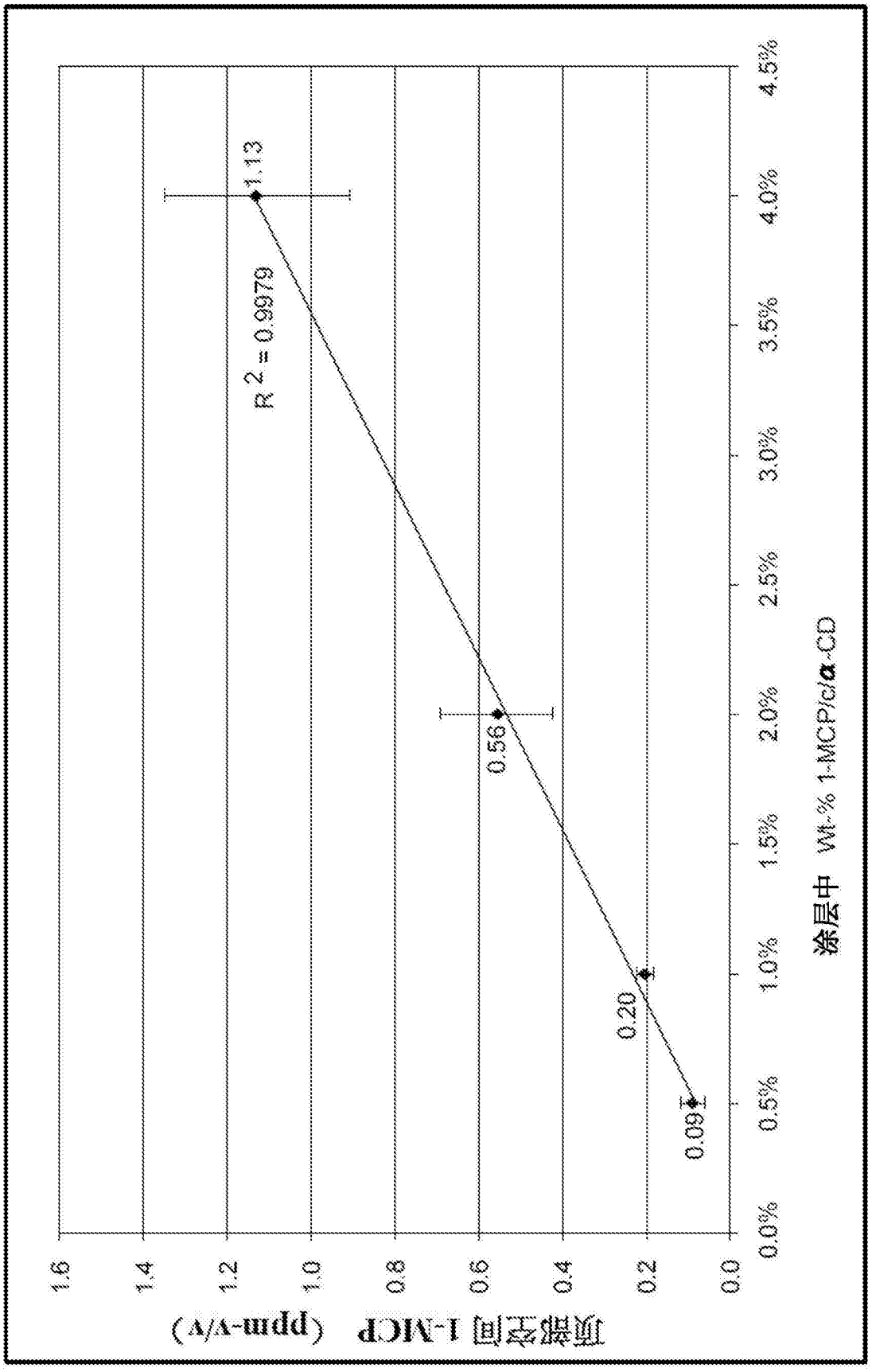

顶部空间 1-MCP (ppm-v/v)
涂层中 Wt-% 1-MCP/cl-α-CD
R 2 = 0.9979
1.13
0.56
0.20
0.09
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.0%
0.5%
1.0%
1.5%
2.0%
2.5%
3.0%
3.5%
4.0%
4.5%

图2

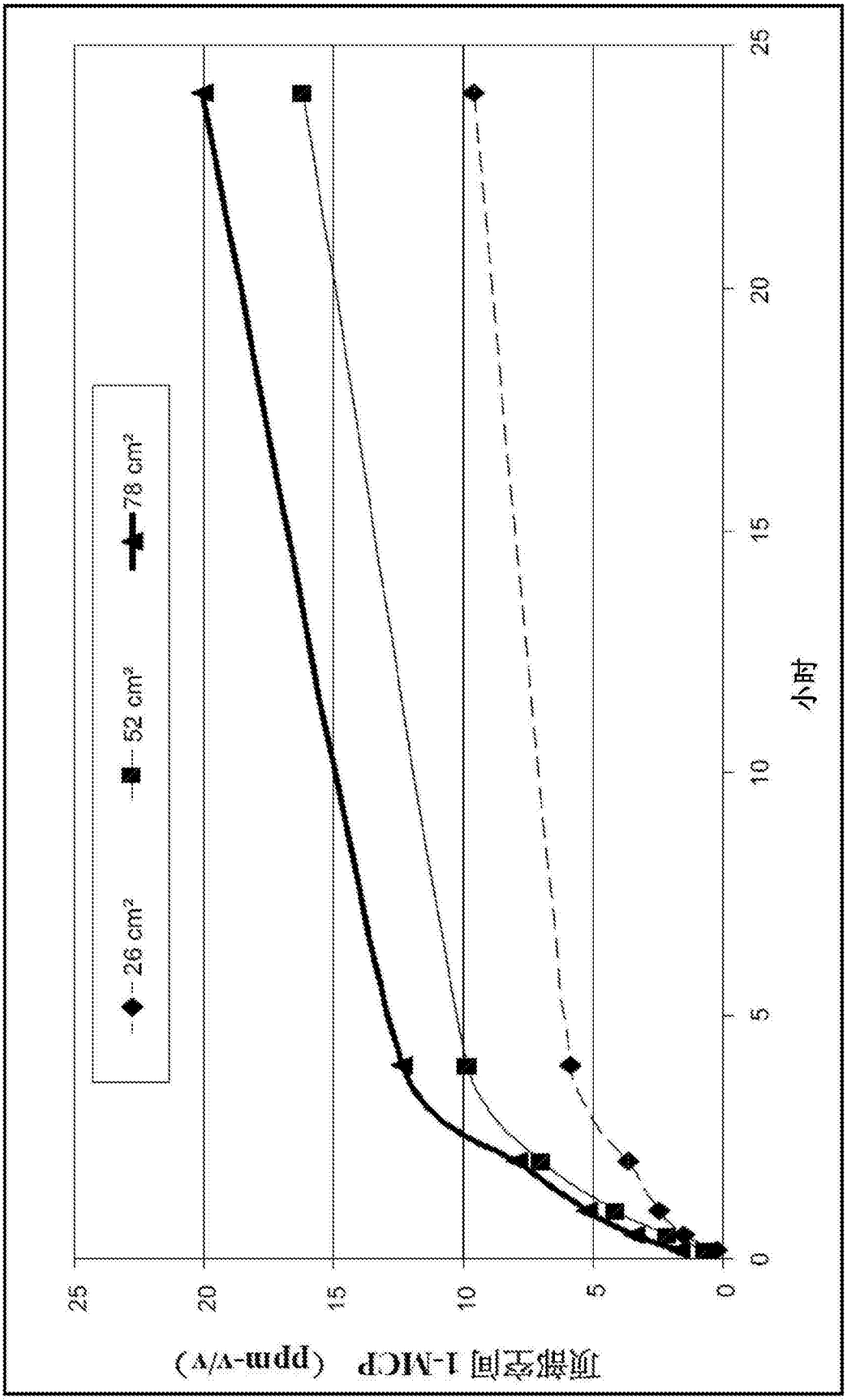


图3

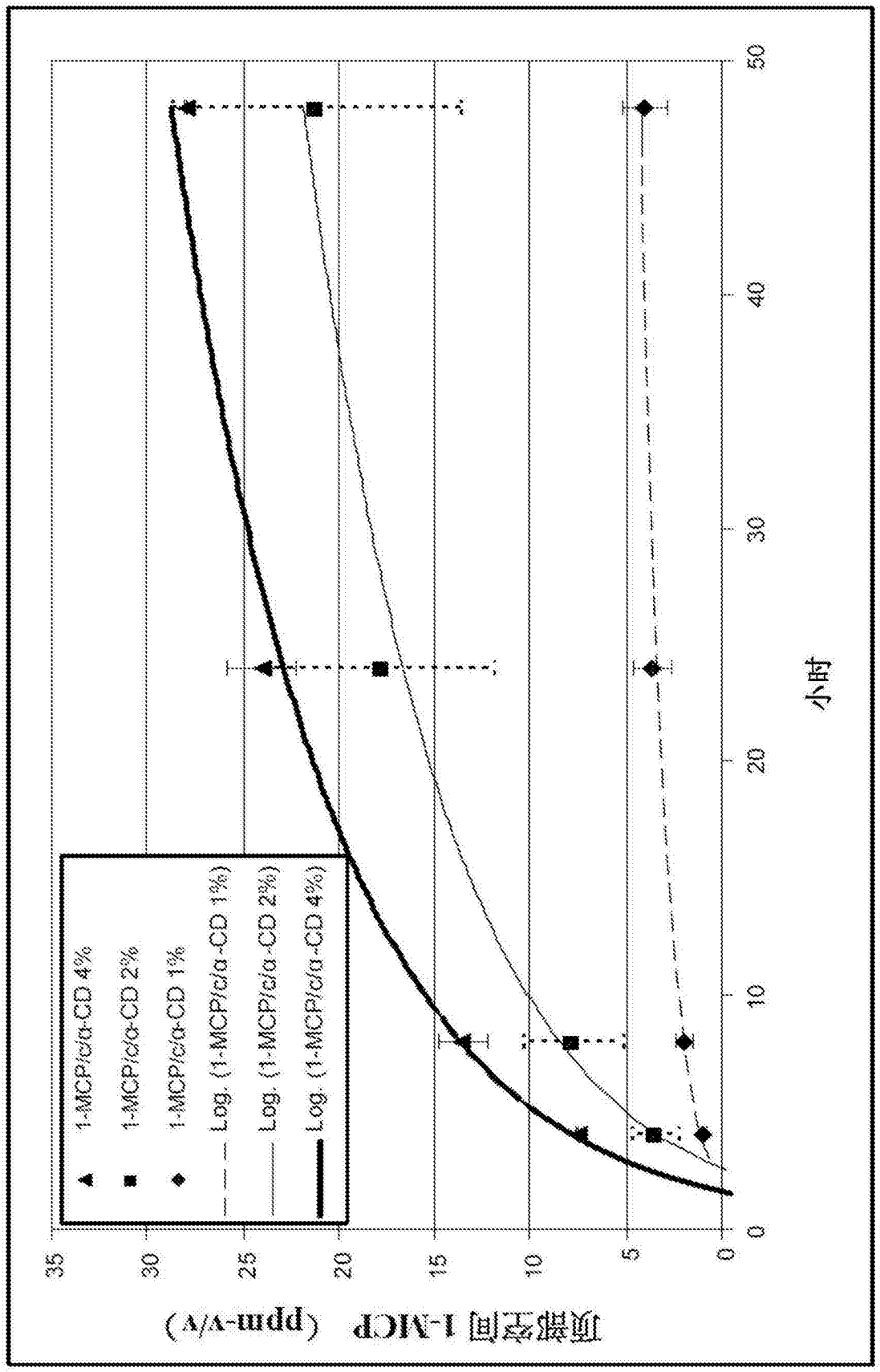

顶部空间 1-MCP (ppm-v/v)
小时
1-MCP/c/α-CD 4%
1-MCP/c/α-CD 2%
1-MCP/c/α-CD 1%
Log. (1-MCP/c/α-CD 1%)
Log. (1-MCP/c/α-CD 2%)
Log. (1-MCP/c/α-CD 4%)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
10
20
30
40
50

图4

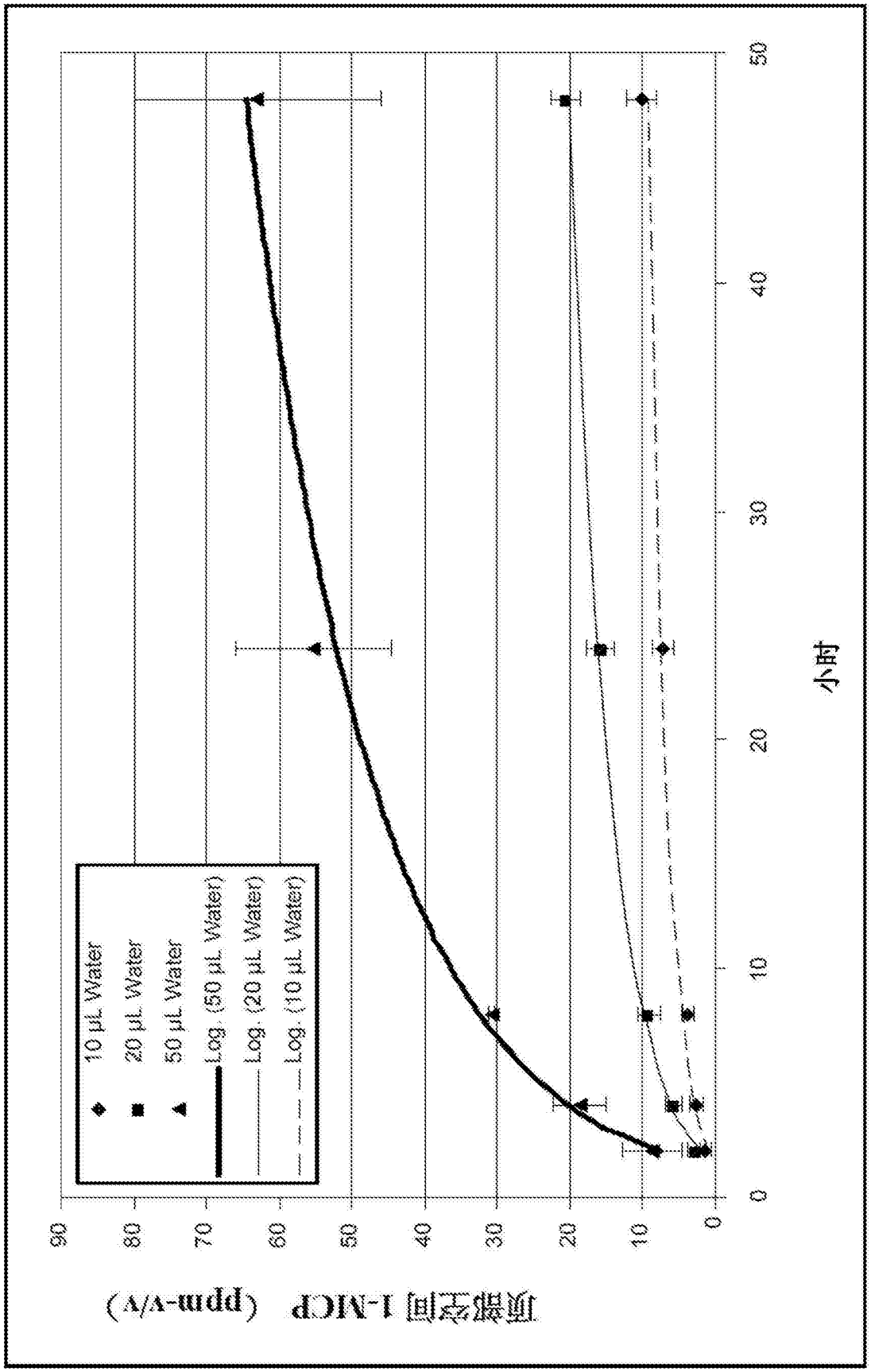

顶部空间 1-MCP (ppm-v/v)
小时
10 µL Water
20 µL Water
50 µL Water
Log. (50 µL Water)
Log. (20 µL Water)
Log. (10 µL Water)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

图5