



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107011484 B

(45)授权公告日 2019.10.29

(21)申请号 201710283918.5
(22)申请日 2017.04.26
(65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107011484 A
(43)申请公布日 2017.08.04
(73)专利权人 深圳市裕同包装科技股份有限公司
 地址 518000 广东省深圳市宝安区石岩街道水田社区石环路1号A栋,B栋,C栋,E栋,H栋,J栋,G栋
(72)发明人 任连兵 陈广学 沈祖广 程雁飞 廖立瑜 陈琳轶 何明辉
(74)专利代理机构 深圳市精英专利事务所
 44242
 代理人 龙丹丹

(51)Int.Cl.
 C08F 220/56(2006.01)
 C08F 222/38(2006.01)
 C08F 212/36(2006.01)
 C08F 226/06(2006.01)
 C08J 9/28(2006.01)
 C08B 37/16(2006.01)
 C09D 11/03(2014.01)
(56)对比文件
 CN 104650636 A,2015.05.27,全文.
 CN 102532611 A,2012.07.04,全文.
 CN 101530768 A,2009.09.16,全文.
 CN 101463136 A,2009.06.24,全文.
 CN 100340172 C,2007.10.03,全文.
 审查员 陈建超

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺

(57)摘要

本发明公开了一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,包括:将包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球保鲜缓释材料制备为缓释保鲜材料盐溶液,向其中依次加入单体、致孔剂、交联剂、引发剂得到保鲜材料预混液,搅拌反应,洗涤过滤后干燥待用。可将保鲜材料用于包装油墨中直接喷涂于蔬果包装材料,涂覆有含有该保鲜材料的油墨的包装材料在包装蔬果时,蔬果在呼吸过程中产生水蒸气,水蒸气进入到致密性低的油墨中, β -环糊精微球吸收水蒸气将1-甲基环丙烯缓释到包装蔬菜、水果的空间,对蔬菜水果起到保鲜作用,保证了在长期贮藏和长途运输中持续提供保鲜作用,保鲜效果更佳、成本更低,另外,缓释的1-甲基环丙烯气体浓度低,在蔬果表面几乎无残留。

1. 一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特征在于,包括如下步骤:

a、将保鲜缓释材料加入饱和食盐水中得到缓释保鲜材料盐溶液,所述保鲜材料为包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球在食盐水中的质量浓度为10-40%;

b、向步骤a得到的保鲜材料盐溶液中依次加入单体、致孔剂、交联剂、引发剂得到保鲜材料预混液,在55-65℃下将所述预混液搅拌反应4-7h,洗涤过滤后干燥待用,即得保鲜材料;所述保鲜材料预混液中,所述单体的质量浓度为4-6%,所述致孔剂与所述单体的质量比为0.45-0.75:1,所述交联剂与所述单体的质量比为0.02-0.04:1,所述引发剂与所述单体的质量比为0.05-0.15:1;

所述单体为丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的混合物,所述丙烯酰胺与所述N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的质量比为8-10:1;所述致孔剂为二氯乙烷。

2. 根据权利要求1所述的可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特征在于,所述交联剂为二乙烯基苯与三烯丙基异氰尿酸酯的混合物,所述二乙烯基苯与三烯丙基异氰尿酸酯的质量比为1:1;所述引发剂为过氧化苯甲酰。

3. 根据权利要求2所述的可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特征在于,所述步骤b中加入引发剂后还包括加入次甲基蓝指示剂的步骤。

4. 根据权利要求3所述的可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特征在于,所述步骤b中所述的搅拌反应搅拌速度为300-400rpm。

5. 根据权利要求4所述的可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特征在于,所述微球中1-甲基环丙烯的负载量为2-3%。

一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于蔬果保鲜技术领域,涉及一种保鲜材料的制备工艺,具体地说涉及一种可用于蔬果包装材料印刷油墨的保鲜材料的制备工艺。

背景技术

[0002] 蔬菜水果营养丰富,可以提供人体易缺乏的维生素、矿物质、膳食纤维和活性物质,保障人体健康,是人们重要的副食品之一,我国是蔬果生产大国,品种和产量均居世界首位,但是目前我国蔬果采摘后贮藏保鲜技术还不能满足日益增长的生产及贮藏需求,致使在采摘后流通过程中损失严重,每年我国蔬果采收后损失率达20-25%,而发达国家仅为1.75-5%。这是由于蔬果在采收后仍是有生命的有机体,具有旺盛的呼吸和蒸发等生理代谢活动,从而分解消耗能量和有机养分,并释放出呼吸热,使蔬果变质、萎蔫、腐烂,造成严重损失,因此必须采取措施做好蔬果的贮藏和保鲜工作,有效延长新鲜蔬果的贮藏期,这不仅可以改善人们的生活水平,还能增加果蔬生产经营者的收入,具有极大的经济效益。

[0003] 目前,蔬果保鲜方法主要包括低温冷藏、气调贮藏、塑料薄膜及化学药剂处理等,其中低温冷藏法采用高于蔬果组织冻结点的较低温度来实现蔬菜水果的保鲜,但是在冷藏的过程中需要大型的机械设备,且冷藏机械消耗大量电力,保鲜成本较高,应用范围比较有限。气调贮藏是通过调节贮藏环境中氧气和二氧化碳的比例,使蔬果呼吸作用降低,同时抑制乙烯的产生和乙烯的生理作用,从而使后熟衰老过程减缓以延长蔬果的保鲜期的方法,这种方法需要配备气调装置、抽真空装置等设备,处理成本也较高。化学药剂法则是利用化学药品涂抹于果蔬表面,防止贮藏过程中病菌的侵染,从而延长蔬果的保存期,但是这种方式人工成本高,且化学药剂易在蔬果表面残留,对水果造成二次污染。现阶段普遍采用的塑料薄膜包装材料多数采用聚乙烯、聚偏二氯乙烯材质,虽然能抑制蔬果失水,但是容易造成腐烂和异味,并且对人体健康也存在一定危害,由于其不含有保鲜成分,贮藏时间更短。

发明内容

[0004] 为此,本发明所要解决的技术问题在于常规蔬果保鲜方法中存在的成本高、保鲜期短、对人体有副作用等技术瓶颈,从而提出一种可用于蔬果包装材料的、成本低廉、无毒副作用的具有保鲜作用的油墨的制备工艺。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案为:

[0006] 本发明提供一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其包括如下步骤:

[0007] a、将保鲜缓释材料加入饱和食盐水中得到缓释保鲜材料盐溶液,所述保鲜材料为包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球在食盐水中的质量浓度为10-40%;

[0008] b、向步骤a得到的保鲜材料盐溶液中依次加入单体、致孔剂、交联剂、引发剂得到保鲜材料预混液,在55-65℃下将所述预混液搅拌反应4-7h,洗涤过滤后干燥待用,即得保鲜材料;所述保鲜材料预混液中,所述单体的质量浓度为4-6%,所述致孔剂与所述单体的

质量比为0.45-0.75:1,所述交联剂与所述单体的质量比为0.02-0.04:1,所述引发剂与所述单体的质量比为0.05-0.15:1。

[0009] 作为优选,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球的制备方法包括如下步骤:

[0010] a1、将 β -环糊精与浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液制得混合溶液后,在搅拌的条件下向混合溶液中滴加环氧氯丙烷反应1-2h,所述混合溶液中 β -环糊精的质量浓度为20-60%,所述环氧氯丙烷与所述 β -环糊精的摩尔比为14-18:1;

[0011] a2、向步骤a1得到的混合物中加入含有乳化剂的煤油,在450-600rpm的搅拌速度下搅拌30min后再在300-400rpm的搅拌速度下搅拌210min;

[0012] a3、向步骤a2得到的产物中通入1-甲基环丙烯气体,在氮气保护下反应得到包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球,洗涤后干燥待用。

[0013] 作为优选,所述单体为丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的混合物,所述丙烯酰胺与所述N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的质量比为8-10:1;所述致孔剂为二氯乙烷。

[0014] 作为优选,所述交联剂为二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的混合物,所述二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的质量比为1:1;所述引发剂为过氧化苯甲酰。

[0015] 作为优选,所述步骤b中加入引发剂后还包括加入次甲基蓝指示剂的步骤。

[0016] 作为优选,所述乳化剂为Span 80、Tween 20的混合物,所述乳化剂与所述煤油的质量比为0.1:1,所述Span 80与Tween 20的质量比为2-4:1。

[0017] 作为优选,所述步骤b中所述的搅拌反应搅拌速度为300-400rpm。

[0018] 作为优选,所述微球中1-甲基环丙烯的负载量为2-3%。

[0019] 作为优选,所述步骤a3中的反应温度为55-65℃。

[0020] 作为优选,所述步骤a3中,通入1-甲基环丙烯气体之前还包括洗涤1-甲基环丙烯气体的步骤。

[0021] 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点:

[0022] 本发明所述的可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,包括如下步骤:将包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球保鲜缓释材料制备为缓释保鲜材料盐溶液,向其中依次加入单体、致孔剂、交联剂、引发剂得到保鲜材料预混液,在55-65℃下搅拌反应4-7h,洗涤过滤后干燥待用。制得的保鲜材料中含有蔬果保鲜材料1-甲基环丙烯,将其用于蔬果包装材料的印刷油墨中时,可以将由于保鲜材料中添加有致孔剂,使得油墨致密性较低,保鲜材料很容易释放到包装空间中。用涂覆有添加了该保鲜材料的油墨的包装材料包装蔬果时,蔬果在呼吸过程中产生水蒸气,水蒸气进入到致密性低的油墨中, β -环糊精微球具有吸水的特性,其吸收水蒸气将1-甲基环丙烯缓释到包装蔬菜、水果的空间,对蔬菜水果起到保鲜作用,这种可缓慢释放1-甲基环丙烯的油墨保证了在长期贮藏和长途运输中持续提供保鲜作用,保鲜效果更佳,应用范围更广、保鲜成本更低,另外,缓释的1-甲基环丙烯气体浓度低,在蔬果表面几乎无残留,对人体没有不良影响。

具体实施方式

[0023] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例提供一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特包括如下步骤:

[0026] a、将1g保鲜缓释材料加入100ml的饱和食盐水中得到缓释保鲜材料盐溶液中,所述保鲜缓释材料为包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球在食盐水中的质量浓度为10%;

[0027] b、向步骤a得到的缓释保鲜材料盐溶液中依次加入单体:丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的混合物、致孔剂:二氯乙烷、交联剂:二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的混合物、引发剂:过氧化苯甲酰,并加入5滴次甲基蓝指示剂得到保鲜材料预混液,在55℃下以300rpm的搅拌速度搅拌反应7h,热水洗涤过滤后干燥待用,即得保鲜材料;所述保鲜材料预混液中,所述单体的质量浓度为4%,所述致孔剂与所述单体的质量比为0.45:1,所述交联剂与所述单体的质量比为0.02:1,所述引发剂与所述单体的质量比为0.05:1;所述单体中,丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的质量比为8:1,所述交联剂中,二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的质量比为1:1。

[0028] 进一步地,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球的制备方法包括如下步骤:

[0029] a1、将2g β -环糊精与10ml浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液制得混合溶液后,在搅拌的条件下向混合溶液中滴加环氧氯丙烷反应1h,所述混合溶液中 β -环糊精的质量浓度为20%,所述环氧氯丙烷与所述 β -环糊精的摩尔比为14:1;

[0030] a2、向步骤a1得到的混合物中加入含有乳化剂的煤油,在450rpm的搅拌速度下搅拌30min后再在300rpm的搅拌速度下搅拌210min,所述乳化剂为Span 80、Tween 20的混合物,所述乳化剂与所述煤油的质量比为0.1:1,所述Span 80与Tween 20的质量比为2:1;

[0031] a3、向步骤a2得到的产物中通入洗涤过的1-甲基环丙烯气体,在氮气保护下于55℃下反应得到包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球,微球中1-甲基环丙烯的负载量为2%,洗涤后干燥待用。

[0032] 实施例2

[0033] 本实施例提供一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特包括如下步骤:

[0034] a、将2g保鲜缓释材料加入100ml的饱和食盐水中得到缓释保鲜材料盐溶液中,所述保鲜缓释材料为包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球在食盐水中的质量浓度为20%;

[0035] b、向步骤a得到的缓释保鲜材料盐溶液中依次加入单体:丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的混合物、致孔剂:二氯乙烷、交联剂:二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的混合物、引发剂:过氧化苯甲酰,并加入5滴次甲基蓝指示剂得到保鲜材料预混液,在60℃下以350rpm的搅拌速度搅拌反应6h,热水洗涤过滤后干燥待用,即得保鲜材料;所述保鲜材料预混液中,所述单体的质量浓度为5%,所述致孔剂与所述单体的质量比为0.6:1,所述交联剂与所述单体的质量比为0.03:1,所述引发剂与所述单体的质量比为0.1:1;所述单体中,丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的质量比为9:1,所述交联剂中,二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的质量比为1:1。

[0036] 进一步地,所述包裹有1-甲基环丙烯的 β -环糊精微球的制备方法包括如下步骤:

[0037] a1、将5g β -环糊精与10ml浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液制得混合溶液后,在搅拌的条件下向混合溶液中滴加环氧氯丙烷反应1h,所述混合溶液中 β -环糊精的质量浓度为50%,所述环氧氯丙烷与所述 β -环糊精的摩尔比为15:1;

[0038] a2、向步骤a1得到的混合物中加入含有乳化剂的煤油,在500rpm的搅拌速度下搅拌30min后再在350rpm的搅拌速度下搅拌210min,所述乳化剂为Span 80、Tween 20的混合物,所述乳化剂与所述煤油的质量比为0.1:1,所述Span 80与Tween 20的质量比为3:1;

[0039] a3、向步骤a2得到的产物中通入洗涤过的1-甲基环丙烯气体,在氮气保护下于60℃下反应得到包裹有1-甲基环丙烯的β-环糊精微球,微球中1-甲基环丙烯的负载量为3%,洗涤后干燥待用。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例提供一种可用于包装油墨的保鲜材料的制备工艺,其特包括如下步骤:

[0042] a、将4g保鲜缓释材料加入100ml的饱和食盐水中得到缓释保鲜材料盐溶液中,所述保鲜缓释材料为包裹有1-甲基环丙烯的β-环糊精微球,所述包裹有1-甲基环丙烯的β-环糊精微球在食盐水中的质量浓度为40%;

[0043] b、向步骤a得到的缓释保鲜材料盐溶液中依次加入单体:丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的混合物、致孔剂:二氯乙烷、交联剂:二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的混合物、引发剂:过氧化苯甲酰,并加入5滴次甲基蓝指示剂得到保鲜材料预混液,在65℃下以400rpm的搅拌速度搅拌反应4h,热水洗涤过滤后干燥待用,即得保鲜材料;所述油墨预混液中,所述单体的质量浓度为6%,所述致孔剂与所述单体的质量比为0.75:1,所述交联剂与所述单体的质量比为0.04:1,所述引发剂与所述单体的质量比为0.15:1;所述单体中,丙烯酰胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的质量比为10:1,所述交联剂中,二乙烯基苯与三烯丙基异氰脲酸酯的质量比为1:1。

[0044] 进一步地,所述包裹有1-甲基环丙烯的β-环糊精微球的制备方法包括如下步骤:

[0045] a1、将2gβ-环糊精与10ml浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液制得混合溶液后,在搅拌的条件下向混合溶液中滴加环氧氯丙烷反应1h,所述混合溶液中β-环糊精的质量浓度为20%,所述环氧氯丙烷与所述β-环糊精的摩尔比为18:1;

[0046] a2、向步骤a1得到的混合物中加入含有乳化剂的煤油,在600rpm的搅拌速度下搅拌30min后再在400rpm的搅拌速度下搅拌210min,所述乳化剂为Span 80、Tween 20的混合物,所述乳化剂与所述煤油的质量比为0.1:1,所述Span 80与Tween 20的质量比为4:1;

[0047] a3、向步骤a2得到的产物中通入洗涤过的1-甲基环丙烯气体,在氮气保护下于55℃下反应得到包裹有1-甲基环丙烯的β-环糊精微球,微球中1-甲基环丙烯的负载量为2.5%,洗涤后干燥待用。

[0048] 实验例

[0049] 采用气象色谱法检测实施例1所述的工艺制得的保鲜材料中1-甲基环丙烯在不同空气湿度下的释放速率。

[0050] 测试仪器采用岛津GC-2010plus气相色谱仪,配备(FID)氢火焰离子化检测器(日本岛津公司),色谱柱:RTX-Stabliwax(0.25mm*0.25μm*30m)。进样器温度:150℃;检测器温度:150℃;柱温:50℃(恒温10min);载气:氮气;分流比:10;柱流速:1.5mL/min;进样量:8μL。

[0051] 采用纯异丁烯标准气体作为1-甲基环丙烯的标准物来定性,以测得的不同浓度异丁烯标准气体色谱峰面积值和浓度值作标准工作曲线来进行定量测试。

[0052] 分别测试空气湿度为60%、74%时保鲜材料中的1-甲基环丙烯在5天、8天、15天、

18天和25天后释放量和释放量百分比,结果如表1所示。

[0053] 表1

[0054]

空气湿度%	释放天数 (d)	峰面积	释放量 (μg)	百分比 (%)
60%	5	409	1.30613	0.00261
	8	435	1.39009	0.00278
	15	585	1.93016	0.00386
	18	658	2.17739	0.00435
	25	723	2.39016	0.00478
74%	5	556	1.86024	0.00372
	8	617	2.06928	0.00414
	15	739	2.49906	0.00500
	18	824	2.78435	0.00557
	25	901	3.03428	0.00607

[0055] 上述数据表明,空气湿度越大,保鲜材料中1-甲基环丙烯的释放速率越高,说明1-甲基环丙烯的载体—环糊精具有超强的吸水性,空气中水分含量大的时候,载体释放的1-甲基环丙烯的量就大,而1-甲基环丙烯与受体的亲和性较大于乙烯10倍,而且作用浓度比乙烯低的多,1-甲基环丙烯还可以通过反馈调节而影响乙烯的生物合成。因此虽然1-甲基环丙烯日均释放量 $0.12\mu\text{g}$ 左右,对于乙烯高度敏感型的切花或者盆栽,如香石竹、百合、六出花等,能延长花期,对于乙烯释放量大的蔬果,如木瓜、苹果、梨、香蕉等,能延长货期和保持香气、并能起到一定保鲜作用。如使用了该保鲜材料贮存的西红柿,贮藏时间可延长10天左右;经保鲜材料处理后的苹果、梨,保鲜期可由原来的3-5个月延长至8-9个月,处理后的百合花保鲜期可延长至少2天。将该保鲜材料添加进包装油墨,可为乙烯高度敏感型的花卉、水果、蔬果等提供有效且长时间保存,且油墨可以逐步缓慢释放保鲜剂,进一步抑制新产生的乙烯,是一种高效、绿色、方便的新型保鲜材料。

[0056] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。