(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월14일
(11) 등록번호 10-2755063
(24) 등록일자 2025년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*A01N 27/00* (2006.01) *A01N 25/18* (2006.01)
*A01N 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*A01N 27/00* (2013.01)
*A01N 25/18* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7034315
(22) 출원일자(국제) 2019년04월26일
심사청구일자 2022년04월12일
(85) 번역문제출일자 2020년11월27일
(65) 공개번호 10-2021-0030899
(43) 공개일자 2021년03월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/060816
(87) 국제공개번호 WO 2019/207146
국제공개일자 2019년10월31일
(30) 우선권주장
P.425413 2018년04월27일 폴란드(PL)
*(뒷면에 계속)*
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130010482 A
KR1020150058331 A
KR1020120105563 A
KR1019880009664 A

(73) 특허권자
**프레쉬 인셋 에스.에이.**
폴란드, 87-100 토룬, 타데우사 코시우스키 71/208
(72) 발명자
**볼란 안드르제즈**
폴란드, 87-100 토룬, 유엘. 브로니에우스키에고 4/15
**보시아크 마리우스**
폴란드, 87-100 토룬, 유엘. 브로니에우스키에고 6/31
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**강명구, 이경민**

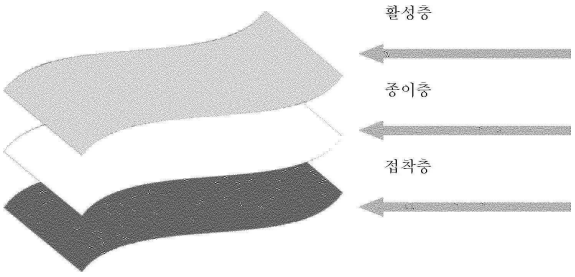
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **1-메틸사이클로프로펜 및 알파-사이클로덱스트린의 복합체를 포함하는 조성물 및 물품**

## (57) 요 약

1-메틸사이클로프로펜 및 α-사이클로덱스트린의 복합체를 포함하는 조성물, 및 조성물을 포함하는 물품이 제공된다. 과일, 채소 및 식물의 숙성 지연에서 조성물 및 물품을 사용하는 방법이 또한 제공된다.

## 대 표 도



(52) CPC특허분류
*A01N 3/00* (2013.01)
(72) 발명자
**파쿨스키 마르신**
폴란드, 87-134 프르지시에크, 유엘. 브스폴나 2비/5
**차즈코브스카 루시나**
폴란드, 82-500 크위드진, 유엘. 볼레슬라바 크로브레고 5/50
**구라노브스카 카타르지나 안나**
폴란드, 87-122 그레보신, 유엘. 코발레브스카 45
**라들로브스카 로크사나 카타르지나**
폴란드, 85-770 비드로스츠, 유엘. 캄피노스카 1/1

(30) 우선권주장
P.425414 2018년04월27일 폴란드(PL)
P.425415 2018년04월27일 폴란드(PL)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

다음을 포함하는 조성물:

(a) 1-메틸사이클로프로펜 및 α-사이클로덱스트린의 복합체 및

(b) 폴리비닐피롤리돈 및 이의 공중합체, 폴리비닐 알코올 및 이의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자 결합제,

중량 대 중량 기준으로 고분자 결합제 대 복합체의 비율은 0.5:1 내지 4:1 범위이고,

여기서 조성물은 수분에 노출될 때 가스 형태의 1-메틸사이클로프로펜을 방출할 수 있고, 상기 조성물은 밀봉된 용기에서 실온에서 85% 상대 습도의 조건에 노출될 때, 조성물이 노출 후 적어도 1 시간의 제1 기간 동안 1-메틸사이클로프로펜을 실질적으로 방출하지 않고 제1 기간 이후 시작하는 적어도 5 시간의 제2 기간 동안 1-메틸사이클로프로펜을 지속적으로 방출함을 특징으로 하는 방출 프로파일을 가짐.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 고분자 결합제 대 복합체의 비율은 중량 대 중량 기준으로 0.5:1 내지 3:1 범위인 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 고분자 결합제 대 복합체의 비율은 중량 대 중량 기준으로 1:1인 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 고분자 결합제는 5,000 내지 15,000 범위의 분자량을 갖는 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 고분자 결합제는 10,000의 분자량을 갖는 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 흡습제를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 흡습제는 글리세롤, 글루코스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 습도 표시 염료를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 제1 기간은 2 시간인 조성물.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 제1 기간은 3 시간인 조성물.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 제2 기간은 적어도 24 시간인 조성물.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 제1 기간은 적어도 3 시간이고 제2 기간은 적어도 24 시간인 조성물.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 조성물은 기재의 표면에 손으로 적용될 수 있는 스틱의 형태인 조성물.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 1-메틸사이클로프로펜은 0.66 wt% 내지 2.2 wt%의 양으로 조성물에 존재하는 조성물.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 1-메틸사이클로프로펜은 0.825 wt% 내지 2.2 wt%의 양으로 조성물에 존재하는 조성물.

**청구항 16**

(a) 제1 표면 및 제2 표면을 갖는 기재; (b) 제1 표면에 제공된 제1항의 조성물; 및 (c) 제2 표면에 제공된 접착제를 포함하는 접착 라벨.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 기재는 종이 기재를 포함하는 접착 라벨.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2018년 4월 27일에 출원된 폴란드 특허 출원 번호 P.425413, 2018년 4월 27일에 출원된 폴란드 특허 출원 번호 P.425414, 및 2018년 4월 27일에 출원된 폴란드 특허 출원 번호 P.425415에 대한 우선권을 주장하고, 이들 모두는 전체가 참조로 포함된다.

[0003] **기술 분야**

[0004] 본 발명은 1-메틸사이클로프로펜 및 α-사이클로덱스트린의 복합체를 포함하는 조성물, 및 예를 들어, 과일, 채소, 및 식물의 숙성 지연에 사용하기 위한 이들 복합체를 포함하는 물품(예컨대 라벨, 스틱, 및 포장재)에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0005] 에틸렌은 과일, 채소, 및 꽃을 포함하는 식물의 광범한 생리학적 과정, 예컨대 처짐, 노화 및 숙성, 엽록소 손실, 연화, 생리학적 장애, 발아, 이소쿠마린 합성, 리그닌화, 변색(갈변), 분해, 및 방어 시스템의 자극에 영향을 미친다. 식물 제품을 보관할 때, 이러한 제품의 내구성을 연장시키고, 숙성, 갈변 또는 노화를 지연시키기 위해 에틸렌의 영향을 제어하는 것이 필수적이다.

[0006] 사용되는 방법 중 하나는 식물 세포의 에틸렌 수용체 차단에 의해 에틸렌의 작용을 억제하는 것이다. 1-메틸사이클로프로펜(1-MCP)은 이러한 목적을 위해 사용된 가스이다. α-사이클로덱스트린과의 복합체 형태로 제공될 수 있는 1-MCP는, 예를 들어 습기의 형태로 물에 노출시 방출된다.

### *발명의 내용*

[0007] **요약**

[0008] 제1 양태에서, (a) 1-메틸사이클로프로펜 및 α-사이클로덱스트린의 복합체 및 (b) 폴리비닐피롤리돈 및 이의 공중합체, 폴리비닐 알코올 및 이의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트 공중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자 결합제를 포함하는 조성물이 설명된다. 일부 구체예에서, 고분자 결합제 대 복합체의 비율은 중량 대 중량 기준으로 약 0.5:1 내지 약 3:1 범위이다. 일부 구체예에서, 고분자 결합제 대 복합체의 비율은 중량 대 중량 기준으로 약 0.5:1 내지 약 4:1 범위이다. 조성물은 수분에 노출될 때 가스 형태의 1-메틸사이클로프로펜을 방출할 수 있고, 밀봉된 용기에서 실온에서 85% 상대 습도의 조건에 노출될 때, 조성물이 노출 후 적어도 1 시간의 기간 후 1-메틸사이클로프로펜을 실질적으로 방출하지 않고 그 후 노출 후 적어도 5 시

간 동안 1-메틸사이클로프로펜을 지속적으로 방출함을 특징으로 하는 방출 프로파일을 갖는다.

[0009] 일부 구체예에서, 중량 대 중량 기준으로 고분자 결합제 대 복합체의 비율은 약 1:1이다. 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 약 5,000 내지 약 15,000 범위의 (예를 들어, 약 10,000) 분자량을 갖는다. 일부 구체예에서, 1-메틸사이클로프로펜은 약 0.825 wt% 내지 약 2.2 wt%의 양으로 조성물에 존재한다. 일부 구체예에서, 1-메틸사이클로프로펜은 약 0.66 wt% 내지 약 2.2 wt%의 양으로 조성물에 존재한다.

[0010] 일부 구체예에서, 조성물은 흡습제, 예를 들어, 글리세롤, 글루코스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 흡습제를 포함한다. 일부 구체예에서, 조성물은 습도 표시 염료를 포함한다. 적합한 습도 표시 염료의 예는 퀴놀론 옐로우, 커큐민 (단독으로 또는 소듐 하이드로젠 카보네이트, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAOH), 또는 페이턴트 블루와 조합으로), 페이턴트 블루, 하이드로크로믹 잉크, 티몰 블루 (단독으로 또는 TBAOH와 조합으로), 브로모티몰 블루 (단독으로 또는 TBAOH 또는 브로모클로로페놀 블루와 조합으로), 인디고카민 (단독으로 또는 TBAOH와 조합으로), 브로모클로로페놀 블루 (단독으로 또는 TBAOH 또는 아세트산과 조합으로), 및 Reichardt's 염료 (단독으로 또는 TBAOH와 조합으로)를 포함한다.

[0011] 일부 구체예에서, 조성물은 밀봉된 용기에서 실온에서 85% 상대 습도의 조건에 노출될 때, 조성물이 2 시간 또는 3 시간 후 1-메틸사이클로프로펜을 실질적으로 방출하지 않음을 특징으로 하는 방출 프로파일을 갖는다. 일부 구체예에서, 조성물은 밀봉된 용기에서 실온에서 85% 상대 습도의 조건에 노출될 때, 조성물이 노출 후 적어도 1 시간 또는 적어도 3 시간의 기간 후 1-메틸사이클로프로펜을 실질적으로 방출하지 않고 그 후 노출 후 적어도 24 시간 동안 1-메틸사이클로프로펜을 지속적으로 방출함을 특징으로 하는 방출 프로파일을 갖는다. 바람직하게는, 조성물은 실온에서 상대 습도가 60% 미만일 때 1-메틸사이클로프로펜을 방출하지 않는다.

[0012] 조성물은 기재의 표면에 손으로 적용될 수 있는 스틱의 형태일 수 있다. 대안적으로, 조성물은 접착 라벨에 포함될 수 있고 여기서 라벨은 제1 표면 및 제2 표면을 갖는 기재를 포함하고 여기서 조성물이 제1 표면에 제공되고 접착제가 제2 표면에 제공된다. 적합한 기재의 예는 종이, 판지, 및 합성 기재를 포함한다.

[0013] 조성물이 라벨에서 사용하도록 설계되는 경우, 조성물은 복합체, 고분자 결합제, 및 용매, 예를 들어, 프로판올, 특히 2-프로판올을 포함하는 전구체 조성물로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는, 고분자, 용매, 및 α-사이클로덱스트린이 있는 1-메틸사이클로프로펜 복합체는 1: 2: 1, 2: 2: 1, 1: 2: 1의 비율로 조합된다. 바람직하게는, 전구체 조성물은 20-45% 고분자, 40-55% 용매 및 15-40% 1-메틸사이클로프로펜과 알파-사이클로덱스트린의 복합체를 포함한다. 바람직하게는, 전구체 조성물은 글리세롤, 예를 들어, 5-20% 글리세롤을 포함한다. 전구체 조성물은 가소제 및/또는 활성층의 습도를 증가시키는 화합물을 또한 포함할 수 있다.

[0014] 일부 구체예에서, 라벨은 a) 위에 정의된 바와 같은 조성물 성분으로부터 페이스트를 제조하는 단계, b) 스크린 프린팅 기술로 페이스트의 스크린 층을 기재(예를 들어, 접착 종이 층)에 적용하는 단계, 및 c) 생성된 층 구조물을 건조시켜 용매를 제거하는 단계에 의해 제조된다. 일부 구체예에서, 라벨의 1-MCP-포함 층의 두께는 사용된 스크린 프린트 메쉬에 따라 달라질 수 있다. 메쉬 크기 수가 증가함에 따라, 더 적은 1-MCP를 포함하는 조성물이 적용된다. 따라서, 라벨의 1-MCP-포함 층의 두께는 메쉬 크기 수 증가에 따라 감소할 수 있다. 광범위의 메쉬 크기가 사용되어 라벨의 1-MCP-포함 층의 두께 변화를 발생시킬 수 있다. 바람직하게는, 스크린 프린트 메쉬 크기 32T, 43T, 47T, 48T, 64T, 및 68T가 사용된다.

[0015] 라벨은 식물 제품을 저장하기 위한 패키지 안에 위에 정의된 바와 같은 라벨을 배치하고 이를 식물 제품에 의해 패키지에서 생성된 습도 조건에 노출시키는 것을 포함하는, 식물 수명을 연장하고 과일 및 채소의 숙성 과정을 지연시키는 방법에서 사용될 수 있다.

[0016] 라벨은, 이의 조성 및 구조로 인해, 과일 및 채소 호흡의 자연적인 과정에서 생성된 수분의 영향으로 1-MCP 가스를 방출한다. 정상적인 습도 조건, 예를 들어, 최대 60% 또는 75% 상대 습도에서, 라벨이 안정적이다. 이 수준 이상에서는, 일정 기간 후 라벨의 표면으로부터 1-MCP 가스의 점진적인 방출이 있다. 고분자 결합제(예를 들어, PVP 고분자)는 결합제로서 작용하면서 동시에 주변 수분을 흡수한다. 1-MCP에 대한 이러한 유형의 결합제의 한 가지 장점은 사용의 용이성, 다양성, 형태의 유연성, 및 고객의 요구에 대한 직접적인 수정 가능성이다.

[0017] 라벨 스티커의 적층 설계는 넓은 범위에 걸쳐 수정될 수 있다. 1-MCP의 방출에 필요한 시간 및 상대 습도에 따라, 라벨은 추가 기능성 층(배리어 고분자, 친수성, 소수성, 흡습성 첨가제 등)으로 덮일 수 있다. 라벨의 크기는 또한 패키지의 크기 및 이 패키지 안의 과일/채소의 무게, 및 달성될 1-MCP의 필요한 농도에 따라 달라질 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 최종 사용자를 돕기 위해, 라벨은 1-MCP가 방출되고 유효 농도에 도달했음을 최종 사용자에게 알

리기 위한 표시계를 포함한다. 이는 표시되는 그림 또는 컬러 막대의 형태로 라벨에 수분 표시계 기능을 추가하여 달성될 수 있다. 라벨에 표시된 최소 85% 습도의 달성은 1-MCP의 방출과 동일한 의미이다.

[0019] 조성물은 적절하고 재현 가능한 두께의 활성층을 얻기 위해 예를 들어, 스크린 프린팅에 의해 기재 표면에 적용될 수 있는 점도, 밀도, 및 응집력을 갖는다. 이들은 주어진 온도에서 적절한 수준의 주위 상대 습도 (예컨대 실온에서 85%) 또는 $g/m^3$으로 표현된 수분 함량을 나타내는 절대 습도에 도달한 후 기체 1-메틸사이클로프로펜을 방출하기 때문에, 과일, 채소, 관상용 식물 등의 내구성을 연장한다.

[0020] 전술한 바와 같이, 조성물은 (예를 들어, 손으로 펴바름에 의해) 표면에 적용하기 위한 스틱의 형태로 제공될 수 있다. 스틱을 형성하기 위해, 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체는 스틱으로 성형되는, 고분자, 왁스, 파라핀, 일가- 및 다가 알코올, 염료, 및/또는 부형제를 포함하는 다성분 혼합물과 조합된다. 스틱은 막대 형상의 부드러운 물질을 형성하며, 과일, 채소 또는 꽃을 보관하기 위한 패키지 외부 또는 내부에 자체 적용하기 위해 꺼내는 것을 허용하는 케이스에 내장된다 (도 34).

[0021] 일부 구체예에서, 스틱은 5-50 wt.% 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체, 2-45 wt.% 고분자 결합제 (예를 들어, 폴리비닐피롤리돈 (PVP))를 포함하는 성형된 덩어리, 및 컬럼이 내장되는 케이싱을 포함한다. 덩어리는 고분자, 왁스, 파라핀, 일가- 및 다가 알코올, 염료 (예를 들어, 코치닐 레드), 및 보조 성분을 추가로 포함할 수 있다. 구체적인 예는 코코넛 오일, SE-PF 유화제, 밀랍, 스테아르산, 칸델릴라 왁스, 글리세롤, 및 이소프로필 알코올을 포함한다. 일부 구체예에서, 덩어리는 0.5 wt.% 염료, 49.5 wt.% 이소프로필 알코올, 53 wt.% 코코넛 오일, 20 wt.% SE-PF 유화제, 7.5-24 wt.% 밀랍, 10 wt.% 스테아르산, 7.5-24 wt.% 칸델릴라 왁스, 및/또는 15-30 wt.% 글리세린으로부터 선택된 성분을 포함한다.

[0022] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 45 wt.% 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 5 wt.% 1- 메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체, 0.5 wt.% 코치닐 레드, 및 49.5 wt.% 이소프로필 알코올을 구성한다.

[0023] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 53 wt.% 코코넛 오일, 20 wt.% SE-PF 유화제, 10 wt.% 스테아르산, 9.5 wt.% 밀랍, 0.5 wt.% 코치닐 레드, 2 wt.% 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 및 5 wt.% 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체를 구성한다.

[0024] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 50 wt.% 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체, 24 wt.% 밀랍, 24 wt.% 칸델릴라 왁스, 및 2 wt.% 폴리비닐피롤리돈 (PVP)을 구성한다.

[0025] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 30 wt.% 1-메틸사이클로프로펜 /α-사이클로덱스트린 복합체, 20 wt.% 밀랍, 20 wt.% 칸델릴라 왁스, 및 30 wt.% 폴리비닐피롤리돈 (PVP)을 구성한다.

[0026] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 20 wt.% 밀랍, 20 wt.% 칸델릴라 왁스, 30 wt.% 1-메틸-사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체, 및 30 wt.% 폴리비닐피롤리돈 (PVP)을 구성한다.

[0027] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 35 wt.% 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체, 30 wt.% 글리세롤, 및 35 wt.% 폴리비닐피롤리돈 (PVP)을 구성한다.

[0028] 한 구체예에서, 덩어리의 성분은 7.5 wt.% 밀랍, 7.5 wt.% 칸델릴라 왁스, 15 wt.% 글리세롤, 30 wt.% 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체, 및 30% wt. 폴리비닐피롤리돈 (PVP)을 구성한다.

[0029] 스틱은 종이, 판지, 또는 포일 형태의 포장재에 조성물을 도포하기 위해 사용될 수 있다.

[0030] 스틱의 사용은 위에 정의된 스틱 덩어리를 포장재 재료에 펴바르고, 식물 제품이 발견되는 패키지 내부에 식물 제품을 보관하고, 포장재를 닫는 것에 의해, 에틸렌에 의해 유발되는 과정을 억제하여, 식물 제품의 숙성과 노화를 지연시킨다. 1-MCP 방출은 포장재 내의 상대 습도가 약 85%에 도달할 때 적어도 한 시간 후에 발생한다.

[0031] 제2 양태에서, 1-메틸사이클로프로펜과 α-사이클로덱스트린의 복합체 및 47-100℃의 녹는점을 특징으로 하는 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하는, 1:3의 중량비로 혼합된 복합 혼합물이 설명된다. 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체의 예는 17% 내지 41%의 비닐 아세테이트 함량을 갖는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 및 비닐 아세테이트 변성된 말레산 무수물, 아크릴산으로 변성된 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 및 7.5% 내지 40%의 아세테이트 함량을 갖는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체이다.

[0032] 전술한 복합 혼합물을 포함하는 PET 복합 필름의 활성층을 위한 과립이 또한 설명된다.

[0033] 활성층에 전술한 과립을 포함하는 PET 폴리에스테르 복합 필름이 또한 설명된다. 일부 구체예에서, 활성층의 과

립 함량은 0.1-5 wt%, 예를 들어, 1 wt%이다.

[0034] 일부 구체예에서, PET 필름은 적어도 둘의 활성층 및 적어도 하나의 지지층을 포함하고, ABA 형식으로 존재하며 여기서 A는 1-MCP/α-사이클로덱스트린 복합체를 포함하는 활성층이고 B는 폴리에틸렌을 포함하는 캐리어 층이다. 활성층은 지지층 사이에 배치될 수 있다.

[0035] 일부 구체예에서, 활성층은 복합 필름 두께의 10% 내지 30%이고, 지지층은 70-90%이다. 필름의 총 두께는 0.1-2 mm일 수 있다.

[0036] α-사이클로덱스트린이 있는 1-메틸사이클로프로펜 복합체를 포함하는 PET 복합 필름 제조 공정이 또한 설명되고, 이는 다음 단계를 포함한다: (a) 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체를 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 공중합체와 혼합하는 단계; (b) 단계 (a)에서 수득한 혼합물을 압출하여 복합물을 형성하는 단계; (c) 복합물을 냉각 및 기계적으로 과립화하여 과립을 형성하는 단계; (d) 단계 (c)에서 수득한 과립을 캐리어 고분자 과립과 혼합하여 과립 혼합물을 형성하는 단계; 및 e) 단계 (d)에서 수득한 과립 혼합물을 230℃ 내지 275℃, 바람직하게는 230 내지 260℃에서 공압출하여 복합 필름을 형성하는 단계.

[0037] 일부 구체예에서, 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체는 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 1:3 공중합체와 1:3의 중량비로 혼합된다. 적합한 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체의 예는 위에 설명된다.

[0038] 일부 구체예에서, 단계 (b)의 압출은 80℃에서 수행된다.

[0039] 일부 구체예에서, 단계 (c)에서 수득한 과립은 단계 (d)에서 캐리어 고분자 과립과 1: 9 내지 1: 2.33의 A: B의 중량비로 혼합된다.

[0040] 일부 구체예에서, 단계 (e)에서, 복합 필름은 3-층 시스템 ABA로 공압출되며, 여기서 층 A는 층 B와 접촉하는 상층을 형성하고, 층 A는 층 B와 접촉하는 하층을 형성하고, 여기서 층 A는 단계 (c)에서 수득한 과립으로부터 수득한 층이고, 층 B는 캐리어 고분자이다.

[0041] 일부 구체예에서, 공압출 공정은 단일-스크류 또는 이중-스크류 압출기를 사용하여 수행된다.

[0042] PET 폴리에스테르 복합 필름은 과일 및 채소 저장 포장재, 예를 들어, 열성형성 포장재의 제조에서 사용될 수 있다.

[0043] 높은 용융 흐름 지수 및 폴리에스테르 고분자(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)와의 상용성을 특징으로 하는 고분자와 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체의 혼합물은 과립을 ABA 형식의 PET 필름의 압출 공정에서 외부 층에 첨가제로서 혼입할 수 있게 하며, 여기서 A는 1-MCP /α-사이클로덱스트린 복합체를 포함하는 층이고, 이후 활성층으로 지칭된다 (도 39). 과립은 성분을 용융 및 혼합하고, 이어서 압출, 냉각, 및 과립화하여 수득된다.

[0044] 일부 구체예에서, 필름이 제조되고 여기서 1-MCP 변성된 폴리에틸렌이 활성층으로 사용되고 폴리에틸렌 층 사이에 배치되고 또는 두 폴리에틸렌 필름의 결합제로서 사용되고, 여기서 폴리에틸렌 필름은 고 용융 흐름 및 저 용융/연화/성형 폴리에틸렌의 유도체이다. 구체적으로, 47-100℃ 범위의 녹는점을 갖는 1-MCP /α-사이클로덱스트린 복합체 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (예를 들어 Evatane (Arkema), Elvax (Dupont), Bynel (Dupont))을 포함하는 과립이 제조되었다. 이러한 방식으로 제조된 과립은 230-260℃, 심지어 최대 275℃의 온도에서 ABA 시스템에서 압출된 PET 필름의 외부 층에 1% 첨가물로서 사용된다. 공압출 공정은 압출기를 사용하여 수행된다. 과립의 첨가는 압출된 필름 두께의 10% 내지 30%인 외부 층에서 0.1-5 중량% 범위이다. 필름의 두께는 0.1-2 mm이다.

[0045] 생성된 PET 공압출된 필름은 수분의 영량하에 1-MCP를 방출한다. PET의 자연 흡습성으로 인해, 수분 흡수를 유발하는 첨가제를 포함할 필요가 없다. 또한 기술적으로 훨씬 복잡한 다단계 적층 공정보다는 1-단계 압출 공정에서 1-MCP를 포함하는 PET 필름을 얻을 수 있다. 또한, 상기 방법은 두께뿐만 아니라 외부 층에서만 1-MCP 함량이 상이한 필름 제조를 허용한다. 상기 방법은 또한 수득한 필름으로부터 열성형에 의해 과일, 채소, 및 꽃을 보관하기 위한 패키지(예를 들어, 쉘형 천)를 생산할 수 있게 한다. 활성 1-MCP는 과일 및 채소를 컨테이너에 넣은 후 자연 호흡 과정에서 생성된 수분의 영향으로 방출된다.

[0046] 본 발명의 하나 이상의 구체예의 세부 사항이 첨부된 도면 및 아래의 설명에 제시된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 설명 및 도면, 및 청구 범위로부터 명백할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 1-MCP를 포함하는 활성층이 있는 기능성 스티커의 분해 사시도이다.

도 2는 실시예 A-1에 대해 85% 및 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (mL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 3은 실시예 A-1에 대해 사과의 수분 함량에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (mL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 4는 실시예 A-1에 대해 6℃에서 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (μL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 A-2에 대해 85% 및 100% 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 방출된 1-MCP 농도 (mL/L)의 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 6은 실시예 A-2에 대해 6℃에서 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (μL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 7은 실시예 3에 대해 85% 및 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (mL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 8은 실시예 A-3에 대해 6℃에서 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (μL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 9는 실시예 A-4에 대해 85% 및 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (mL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 10은 실시예 A-4에 대해 6℃에서 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (μL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 11은 실시예 A-5에 대해 85% 및 100%의 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 단리된 1-MCP (mL/L)의 농도 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 12A는 도 11에 제시된 농도가 결정된 크로마토그램이다.

도 12B는 도 11에 제시된 농도가 결정된 크로마토그램이다.

도 13A는 도 11에 제시된 농도가 결정된 크로마토그램이다.

도 13B는 도 11에 제시된 농도가 결정된 크로마토그램이다.

도 14는 실시예 A-6에 대해 75% 및 80% 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 1-MCP 단리된 농도 (mL/L) 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 15는 실시예 A-7에 대해 85% 및 100% 상대 습도에서 시간 (h)으로부터 1-MCP의 분비된 농도 (mL/L) 의존성을 보여주는 그래프이다.

도 16은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 1의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 17은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 2의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 18은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 3의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 19는 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 4의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 20은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 5의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그

래프이다.

도 21은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 6의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 22는 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 7의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 23은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 8의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 24는 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 5 $cm^2$ 샘플에 대해 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 25는 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 10 $cm^2$ 샘플에 대해 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 26은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 20 $cm^2$ 샘플에 대해 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 27은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 40 $cm^2$ 샘플에 대해 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 28은 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 A, 100 $cm^2$ 샘플에 대해 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 29는 85% 상대 습도에서 실시예 A-8의 샘플 B, 100 $cm^2$ 샘플에 대해 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 30은 85% 상대 습도에서 실시예 A-9의 샘플 1의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 31은 85% 상대 습도에서 실시예 A-9의 샘플 2의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 32는 85% 상대 습도에서 실시예 A-10의 샘플 1의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 33은 85% 상대 습도에서 실시예 A-10의 샘플 2의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 34는 스틱의 내용물을 적용하기 위한 디스펜서에 포함된 1-MCP를 포함하는 스택의 예를 도시한다.

도 35는 실시예 B-1에 설명된 스틱에 대해 제시된 크로마토그램이다. 1-MCP 체류 시간은 시스-2-부텐 참조 표준에 대한 6.395 분의 체류 시간과 대조적으로 5.920 분이었다.

도 36은 실시예 B-2에 설명된 스틱에 대해 제시된 크로마토그램이다. 1-MCP 체류 시간은 시스-2-부텐 참조 표준에 대한 6.540 분의 체류 시간과 대조적으로 6.067 분이었다.

도 37은 실시예 B-3에 설명된 스틱으로부터 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 38은 실시예 B-4에 설명된 스틱으로부터 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP의 농도를 보여주는 그래프이다.

도 39는 ABA 형식의 기능성 필름의 구성을 보여주고, 여기서 ABA는 시스템: 활성층 A/캐리어 층 B/활성층 A을 의미한다.

도 40은 헤드 스페이스 기술에 의해 제조된 필름 샘플로부터의 공기의 크로마토그램을 보여준다.

도 41은 1-메틸사이클로프로펜의 질량 스펙트럼을 나타낸다.

도 42는 시스-2-부텐의 질량 스펙트럼을 나타낸다.

다양한 도면에서 동일한 참조 기호는 동일한 요소를 나타낸다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0048] **상세한 설명**

[0049] 본 발명은 이제 다음 실시예에 의해 추가로 설명될 것이다.

[0050] **A. 라벨**

[0051] **실시예 1**

[0052] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (25 중량%)을 2-프로판올 (50 중량%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (25 중량%)를 첨가했다 (복합체 중의 1-MCP 함량은 3.3%였다). 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 각각을 배치하여 테스트했다.

[0053] 6.4 cm×4.6 cm 라벨을 900 ml 유리 용기에 넣었다. 적절한 염의 포화 용액이 담긴 컨테이너를 용기에 넣어 정확한 상대 습도를 얻거나, 물에 적신 스펀지를 염 용액 대신 용기에 넣어 100% 상대 습도를 얻었다. 250 μL의 시스-2-부텐을 기밀 주사기로 용기에 주입했다.

[0054] 1-MCP의 농도는 참조로서 시스-2-부텐과 비교하여, PoraBOND Q 컬럼: 25m×0.25 mm 내경 (i.d.)×3μm 및 화염 이온화 검출기 (FID)가 구비된 가스 크로마토그래프를 사용하여 결정되었다. 시스-2-부텐이 FID 검출기로부터 1-메틸사이클로프로펜과 동일한 반응을 가지므로 참조로서 사용되었다.

[0055] 분석을 위해, 250 μL 가스를 기밀 주사기로 수집하고 다음 조건하에 앞에서 언급한 컬럼에 주입했다: 분할 / 분할 없는 디스펜서의 온도 120 ℃; 등온 120 ℃ FID의 온도 240 ℃ 검출기, 분할 20:1, 캐리어 가스 흐름 (헬륨) 50 cm/s.

[0056] **실시예 2**

[0057] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (40 wt%)을 2-프로판올 (40 wt%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (20 wt%)를 첨가했다 (복합체 중의 1-MCP 함량은 3.3%였다). 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 이들을 배치하여 테스트했다.

[0058] 1-MCP의 농도는 실시예 1과 유사하게 결정되었다.

[0059] **실시예 3**

[0060] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (20 wt%)을 2-프로판올 (40 wt%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (40 wt%)를 첨가했다 (복합체 중의 1-MCP 함량은 3.3%였다). 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 이들을 배치하여 테스트했다.

[0061] 1-MCP의 농도는 실시예 1과 유사하게 결정되었다.

[0062] **실시예 4**

[0063] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (45 wt%)을 2-프로판올 (40 wt%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (15 wt%)를 첨가했다 (복합체 중의 1-MCP 함량은 3.3%였다). 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 이들을 배치하여 테스트했다.

[0064] 1-MCP의 농도는 실시예 1과 유사하게 결정되었다.

[0065] **실시예 5**

[0066] 폴리 (1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트) (MW=13,000) (25 중량%)를 2-프로판올 (50 중량%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (25 중량%)를 첨가했다 (복합체 중의 함량 1 -MCP는 3.3%였다). 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 이들을 배치하여 테스트했다.

[0067] 1-MCP의 농도는 실시예 1과 유사하게 결정되었다.

[0068] **실시예 6**

[0069] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (20 wt%)을 2-프로판올 (40 wt%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (20 wt%) (복합체 중의 1-MCP 함량은 3.3%), 및 글리세린 (20 중량%)을 첨가했다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 이들을 배치하여 테스트했다.

[0070] 1-MCP의 농도는 실시예 1과 유사하게 결정되었다.

[0071] **실시예 7**

[0072] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (20 wt%)을 2-프로판올 (55 wt%)에 용해시키고 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (20 wt%) (복합체 중의 1-MCP 함량은 3.3%), 및 글리세린 (5 중량%)을 첨가했다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)을 사용하여 자체 접착 용지에 도포되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고 규정된 습도의 조건하에 샘플링 밸브가 있는 기밀 용기에 이들을 배치하여 테스트했다.

[0073] 1-MCP의 농도는 실시예 1과 유사하게 결정되었다.

[0074] **실시예 8**

[0075] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (50 wt%) 및 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (50 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다 (10 g의 건조 혼합물마다, 5 mL 내지 20 mL 2-프로판올이 사용됨). 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 6.4 cm×4.6 cm 라벨 (29.44 $cm^2$)을 종이로부터 절단하고, 100% 상대 습도 조건 또는 85% 상대 습도 조건에서 방출된 1-MCP의 총량 및 라벨의 $cm^2$당 방출된 1-MCP의 양에 대해 테스트했다.

[0076] 100% 상대 습도 조건에서 샘플을 테스트하기 위해, 샘플을 각각 250 mL 병에 넣은 다음 2 mL의 증류수를 첨가했다. 다음으로, 병을 단단히 닫고 250 μL의 시스-2-부텐을 첨가했다. 방출된 1-MCP의 총량 및 라벨의 $cm^2$당 방출된 1-MCP의 양을 결정하기 위해, 샘플을 실시예 1와 유사한 가스 크로마토그래프에서 분석했다. 결과가 표 1에 나타난다.

[0077] **표 1. 100% 상대 습도에서 방출된 총 1-MCP**

*표 1*

[0078]

| | 샘플 A | 샘플 B | 샘플 C | 샘플 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 |

[0079] 85% 상대 습도 조건에서 샘플을 테스트하기 위해, 샘플을 각각 900 mL 용기에 붙였다. 85%의 상대 습도를 얻기 위해, 포타슘 클로라이드의 포화 용액이 있는 컨테이너를 용기에 넣었다. 20 ℃에서, 포타슘 클로라이드에 대한 상대 습도는 85.11 ± 0.29이다. 이후 용기를 단단히 닫고 250 μL의 시스-2-부텐을 첨가했다. 샘플은 시간 경

과에 따라 샘플로부터 방출된 1-MCP의 농도를 측정하기 위해 가스 크로마토그래프에서 분석되었다. 각각의 시간 간격에서, 샘플을 용기로부터 제거하고 피크의 영역을 비교하여 (1-MCP 및 시스-2-부텐) 농도를 얻었다. 결과가 표 2-4 및 도 16-23에 나타난다.

[0080] **표 2. 85% 상대 습도에서 라벨의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

*표 2*

[0081]

| 시간 (h) | 샘플 1 | 샘플 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 |

[0082] **표 3. 85% 상대 습도에서 라벨의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

*표 3*

[0083]

| 시간 (h) | 샘플 3 | 샘플 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 |

[0084] **표 4. 85% 상대 습도에서 라벨의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

*표 4*

[0085]

| 시간 [h] | 샘플 5 | 샘플 6 | 샘플 7 | 샘플 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 |

[0086] 상이한 라벨 크기의 방출 프로파일이 또한 분석되었다. 라벨을 위과 같이 제조하고, 크기에 맞춰 자르고, 2000 mL 용기에 붙였다. 85%의 상대 습도를 얻기 위해, 포타슘 클로라이드의 포화 용액이 있는 컨테이너를 용기에 넣었다. 이후 용기를 단단히 닫고 250 μL의 시스-2-부텐을 첨가했다. 샘플은 100% 상대 습도에 대해 전술한 바와 같이 시간 경과에 따라 샘플로부터 방출된 1-MCP의 농도를 측정하기 위해 가스 크로마토그래프에서 분석되었다. 측정치는 표 5-6에 나타나고 도 24-29에 도시된다.

[0087] **표 5. 다양한 라벨 크기에 대해 85% 상대 습도에서 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

표 5

[0088]

| 시간 (h)(h) (h) | 5 $cm^2$ | 10 $cm^2$ | 20 $cm^2$ | 40 $cm^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.5 | - | - | - | - |
| 1 | - | - | - | - |
| 1.5 | - | - | - | - |
| 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 |

[0089] **표 6. 100 $cm^2$ 라벨에 대해 85% 상대 습도에서 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

표 6

[0090]

| 시간 (h) | 100 cm2 (샘플 A) | 100 cm2 (샘플 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 |

[0091] **실시예 9**

[0092] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (50 wt%), 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (25 wt%), 및 순수한 알파-사이클로덱스트린 (25 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물은 실시예 A-8에 기재된 바와 같이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고, 100% 상대 습도 조건 또는 85% 상대 습도 조건에서 방출된 1-MCP의 총량 및 라벨의 $cm^2$당 방출된 1-MCP의 양에 대해 테스트했다.

[0093] 100% 상대 습도 조건에서 테스트하기 위해, 6.4 cm×4.6 cm 라벨 (29.44 $cm^2$) 샘플을 250 mL 병에 넣은 다음 2 mL의 증류수를 첨가했다. 다음으로, 병을 단단히 닫고 250 μL의 시스-2-부텐을 첨가했다. 방출된 1-MCP의 총량 및 라벨의 $cm^2$당 방출된 1-MCP의 양을 결정하기 위해, 샘플을 실시예 A-8에서 설명한 바와 같이 가스 크로마토그래프에서 분석했다. 샘플은 0.02364 mg/$cm^2$ (또는 9.8 μL) 1-MCP를 방출했다.

[0094] 20 $cm^2$ 의 표면적을 갖는 두 개의 샘플 라벨을 실시예 A-8에 설명된 바와 같이 85% 상대 습도 조건에서 테스트했다. 결과가 표 7 및 도 30-31에 나타난다.

[0095] **표 7. 85% 상대 습도에서 라벨의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

표 7

[0096]

| 시간 (h) | 샘플 1 | 샘플 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 |

[0097] **실시예 10**

[0098] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (66.7 wt%), 및 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (33 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물은 실시예 A-8에 기재된 바와 같이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다. 실온에서 건조시킨 후, 라벨을 종이로부터 절단하고, 100% 상대 습도 조건 또는 85% 상대 습도 조건에서 방출된 1-MCP의 총량 및 라벨의 $cm^2$당 방출된 1-MCP의 양에 대해 테스트했다.

[0099] 100% 상대 습도 조건에서 테스트하기 위해, 6.4 cm×4.6 cm 라벨 (29.44 $cm^2$) 샘플을 250 mL 병에 넣은 다음 2 mL의 증류수를 첨가했다. 다음으로, 병을 단단히 닫고 250 μL의 시스-2-부텐을 첨가했다. 방출된 1-MCP의 총량 및 라벨의 $cm^2$당 방출된 1-MCP의 양을 결정하기 위해, 샘플을 실시예 A-8에서 설명한 바와 같이 가스 크로마토그래프에서 분석했다. 샘플은 0.02264 mg/$cm^2$ (또는 9.4 μL) 1-MCP를 방출했다.

[0100] 20 $cm^2$ 의 표면적을 갖는 두 개의 샘플 라벨을 실시예 A-8에 설명된 바와 같이 85% 상대 습도 조건에서 테스트했다. 결과가 표 8 및 도 32-33에 나타난다.

[0101] **표 8. 85% 상대 습도에서 라벨의 $cm^2$당 시간 경과에 따라 방출된 1-MCP (μL/L)**

표 8

[0102]

| 시간 (h) | 샘플 1 | 샘플 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 |

[0103] **실시예 11**

[0104] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (50 wt%), 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (25 wt%), 및 글루코스 (25 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물은 실시예 A-8에 기재된 바와 같이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다.

[0105] **실시예 12**

[0106] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (50 wt%), 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (12.5 wt%), 및 순수한 알파-사이클로덱스트린 (37.5 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물은 실시예 A-8에 기재된

바와 같이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다.

[0107] **실시예 13**

[0108] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (50 wt%), 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (12.5 wt%), 및 글루코스 (37.5 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물은 실시예 A-8에 기재된 바와 같이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다.

[0109] **실시예 14**

[0110] 폴리(비닐피롤리돈) (MW=10,000) (50 wt%), 1-메틸사이클로프로펜/알파-사이클로덱스트린 복합체 (25 wt%), 순수한 알파-사이클로덱스트린 (12.5 wt%), 및 글루코스 (12.5 wt%)의 건조 혼합물이 제조되었다. 건조 혼합물은 실시예 A-8에 기재된 바와 같이 페이스트를 형성하기에 충분한 양으로 2-프로판올과 조합되었다. 생성된 페이스트는 스크린 프린팅(폴리에스테르 메쉬 64T, 해상도 160 dpi)에 의해 자체 접착 용지에 적용되었다.

[0111] **B. 스틱**

[0112] **실시예 1**

[0113] 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (45 wt. %, MW = 10,000), 1-MCP/α-사이클로덱스트린 복합체 (5 wt. %, 1-MCP 함량 = 3.4%), 코치닐 레드 (0.5 wt.%), 및 이소프로필 알코올 (49.5 wt. %)을 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크의 내용물을 0.5 시간 동안 실온에서 자석 교반기를 사용하여 혼합했다. 이후 이소프로판올을 회전 증발기에서 감압하에 40° C에서 제거했다. 생성된 덩어리는 스틱 형태로 형성된 다음 100 $g/m^2$ 의 평량 및 6.9 cm × 7.8 cm의 면적을 갖는 종이에 고르게 펴발린다. 건조 후, 샘플을 분석을 위해 준비하고 지지체의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트했다. 덩어리가 적용된 종이를 자르고 250 mL 병에 넣은 다음, 2 mL 증류수를 병에 첨가하고 Mininert®밸브 플러그로 밀봉하고, 이어서 250 μL 시스-2-부텐을 기밀 주사기로 첨가했다. 샘플을 600 사이클/분의 진동수에서 30 분 동안 흔들었다.

[0114] 1-MCP의 농도는 시스-2-부텐인 표준에 대해, PoraBOND Q 컬럼: 25m × 0.25 mm (i.d.) × 3μm 및 화염 이온화 검출기 (FID)가 구비된 가스 크로마토그래프를 사용하여 결정되었다. 시스-2-부텐이 FID 검출기로부터 1-메틸사이클로프로펜과 동일한 반응을 가지므로 표준으로서 사용되었다. 250 mL 병에서 이전에 준비한 테스트로부터, 250 μL 가스를 기밀 주사기로 꺼내고 다음 조건하에 앞에서 언급한 컬럼에 주입했다: 분할/분할 없는 디스펜서의 온도 120℃; 등온 120℃; FID의 온도 240℃ 검출기, 분할 20:1, 캐리어 가스 흐름 (헬륨) 50 cm/s. 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.0122 $mg/cm^2$이었다.

[0115] **실시예 2**

[0116] 코코넛 오일 (53 wt.%), 유화제 SE-PF (20 wt.%), 스테아르산 (10 wt. %), 밀랍 (9.5 wt. %), 코치닐 레드 (0.5 wt. %), 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (2 wt. %, MW = 10,000), 및 1-MCP/α-사이클로덱스트린 복합체 (5 wt. %, 3.3% 1-MCP)를 균일한 점조도를 얻을 때까지 70° C에서 오일 배스에 놓인 둥근 바닥 플라스크에서 기계식 교반기를 사용하여 혼합했다. 수득한 덩어리는 스틱 형태로 형성되고 100$g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트되었다.

[0117] 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.0106 $mg/cm^2$이었다. 농도는 실시예 B-1과 유사하게 결정되었다.

[0118] **실시예 3**

[0119] 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체 (50 wt. %, 1-MCP함량 3.3%), 밀랍 (24 wt. %), 칸델릴라 왁스 (24 wt. %), 및 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (2 wt. %, MW = 10,000)을 막자사발에 넣었다. 물질을 15 분 동안 혼합하여 균일한 점조도를 얻었다. 수득한 덩어리는 스틱 형태로 형성되고 100$g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트되었다.

[0120] 단일 적용 후, 위에서 언급한 바와 같이 물질의 1-MCP의 농도는 0.007805 $mg/cm^2$였다. 농도는 실시예 B-1과 유

사하게 결정되었다.

[0121] **실시예 4**

[0122] 밀랍 (24 wt. %), 칸델릴라 왁스 (24 wt. %), 및 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (2 wt %, MW = 10,000)을 비커에 넣고 50℃에서 가열하여 녹인 후, α-사이클로덱스트린과의 1-MCP 복합체 (50 중량%, 1-MCP 함량은 3.3%)를 첨가했다. 성분들은 균일한 점조도까지 혼합되었다. 냉각 후, 생성된 덩어리를 스틱으로 형성하고 100 $g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트했다.

[0123] 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.01026 $mg/cm^2$이다. 농도는 실시예 B-1과 유사하게 결정되었다.

[0124] **실시예 5**

[0125] 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체 (30 wt. %, 1-MCP 함량 3.3%), 밀랍 (20 wt. %), 칸델릴라 왁스 (20 wt. %), 및 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (30 wt. %)을 막자사발에 넣었다. 물질을 15 분 동안 혼합하여 균일한 점조도를 얻었다. 생성된 덩어리를 스틱으로 형성하고 100 $g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트했다.

[0126] 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.02645 $mg/cm^2$이었다. 농도는 실시예 B-1과 유사하게 결정되었다.

[0127] **실시예 6**

[0128] 밀랍 (20 wt. %) 및 칸델릴라 왁스 (20 wt. %)를 비커에 넣고 50℃에서 가열하여 녹인 후, 1-MCP/α-사이클로덱스트린 복합체 (30 wt. %, 1-MCP 함량은 3.3 %) 및 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (30 wt. %)을 첨가했다. 성분들은 균일한 점조도까지 혼합되었다. 냉각 후, 생성된 덩어리를 스틱으로 형성하고 100 $g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트했다.

[0129] 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.02186 $mg/cm^2$이다. 농도는 실시예 B-1과 유사하게 결정되었다.

[0130] **실시예 7**

[0131] 1-메틸사이클로프로펜/α-사이클로덱스트린 복합체 (35 wt.%, 1-MCP 함량 3.3%), 글리세롤 (30 wt. %), 및 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (35 wt. %)을 막자사발에 넣었다. 물질을 15 분 동안 혼합하여 균일한 점조도를 얻었다. 생성된 덩어리를 스틱으로 형성하고 100 $g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트했다.

[0132] 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.02894 $mg/cm^2$이었다. 농도는 실시예 B-1과 유사하게 결정되었다.

[0133] **실시예 8**

[0134] 밀랍 (7.5 wt. %), 칸델릴라 왁스 (7.5 wt. %), 및 글리세롤 (15 wt. %)을 비커에 넣고 50℃에서 가열하여 녹인 후, 1-MCP/α-사이클로덱스트린 복합체 (30 wt%, 1-MCP 함량은 3.3%) 및 폴리비닐피롤리돈 (PVP) (30 wt%)을 첨가했다. 성분들은 균일한 점조도까지 혼합되었다. 냉각 후, 생성된 덩어리를 스틱으로 형성하고 100 $g/m^2$ 종이의 1 $cm^2$당 1-MCP에 대해 테스트했다.

[0135] 단일 적용 후, 위에서 언급한 재료의 1-MCP의 농도는 0.02845 $mg/cm^2$이었다. 농도는 실시예 B-1과 유사하게 결정되었다.

[0136] 1-MCP 농도는 또한 실시예 B-3 및 B-4에서 제조된 스틱을 사용하여 실온에서 100% 습도에서 분석되었다. 덩어리가 적용된 종이 시트를 900 mL 유리 용기에 넣었다. 물에 적신 스펀지를 접시에 넣은 다음 밀봉하고, 250 μL의 시스-2-부텐을 기밀 주사기로 주입했다.

[0137] 농도는 시스-2-부텐인 표준에 대해, PoraBOND Q 컬럼: 25m × 0.25 mm (i.d.) × 3μm 및 화염 이온화 검출기 (FID)가 구비된 가스 크로마토그래프를 사용하여 결정되었다. 시스-2-부텐이 FID 검출기로부터 1-메틸사이클로

프로펜과 동일한 반응을 가지므로 사용되었다.

[0138] 분석을 위해, 250 μL 가스를 기밀 주사기로 수집하고 다음 조건하에 앞에서 언급한 컬럼에 주입했다: 분할 / 분할 없는 디스펜서의 온도 120 ℃; 등온 120 ℃, FID의 온도 240 ℃ 검출기, 분할 20:1, 캐리어 가스 흐름 (헬륨) 50 cm/s.

[0139] 분석은 시간 경과에 따라 방출되는 1-MCP의 [μL/L] 농도를 테스트하는 가스 크로마토그래프에서 수행되었다. 결과가 도 4 및 5에 나타난다.

[0140] **C. 포장재**

[0141] **실시예 1**

[0142] **필름 제조**

[0143] 3.3% 1-MCP가 있는 25 중량%의 1-메틸사이클로프로펜 / α-사이클로덱스트린 복합체를 75 중량%의 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (Evatane®28-03)와 혼합하고 공회전 이중 스크류 압출기 BTSK 20 / 40D에 넣고 80℃까지 블록 가열했다. 복합물은 3 mm 직경 노즐을 통해 2 kg/h의 속도로 압출되었다. 압출된 복합물을 공기로 냉각한 다음 기계적으로 과립화했다.

[0144] 1-MCP의 함량은 시스-2-부텐 표준에 대해 화염 이온화 검출기 (FID) 및 PoraBOND Q 컬럼: 25mx0.25 mm (i.d.) x3μm가 구비된 가스 크로마토그래프를 사용하여 결정되었다. 과립 중 1-MCP의 함량은 CIPAC/4669/방법에 따른 공식에 의해 계산되어 0.42 중량%였다.

[0145] 이러한 방식으로 제조된 과립 복합물은 PET 과립과 공압출되어 ABA 형식의 3-층 필름을 형성하고 여기서 각각의 A 층은 완성된 필름의 10%이고 B 층은 80%이다. 과립을 포함하는 1-MCP를 층 A에 첨가하는 것은 1 중량%이다.

[0146] 공압출 공정을 260 ℃에서 단일-스크류 압출기를 사용하여 수행하여 0.5 mm 두께 필름을 얻었다.

[0147] 공압출된 필름은 PoraBOND Q 컬럼: 25mx0.25 mm (i.d.) x3μm 및 삼중 사중극자 질량 분석계(Shimadzu, GCMS-TQ8040)와 결합된 가스 크로마토그래프를 사용하여 MCP 함량에 대해 분석되었다. 분석은 120℃에서 생성물 이온 스캔 모드, 120℃ 디스펜서 온도, 1:1 분할, 55 cm/s 캐리어 가스 흐름에서 수행되었다.

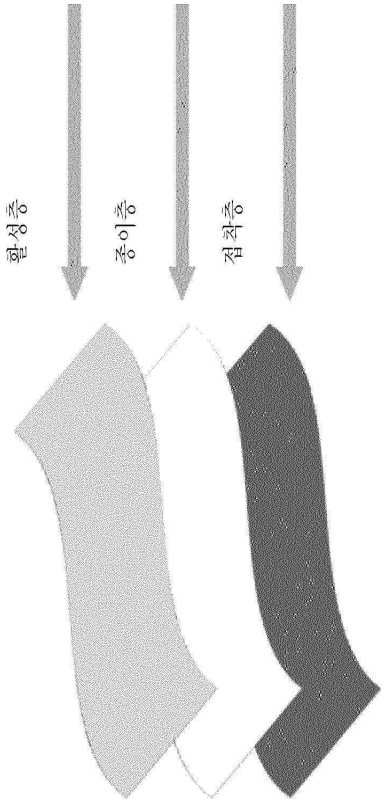
[0148] 필름 중 1-MCP 함량의 분석은 100 $cm^2$의 필름 샘플을 분쇄한 다음 이를 100% 습도에서 25 mL의 부피를 갖는 기밀 바이알에 넣고, 250 nL 시스-2-부텐인 표준을 첨가하여 수행되었다. 두 시간의 인큐베이션 후, 분석이 바이알로부터 회수된 250 μL의 가스를 주입하여 수행되었다. 도 40은 방출된 1-메틸사이클로프로펜의 예시적인 크로마토그램이다. 도 41 및 42는 각각 방출된 1-MCP 및 시스-부텐 참조 표준의 질량 스펙트럼이다. 표준에 대해 계산된 1-MCP 함량은 0.5 mm 두께 필름의 1 $cm^2$로부터 10.1 nL/L이었다.

[0149] 바스켓은 이러한 방식으로 제조된 필름으로 만들어졌고, 1-MCP의 함량은 열성형 공정 후 결정되었다.

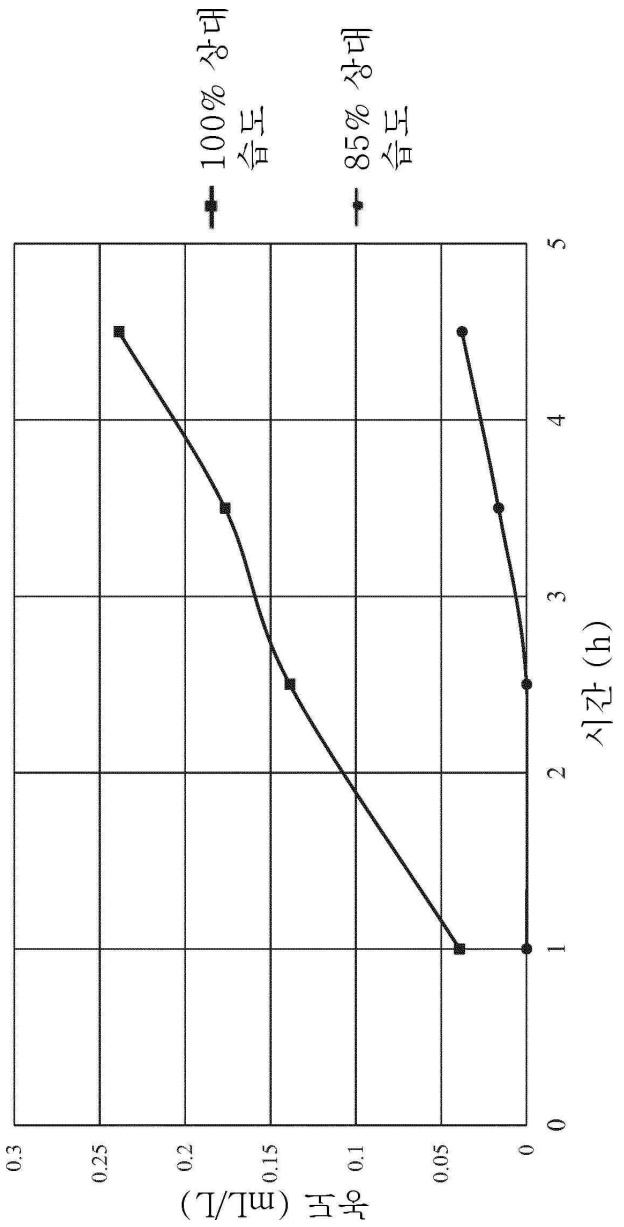
[0150] 본 발명의 다수의 구체예가 설명되었다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 사상 및 범위에서 벗어나지 않고 다양한 변형이 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 따라서, 다른 구체예가 다음 청구항의 범위 내에 있다.

## 도면

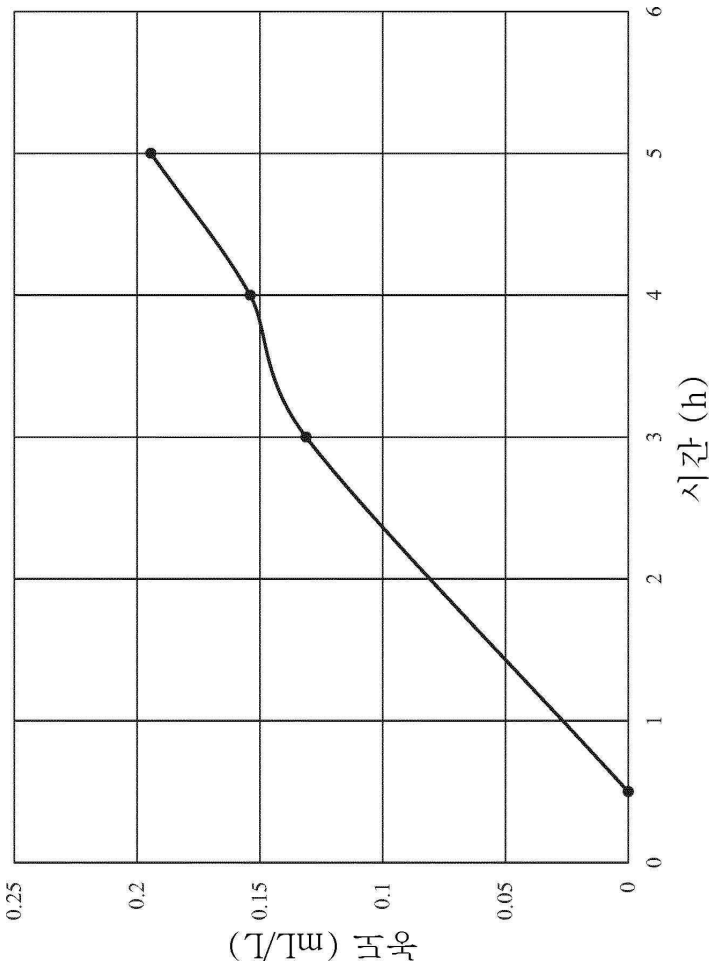
### 도면1



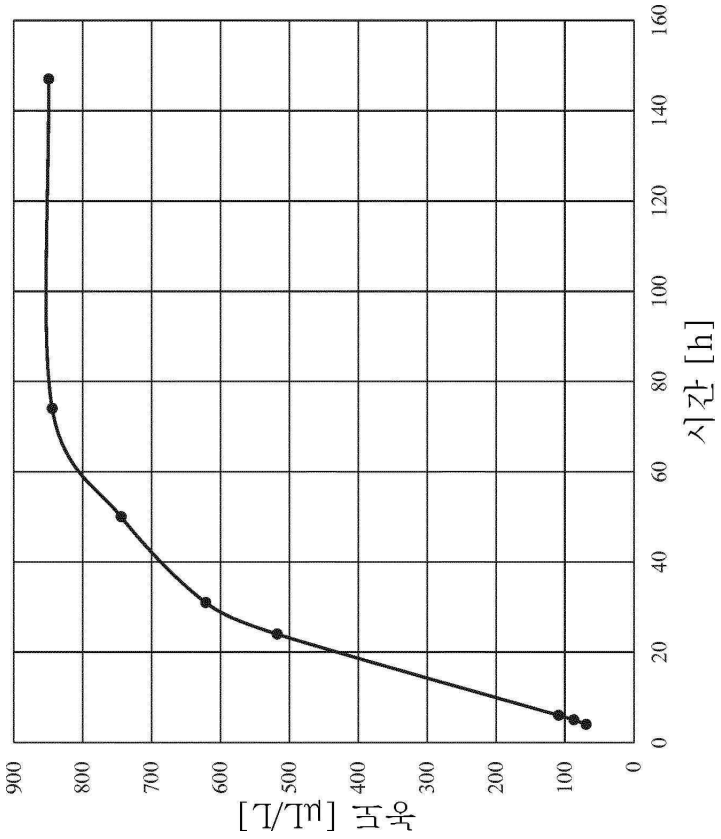
도면2



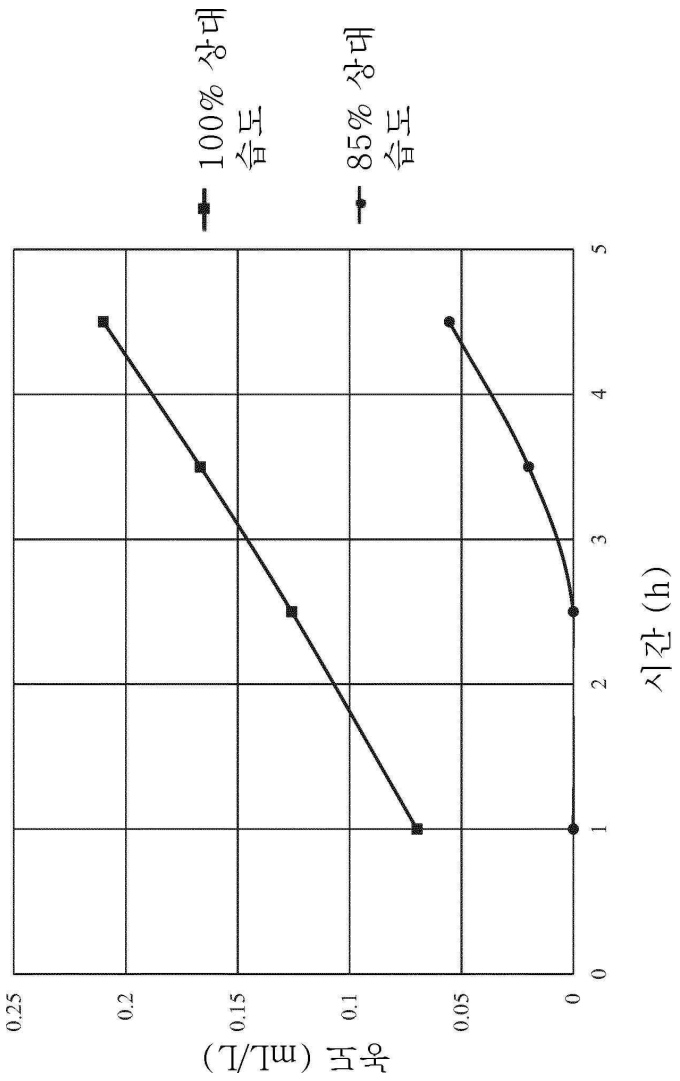
도면3



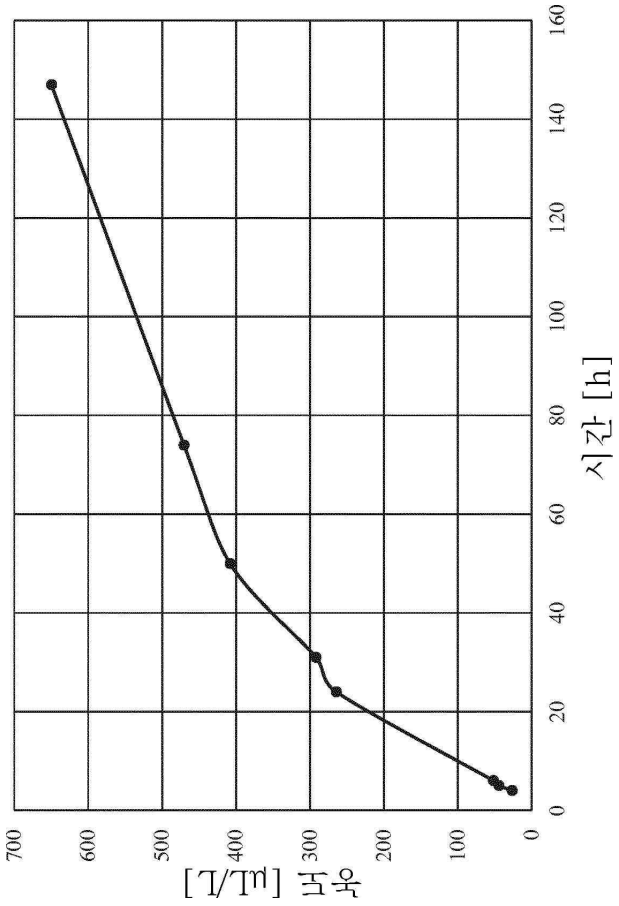
도면4


농도 [μL/L]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
시간 [h]
0
20
40
60
80
100
120
140
160

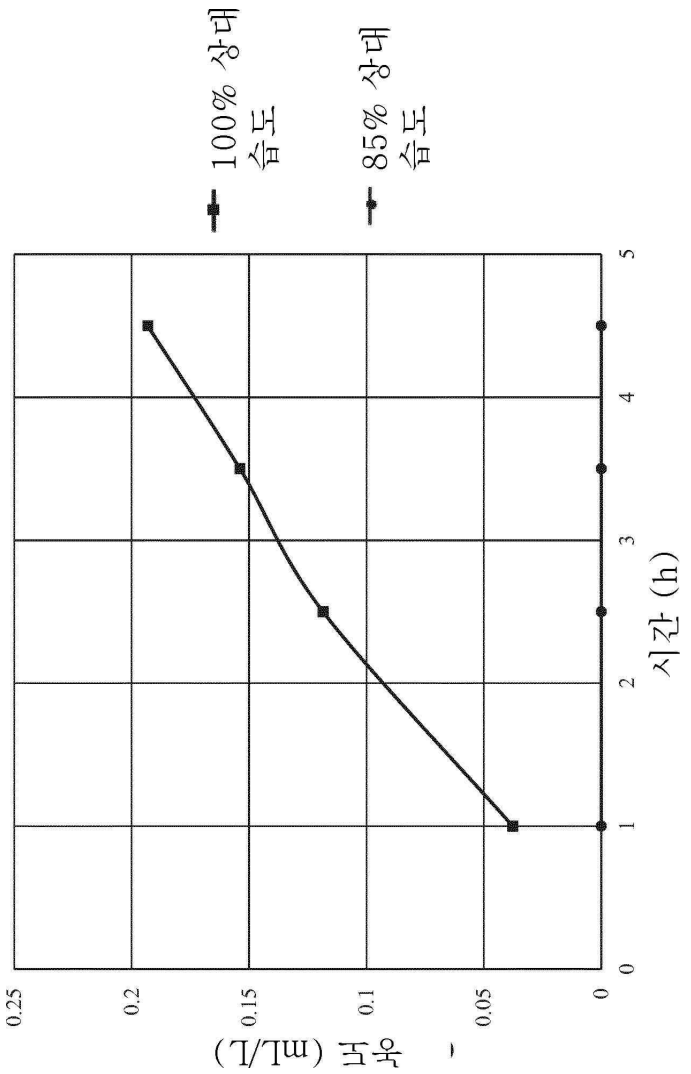
도면5



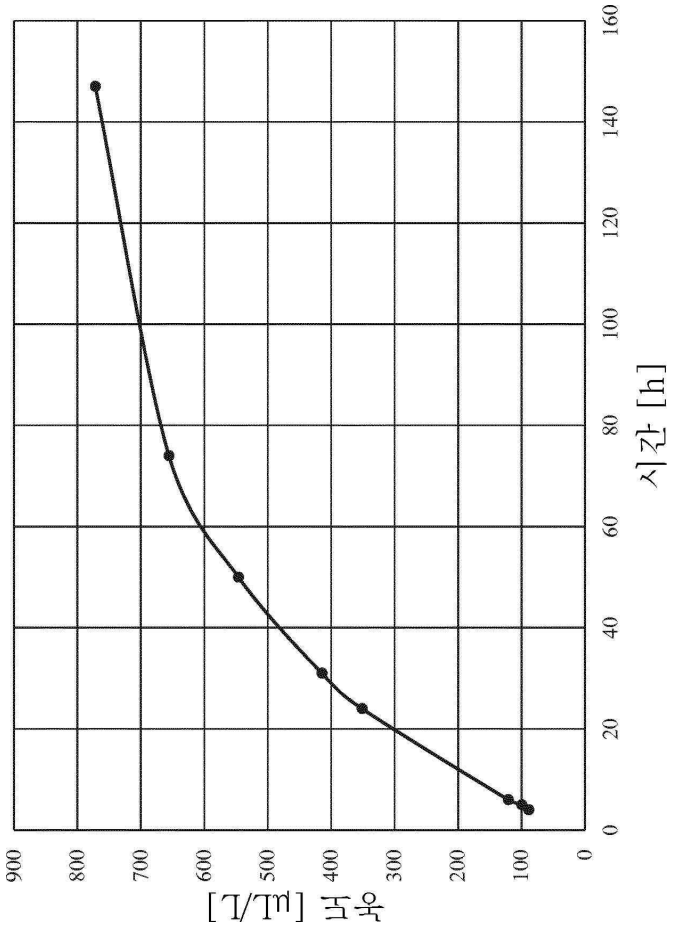
도면6


농도 [μL/L]
0
100
200
300
400
500
600
700
시간 [h]
0
20
40
60
80
100
120
140
160

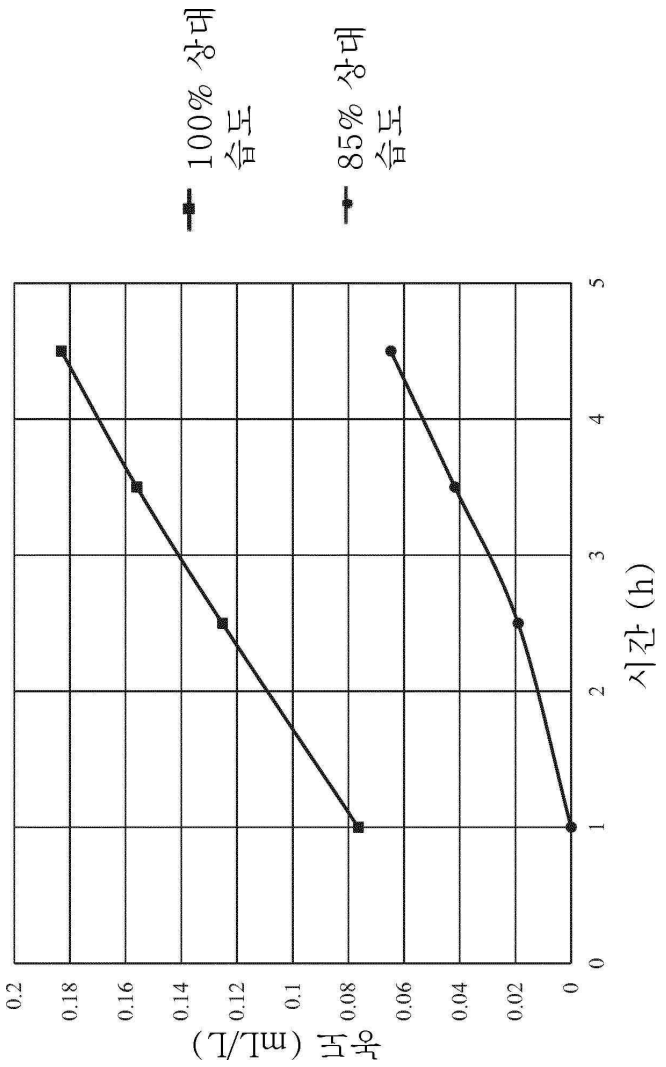
도면7



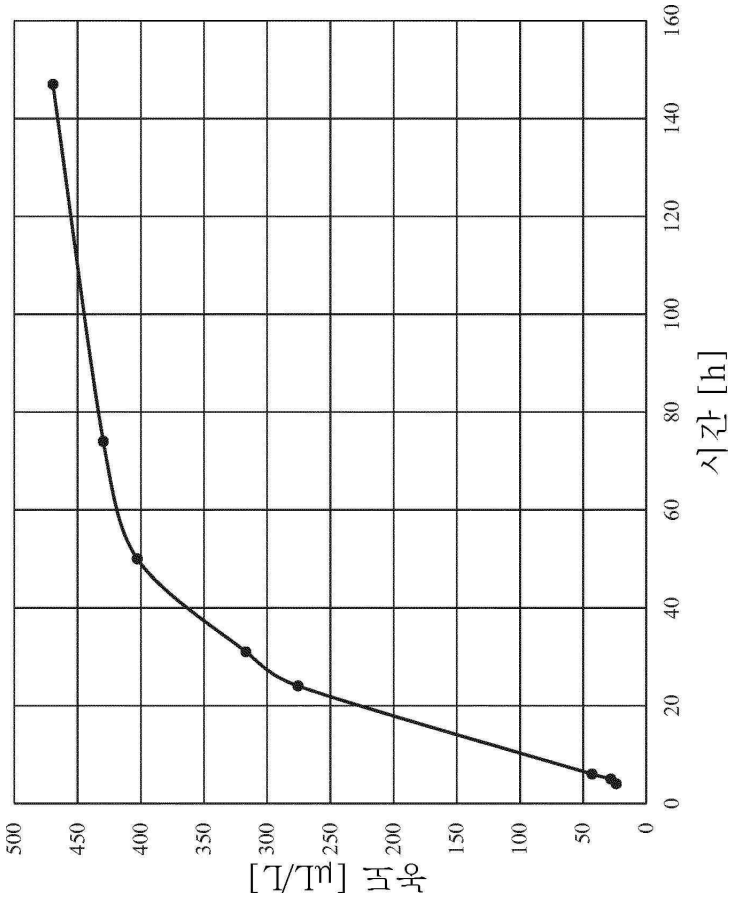
도면8


농도 [μL/L]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
시간 [h]
0
20
40
60
80
100
120
140
160

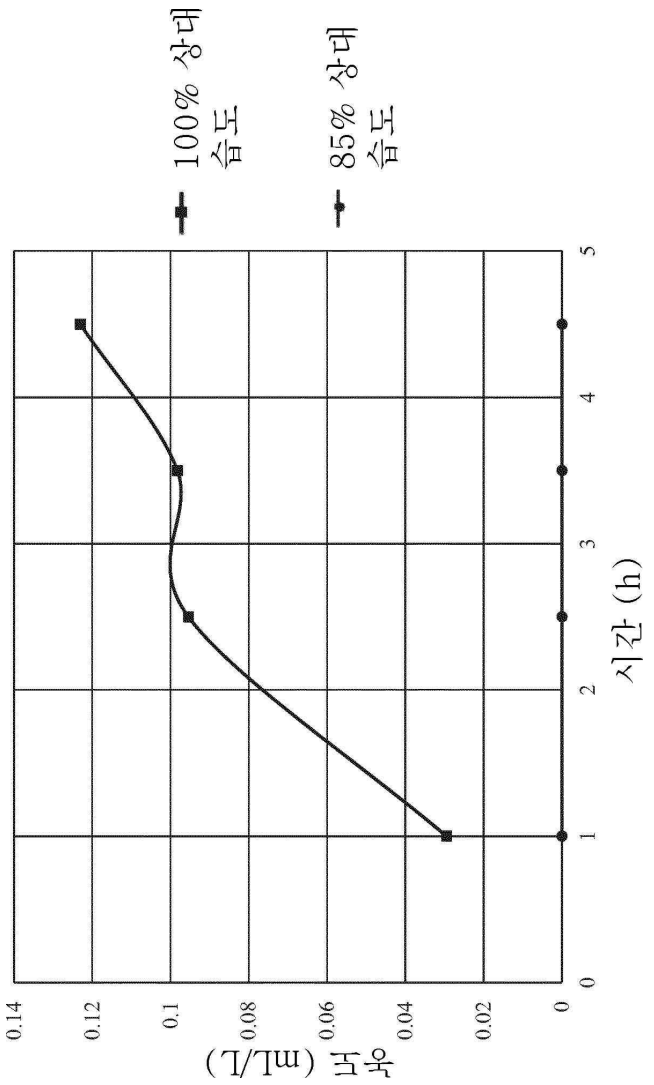
도면9


100% 상대 습도
85% 상대 습도
0.2
0.18
0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
0
1
2
3
4
5
시간 (h)
농도 (mL/L)

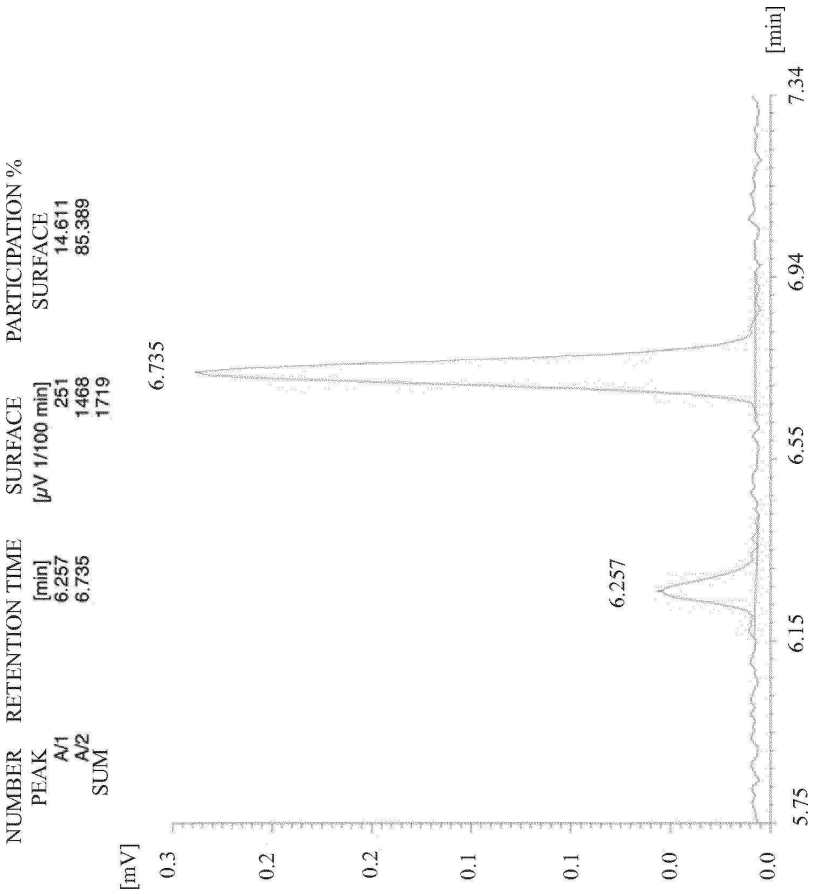
도면10


500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
농도 [μL/L]
0
20
40
60
80
100
120
140
160
시간 [h]

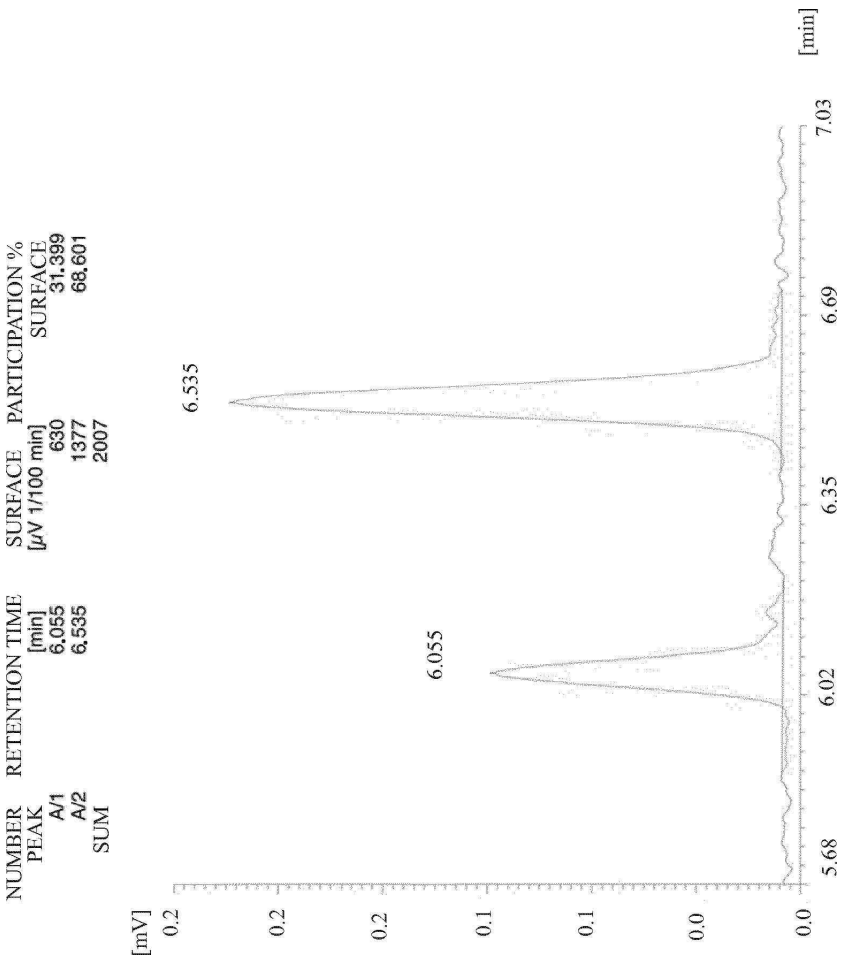
도면11



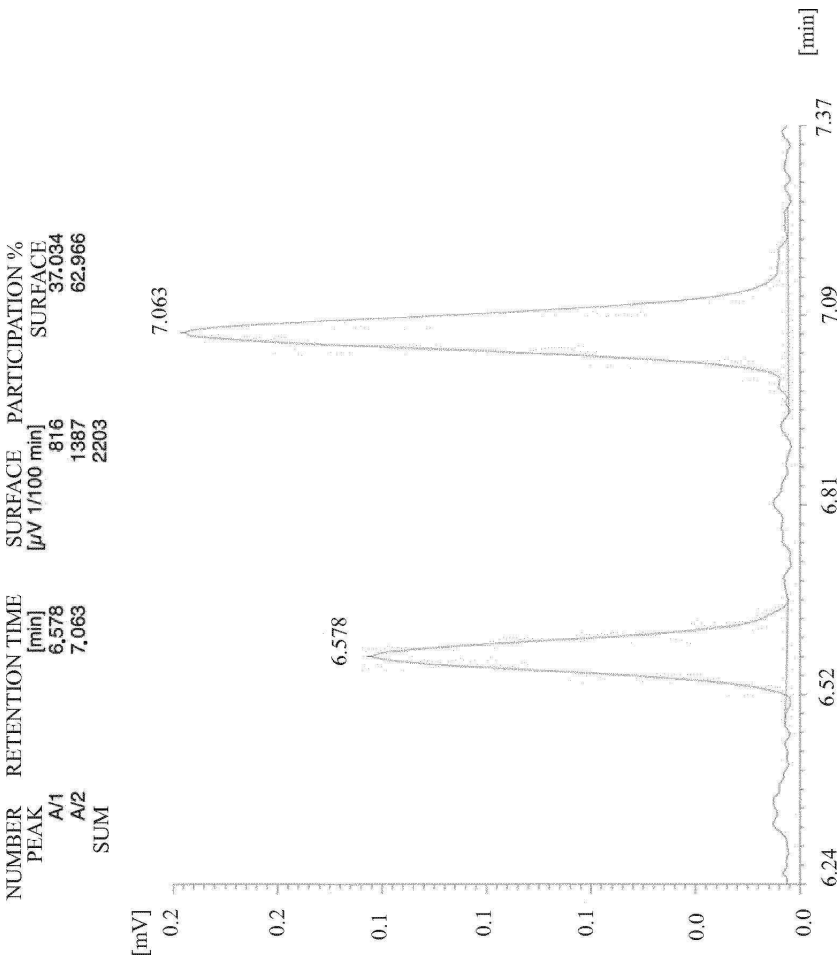
도면12a


NUMBER
PEAK
A/1
A/2
SUM
RETENTION TIME
[min]
6.257
6.735
SURFACE
[μV 1/100 min]
251
1468
1719
PARTICIPATION %
SURFACE
14.611
85.389
[mV]
0.3
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
0.0
6.735
6.257
5.75
6.15
6.55
6.94
7.34
[min]

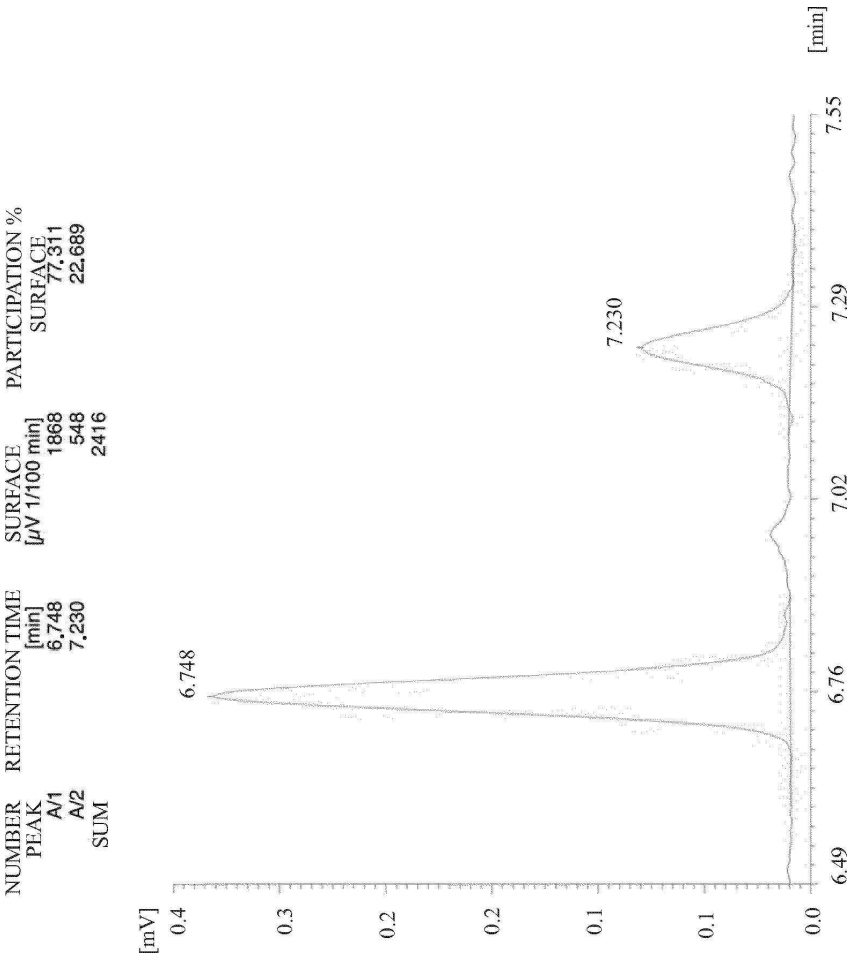
도면12b


NUMBER PEAK
A/1
A/2
SUM
RETENTION TIME [min]
6.055
6.535
SURFACE [μV 1/100 min]
630
1377
2007
PARTICIPATION % SURFACE
31.399
68.601
6.535
6.055
[mV]
0.2
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
0.0
5.68
6.02
6.35
6.69
7.03
[min]

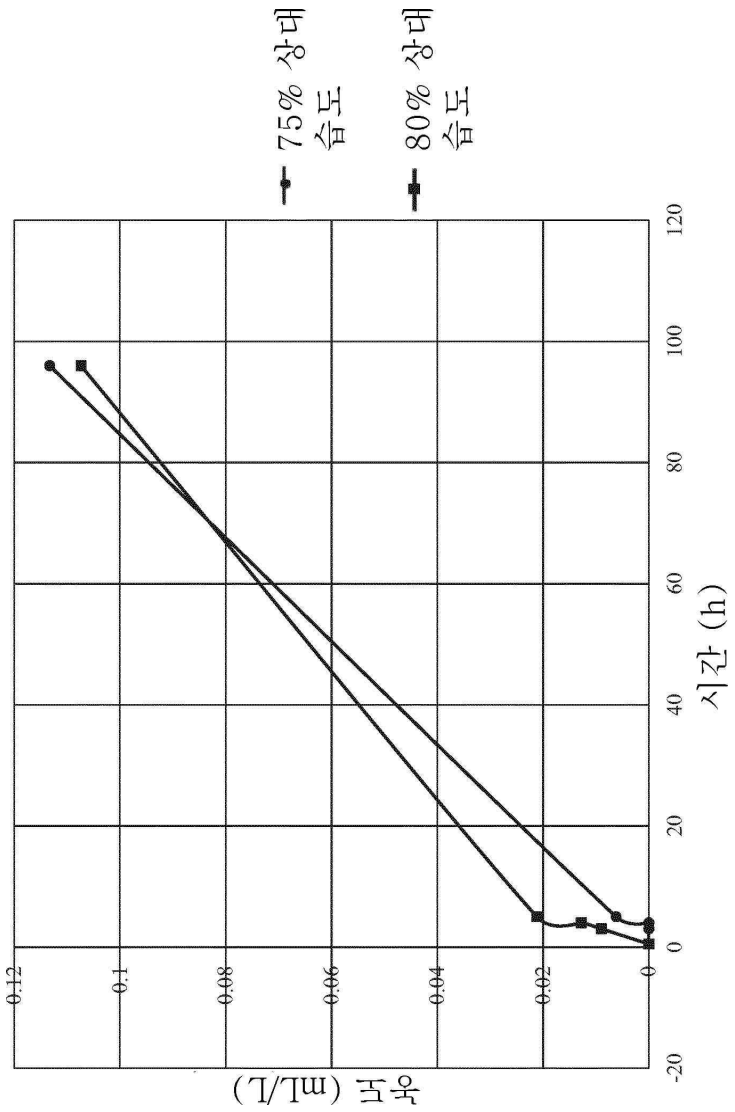
도면13a


NUMBER PEAK
A/1
A/2
SUM
RETENTION TIME [min]
6.578
7.063
SURFACE [μV 1/100 min]
816
1387
2203
PARTICIPATION % SURFACE
37.034
62.966
7.063
6.578
[mV]
0.2
0.2
0.1
0.1
0.1
0.0
0.0
6.24
6.52
6.81
7.09
7.37
[min]

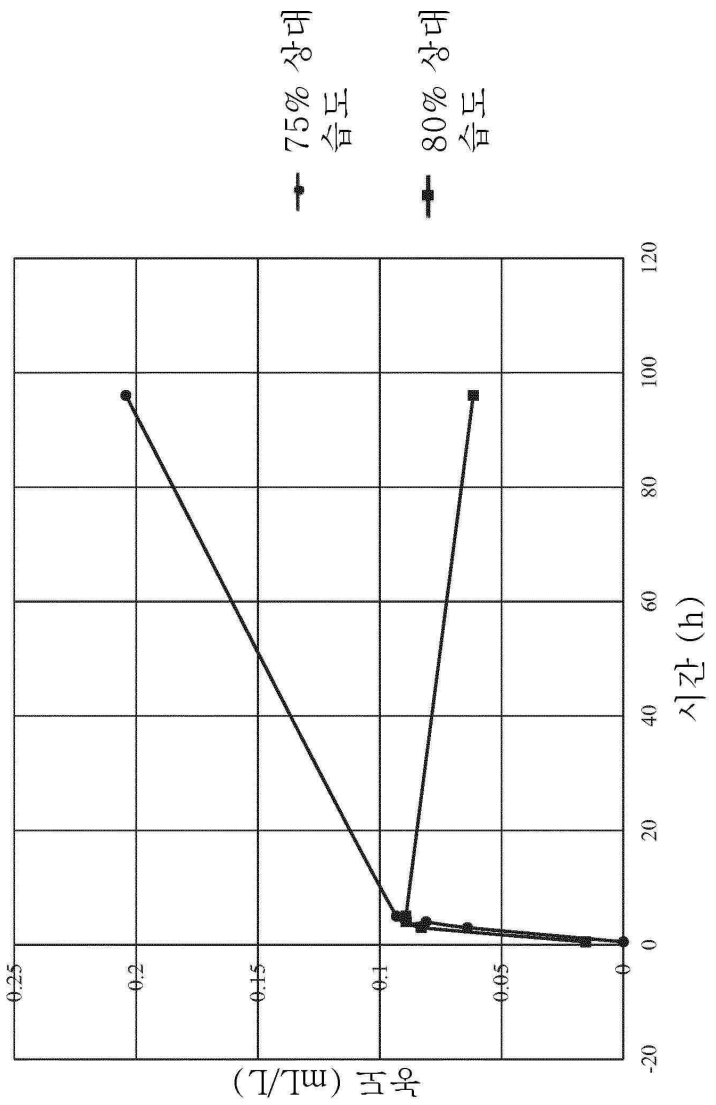
도면13b


NUMBER PEAK
A/1
A/2
SUM
RETENTION TIME [min]
6.748
7.230
SURFACE [μV 1/100 min]
1868
548
2416
PARTICIPATION % SURFACE
77.311
22.689
6.748
7.230
[mV]
0.4
0.3
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
6.49
6.76
7.02
7.29
7.55
[min]

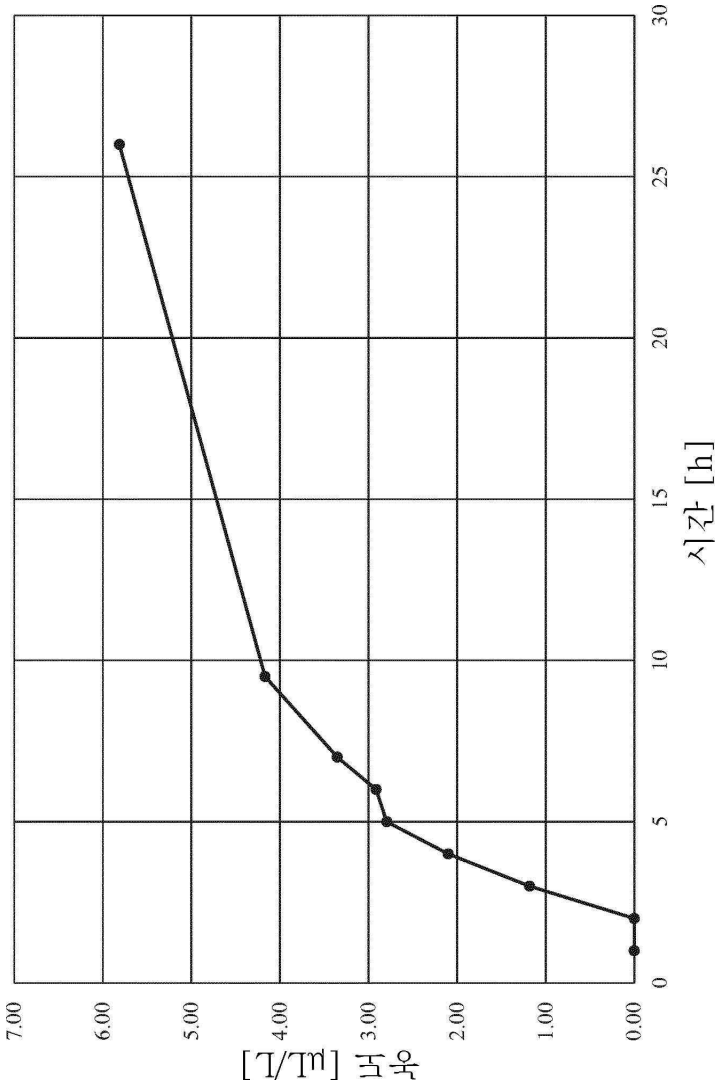
도면14


75% 상대 습도
80% 상대 습도
농도 (mL/L)
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
-20
0
20
40
60
80
100
120
시간 (h)

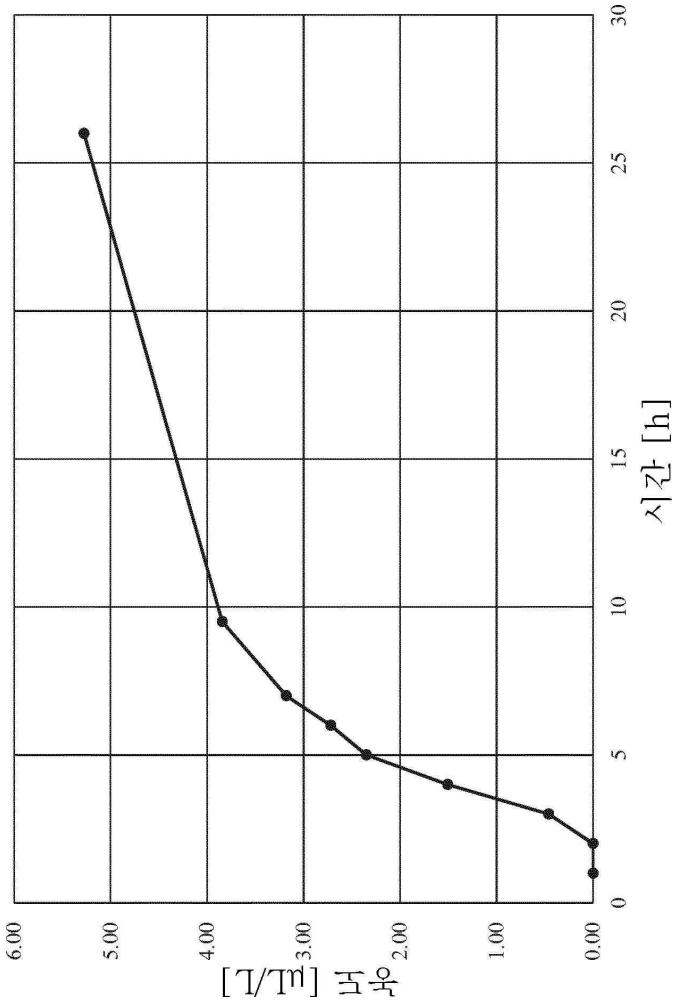
도면15


75% 상대 습도
80% 상대 습도
농도 (mL/L)
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
시간 (h)
-20
0
20
40
60
80
100
120

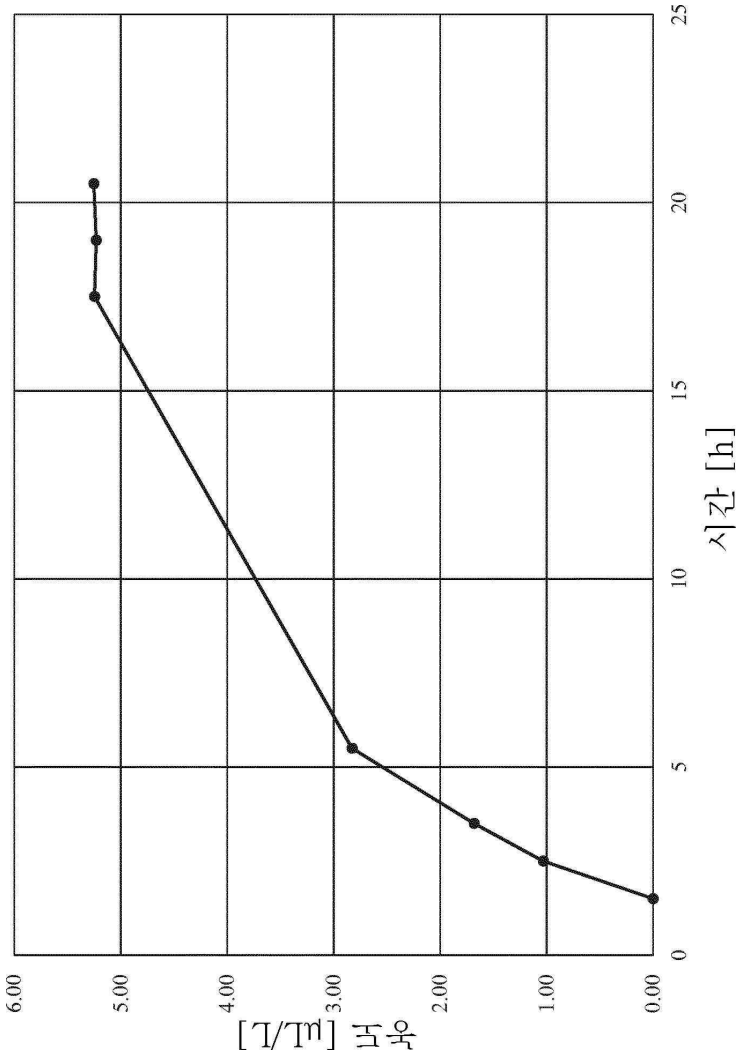
도면16



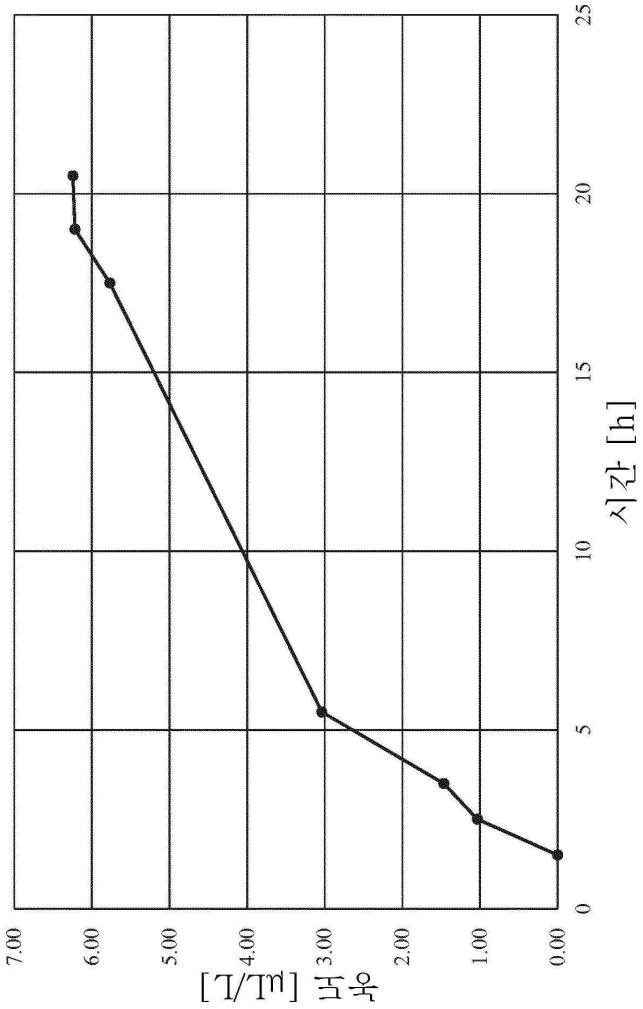
도면17



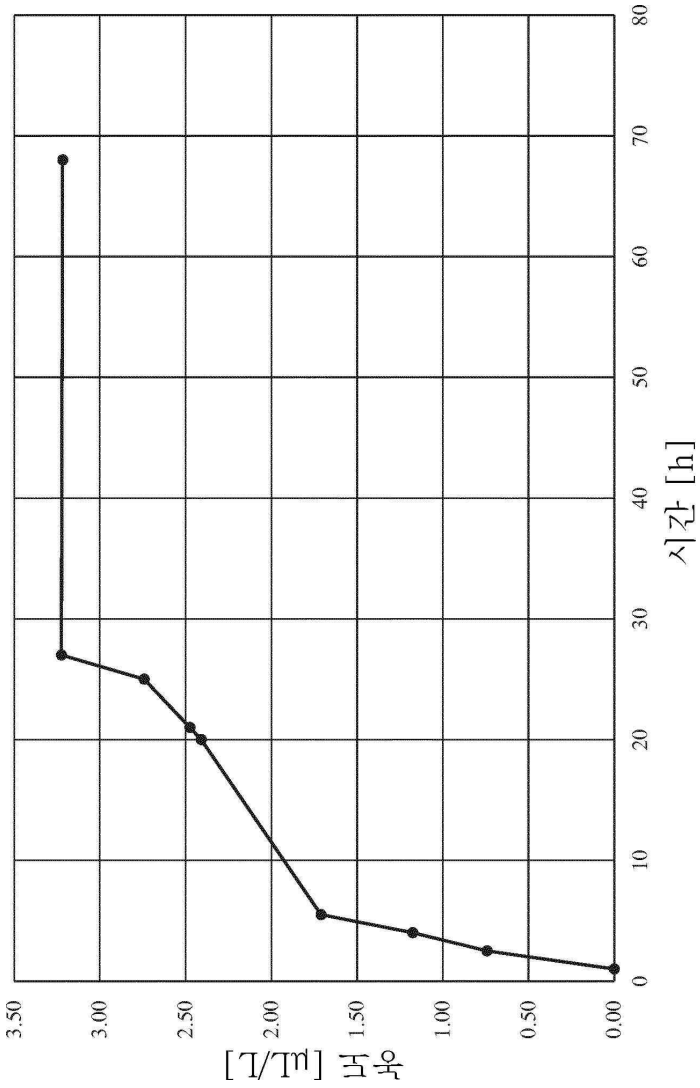
도면18



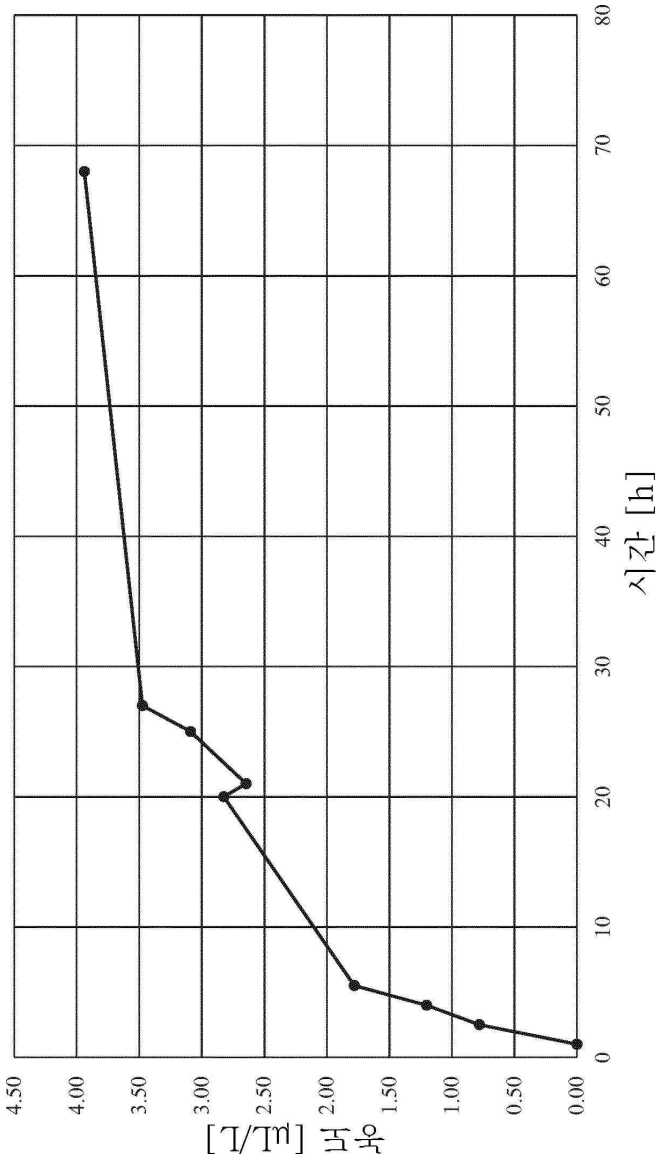
도면19



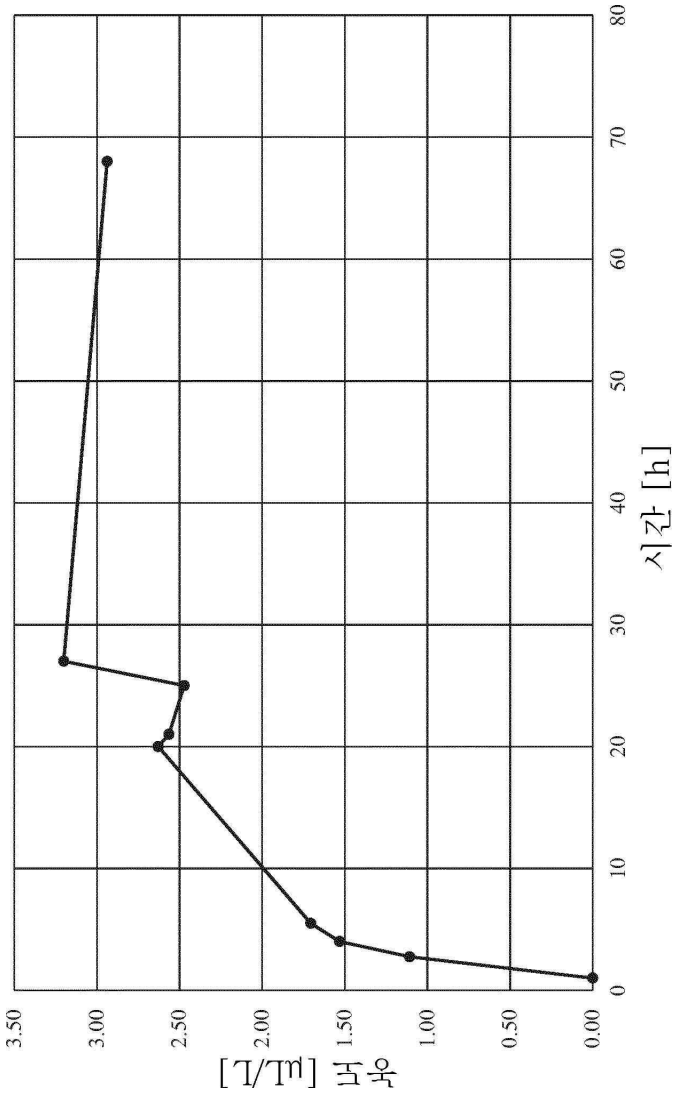
도면20



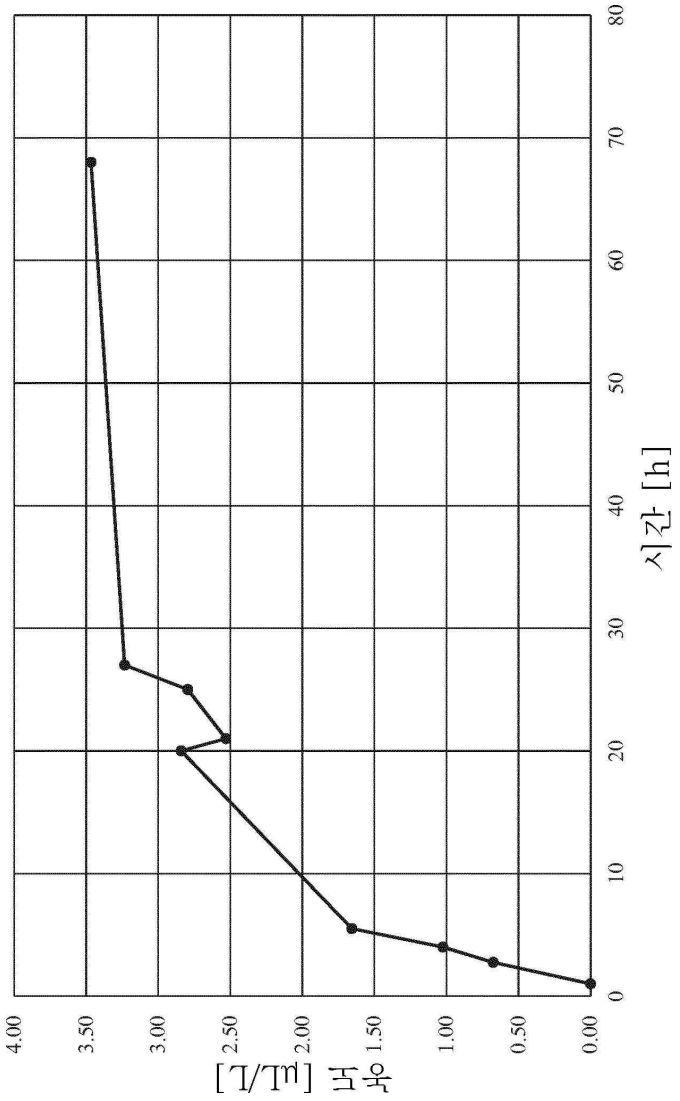
도면21


4.50
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
농도 [μL/L]
0
10
20
30
40
50
60
70
80
시간 [h]

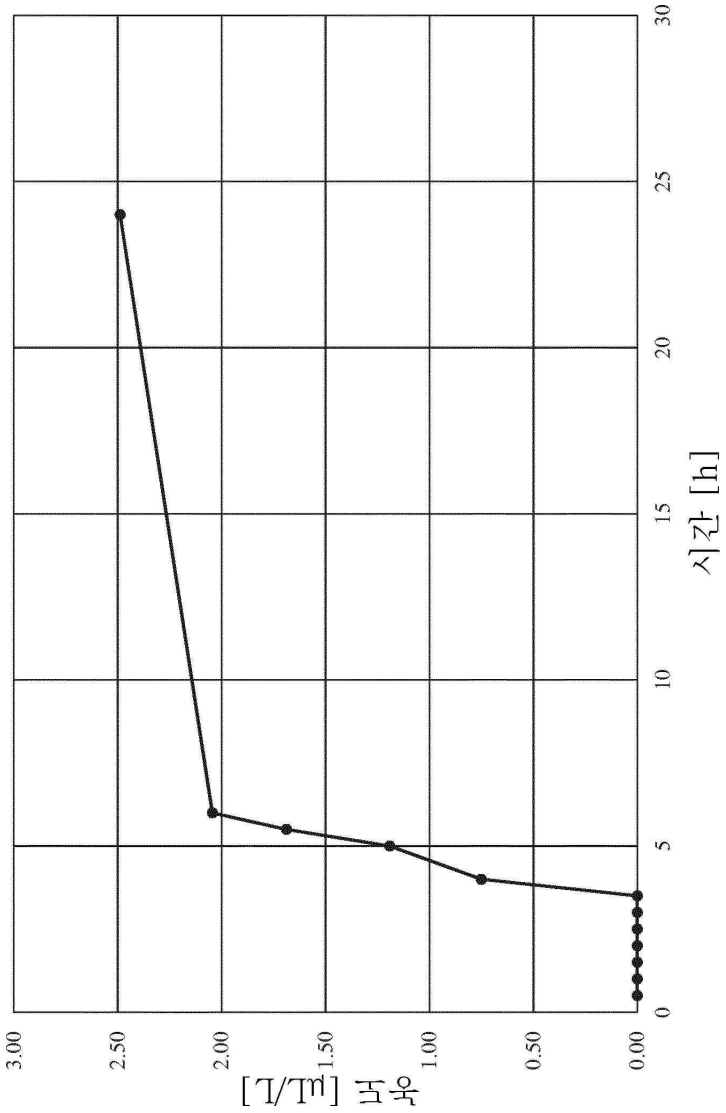
도면22



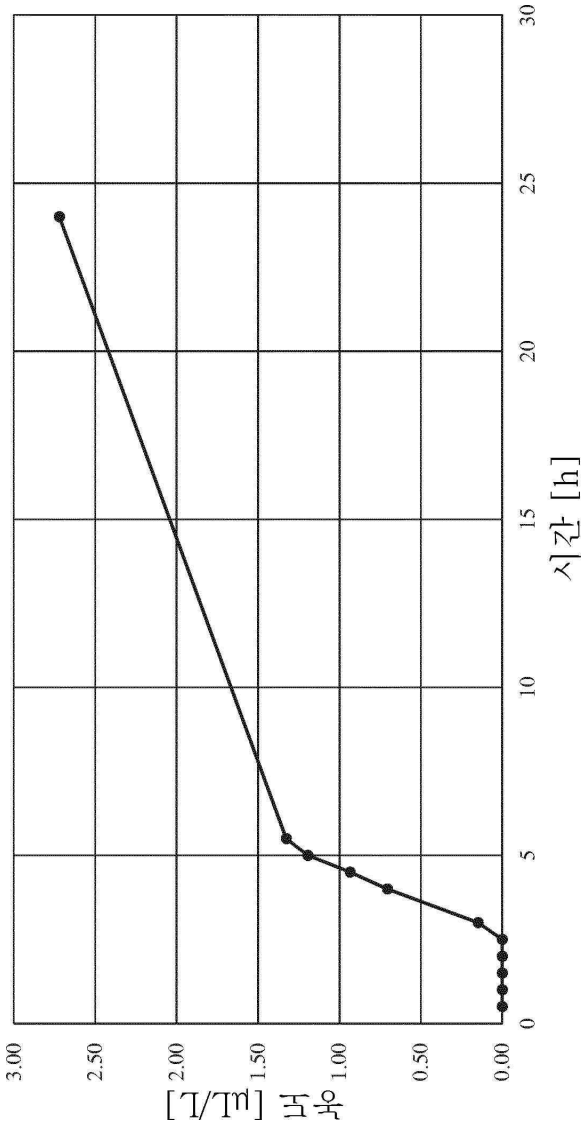
도면23


농도 [μL/L]
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
시간 [h]
0
10
20
30
40
50
60
70
80

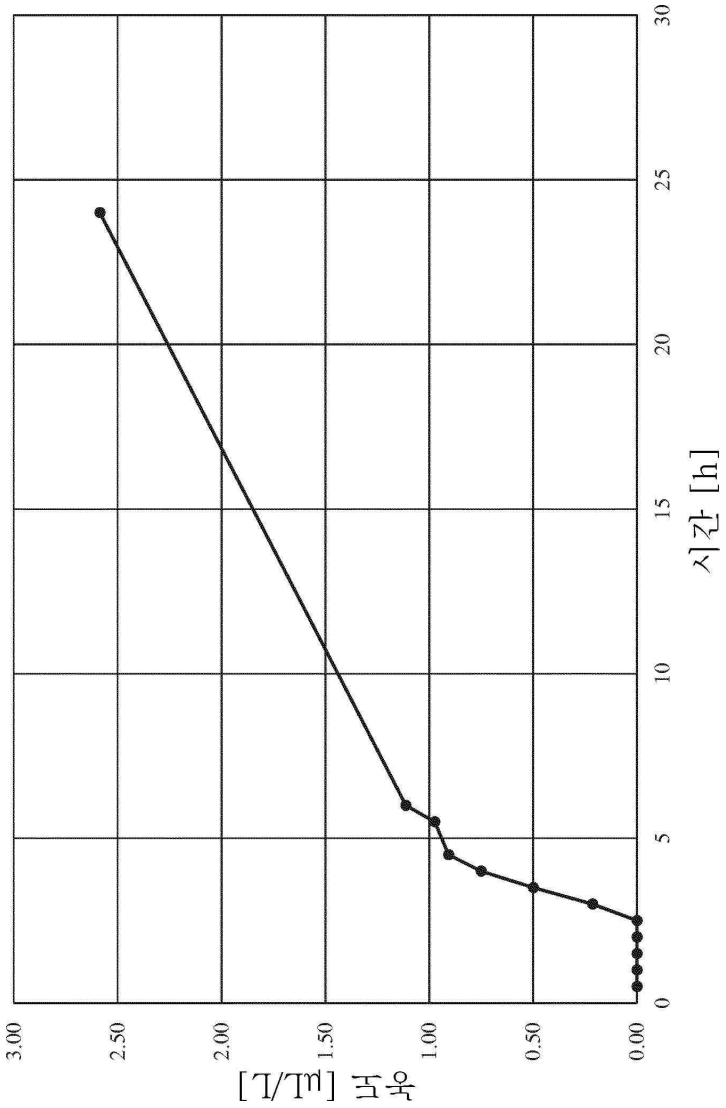
도면24



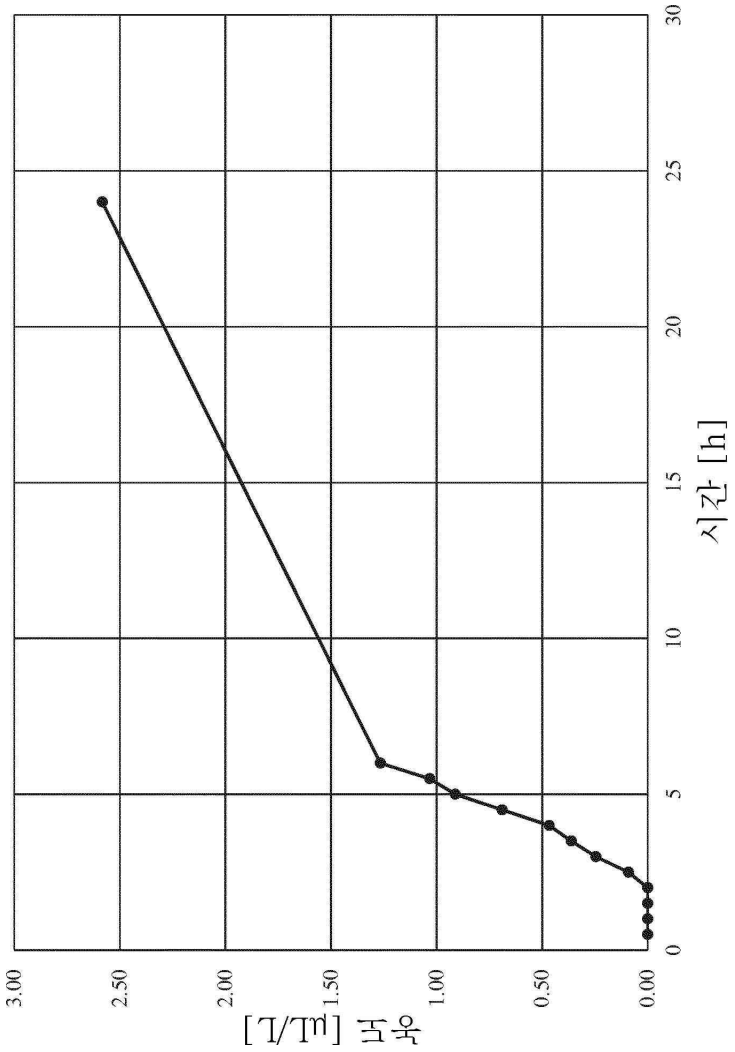
도면25



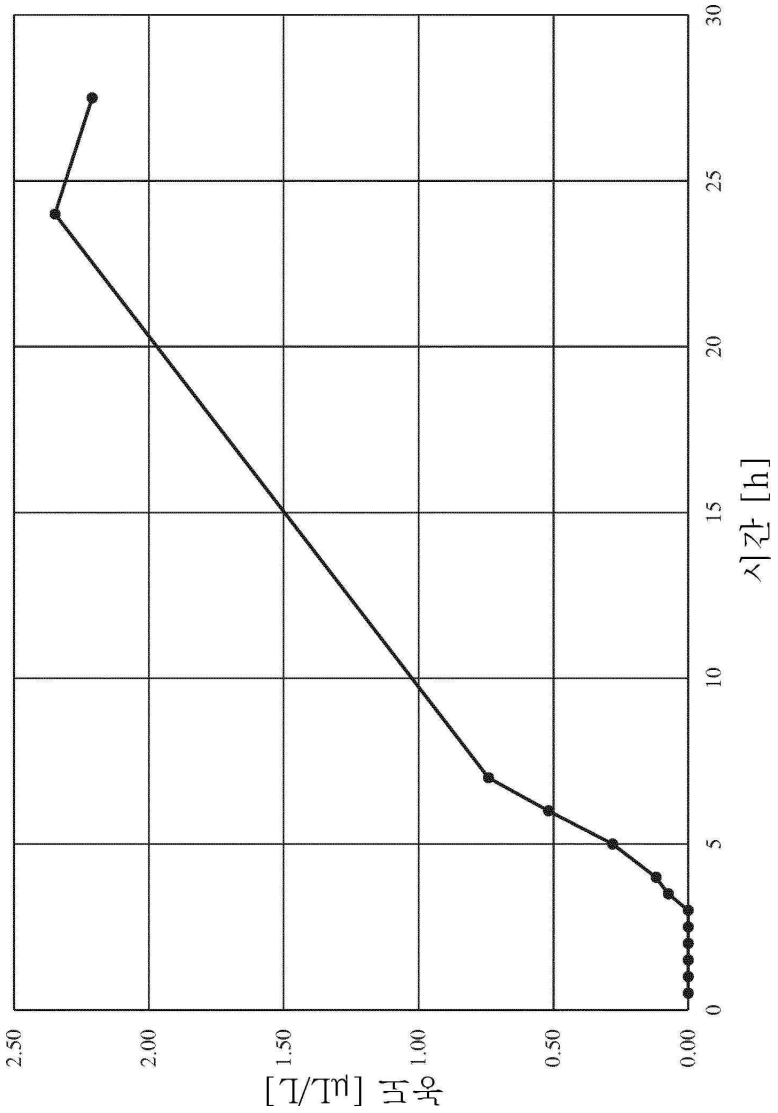
도면26



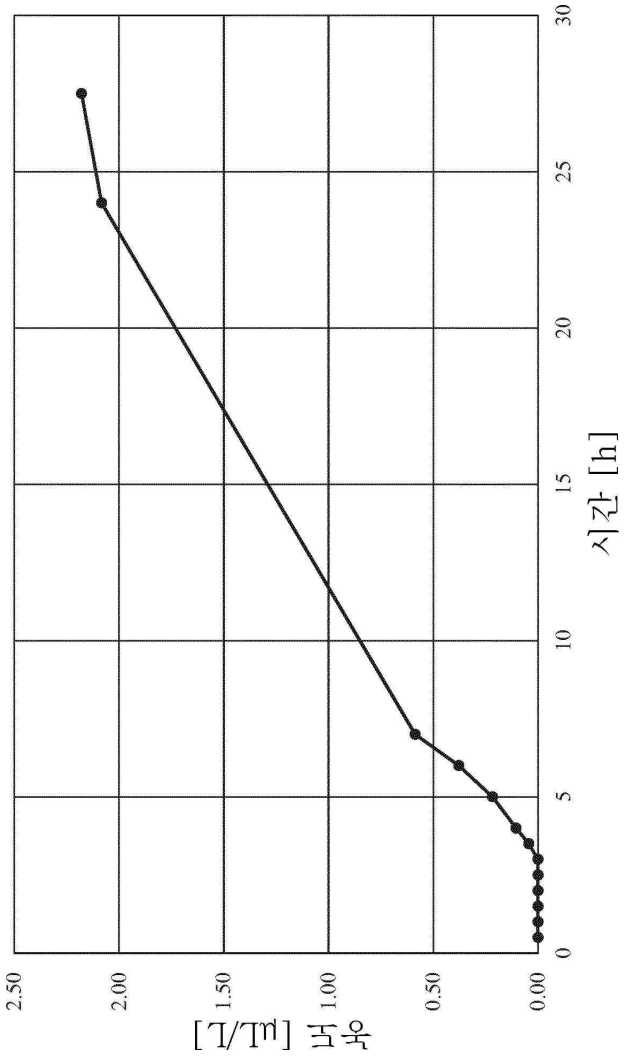
도면27



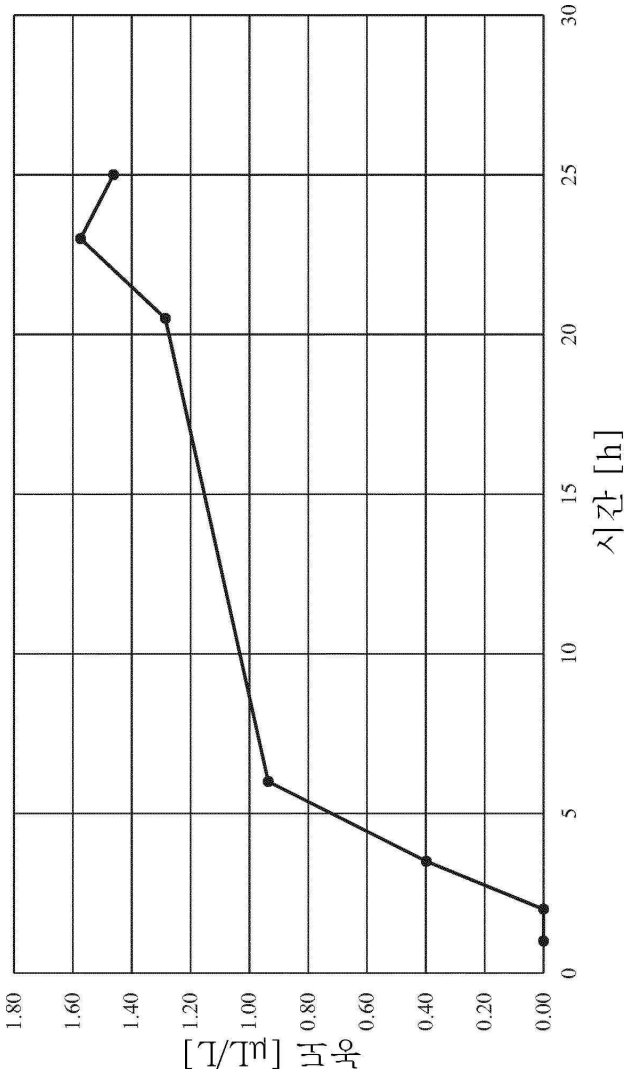
도면28



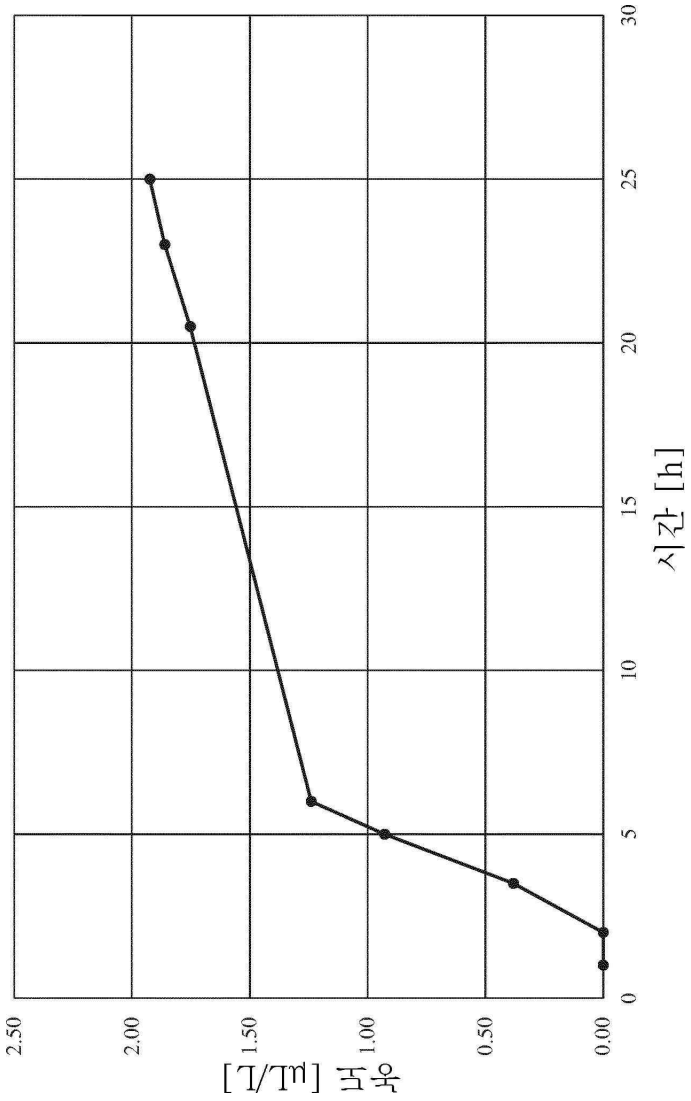
도면29



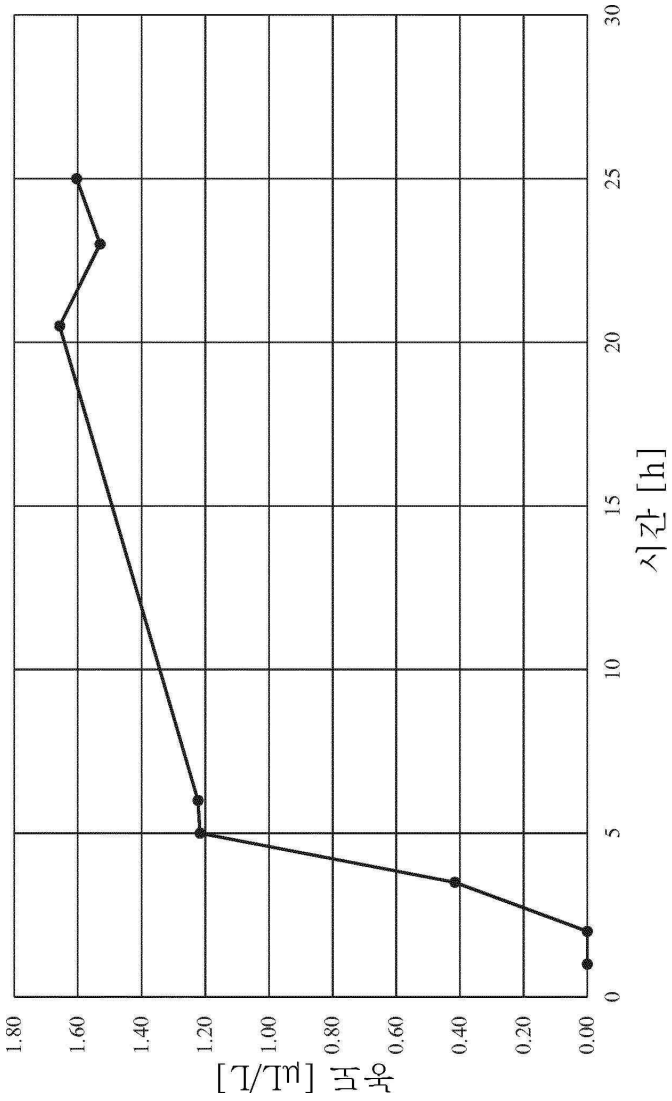
도면30


농도 [μL/L]
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
0
5
10
15
20
25
30
시간 [h]

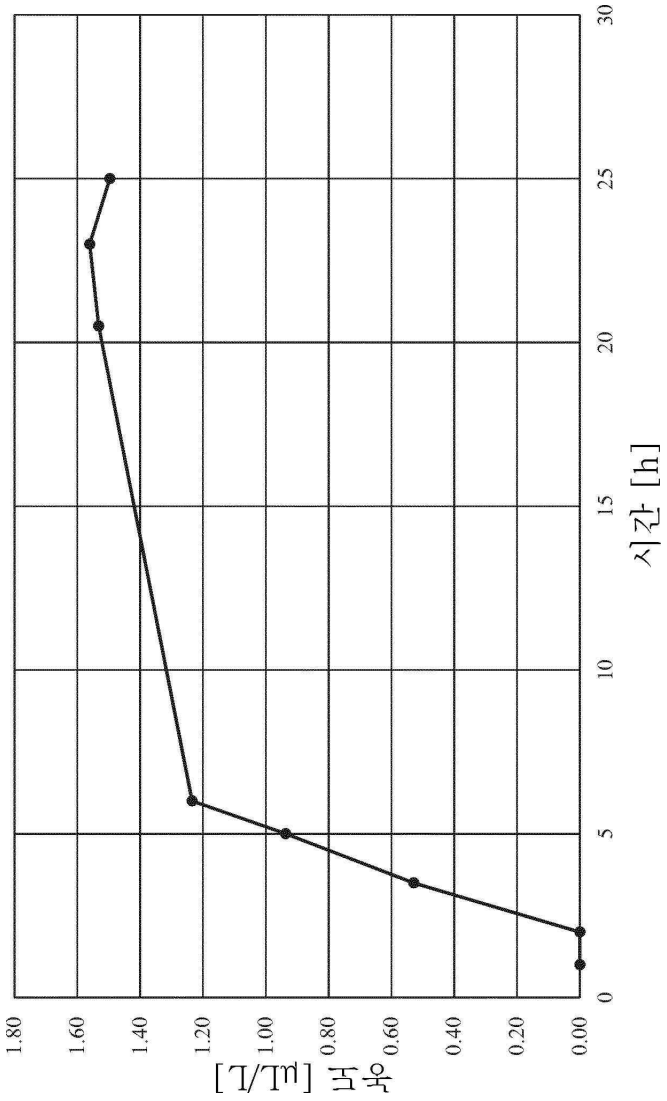
도면31



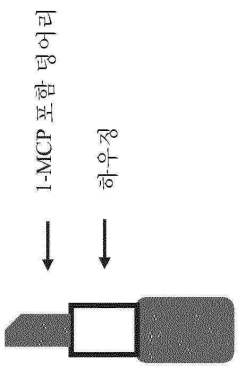
도면32


1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
농도 [μL/L]
0
5
10
15
20
25
30
시간 [h]

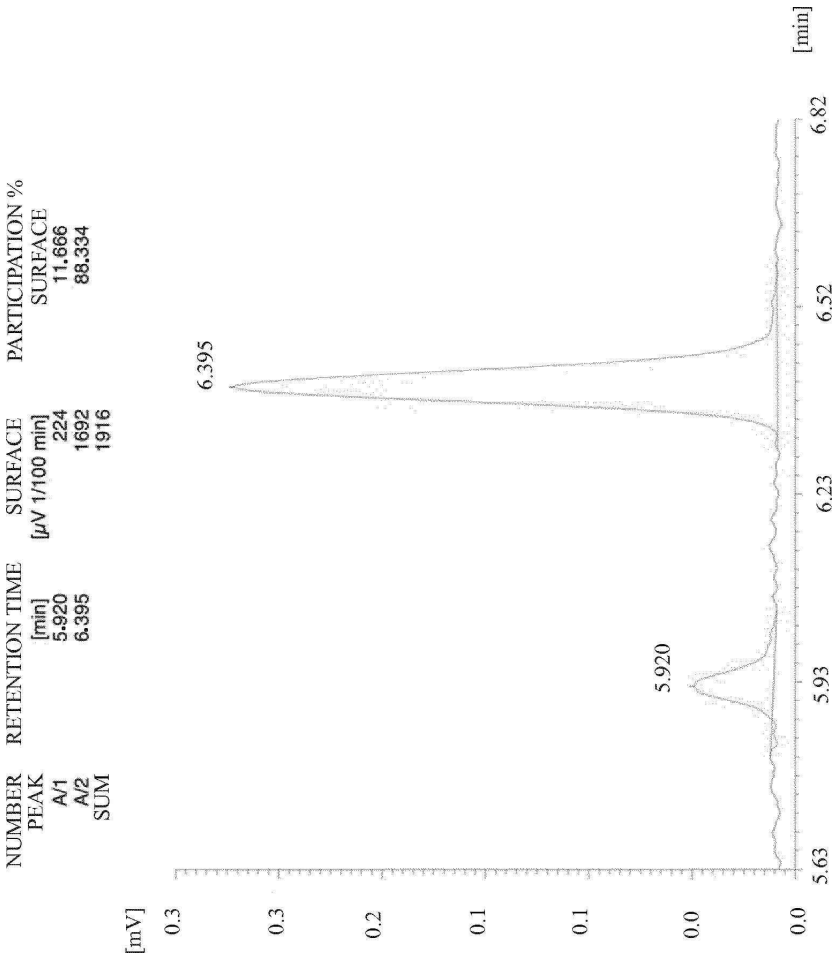
도면33


농도 [μL/L]
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
0
5
10
15
20
25
30
시간 [h]

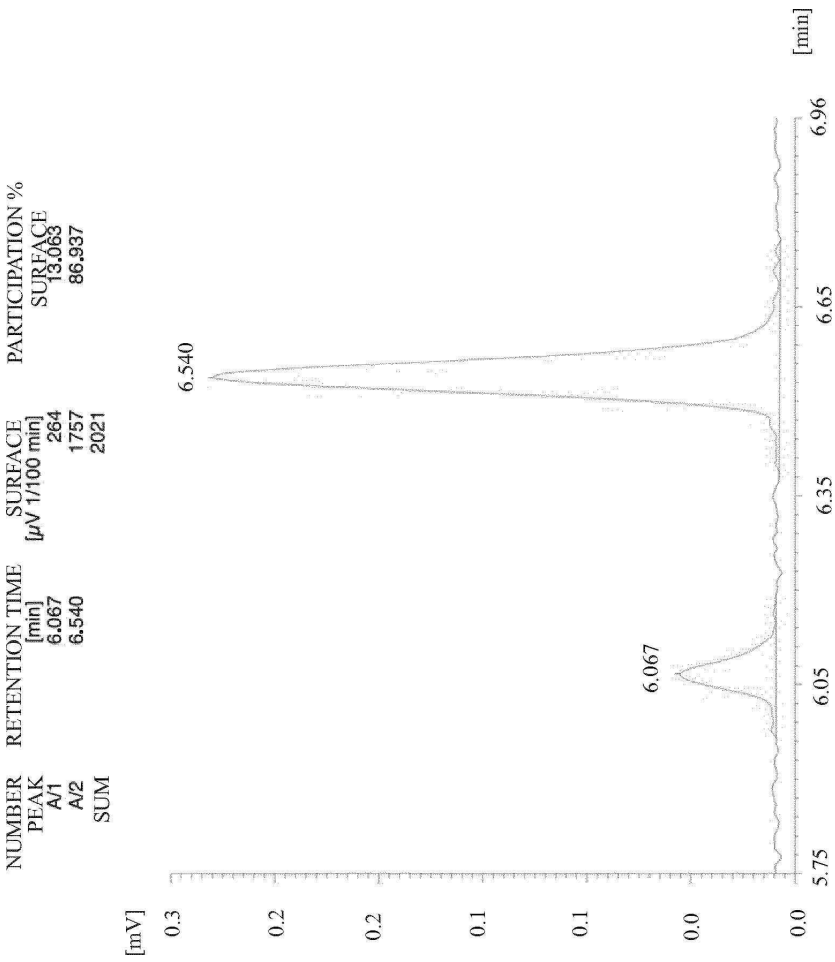
도면34


1-MCP 포함 덩어리
하우징

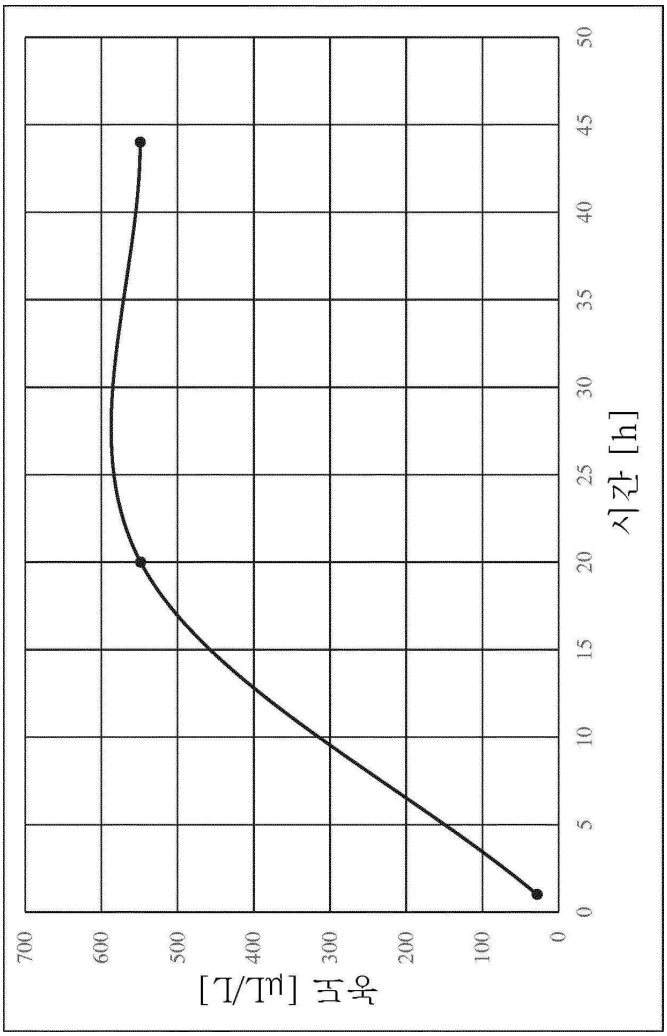
도면35


NUMBER PEAK
A/1
A/2
SUM
RETENTION TIME [min]
5.920
6.395
SURFACE [μV 1/100 min]
224
1692
1916
PARTICIPATION % SURFACE
11.666
88.334
6.395
5.920
[mV]
0.3
0.3
0.2
0.1
0.1
0.0
0.0
5.63
5.93
6.23
6.52
6.82
[min]

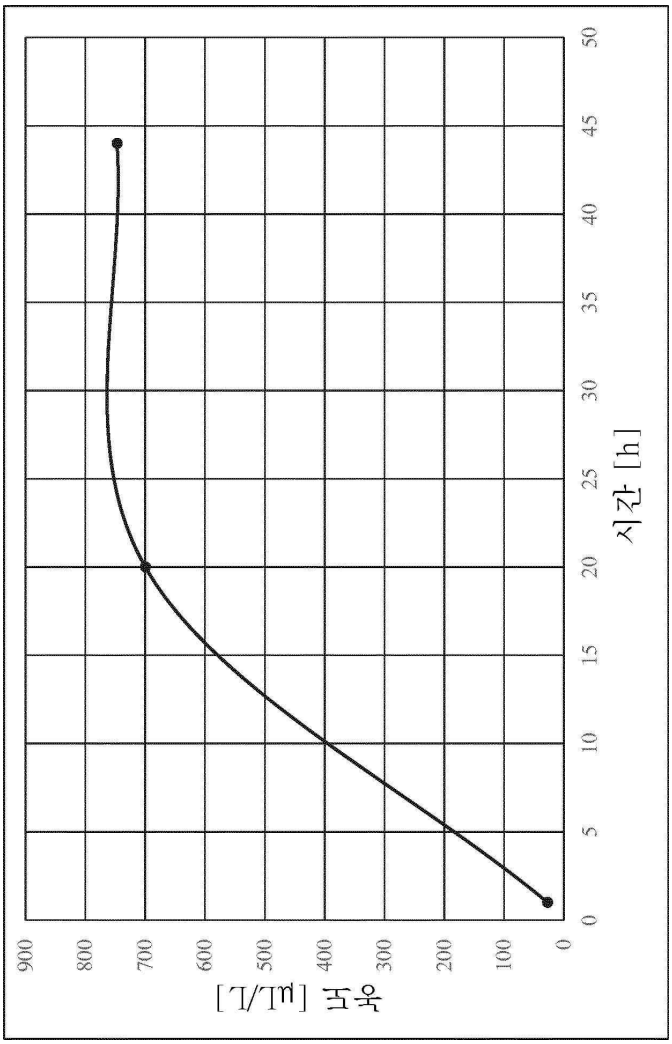
도면36


NUMBER PEAK
A/1
A/2
SUM
RETENTION TIME [min]
6.067
6.540
SURFACE [μV 1/100 min]
264
1757
2021
PARTICIPATION % SURFACE
13.063
86.937
6.540
6.067
[mV]
0.3
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
0.0
5.75
6.05
6.35
6.65
6.96
[min]

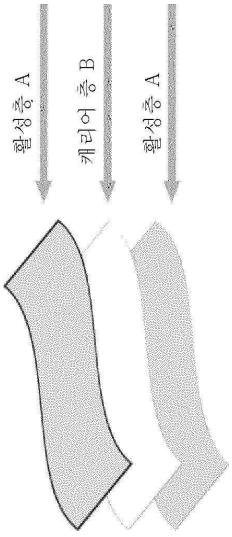
도면37


농도 [μL/L]
700
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
시간 [h]

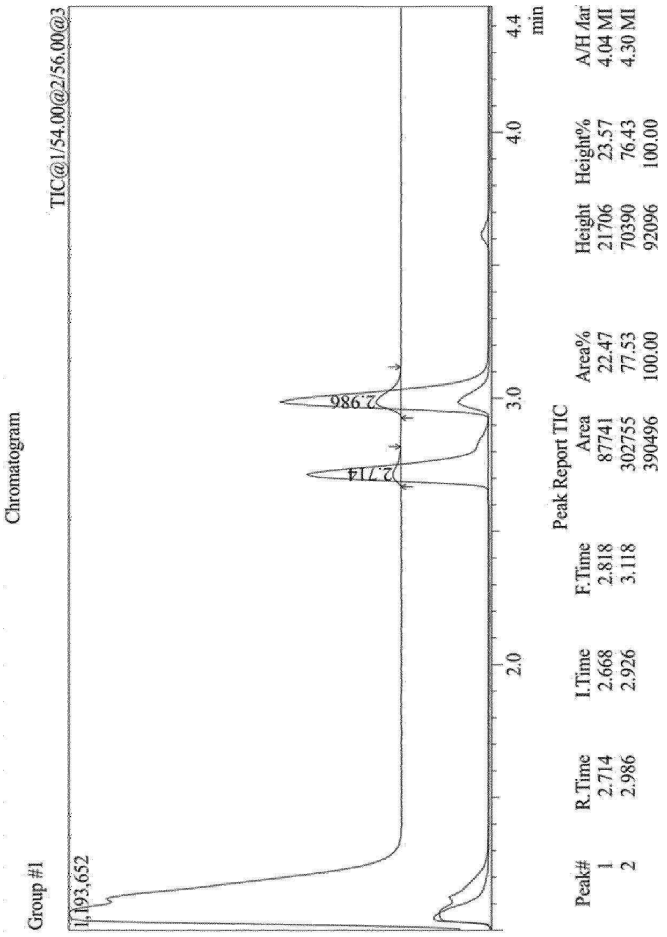
도면38


농도 [μL/L]
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
시간 [h]

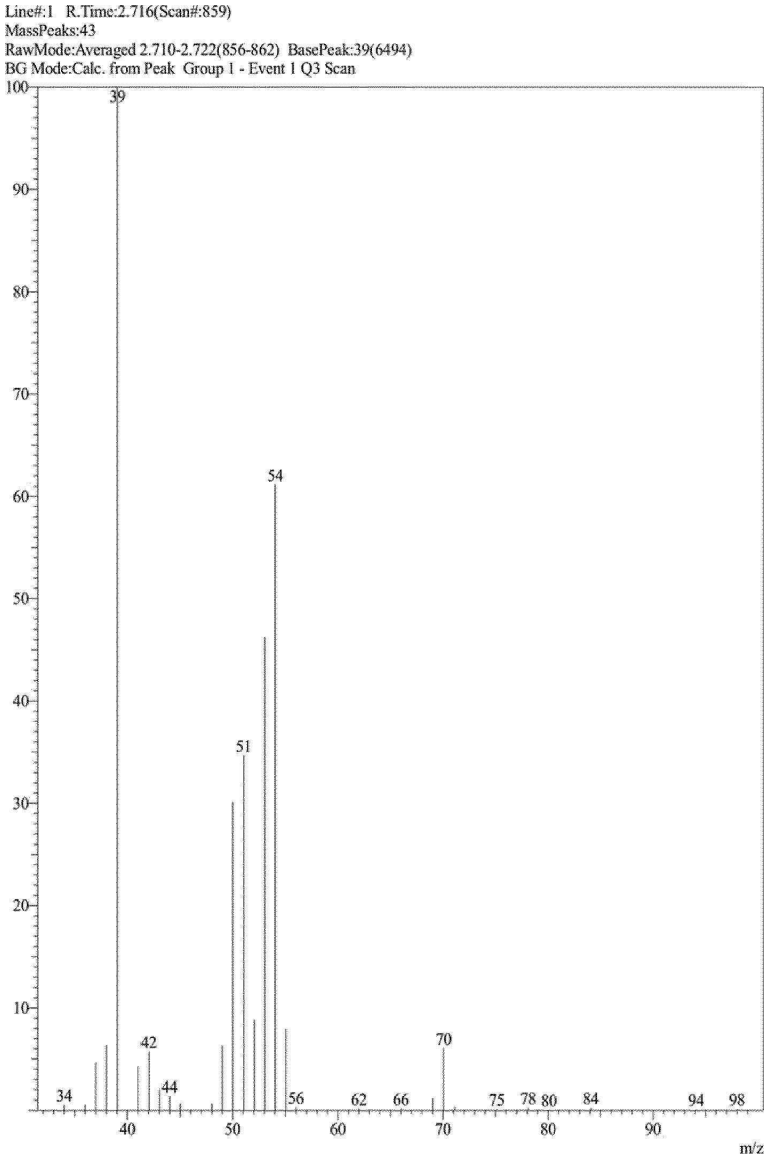
도면39


활성층 A
캐리어 층 B
활성층 A

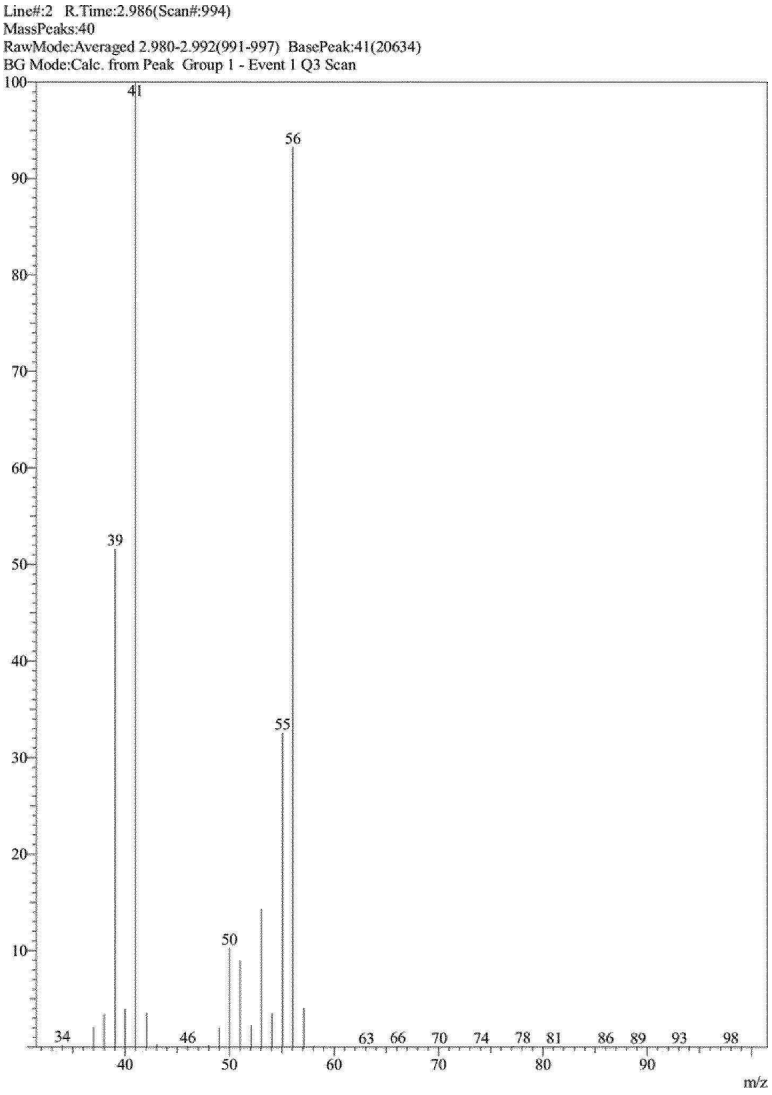
도면40


Chromatogram
Group #1
TIC@1/54.00@2/56.00@3
1,193,652
2.986
2.714
2.0
3.0
4.0
4.4
min
Peak Report TIC
Peak# R.Time I.Time F.Time Area Area% Height Height% A/H Ar
1 2.714 2.668 2.818 87741 22.47 21706 23.57 4.04 MI
2 2.986 2.926 3.118 302755 77.53 70390 76.43 4.30 MI
390496 100.00 92096 100.00

도면41


Line#:1 R.Time:2.716(Scan#:859)
MassPeaks:43
RawMode:Averaged 2.710-2.722(856-862) BasePeak:39(6494)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Q3 Scan
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
39
54
51
42
70
44
34
56
62
66
75
78
80
84
94
98
40
50
60
70
80
90
m/z

도면42


Line#:2 R.Time:2.986(Scan#:994)
MassPeaks:40
RawMode:Averaged 2.980-2.992(991-997) BasePeak:41(20634)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Q3 Scan
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
41
56
39
55
50
34
46
63
66
70
74
78
81
86
89
93
98
40
50
60
70
80
90
m/z