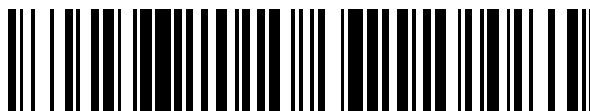


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 656**

51 Int. Cl.:

**A01N 3/02** (2006.01)

**A01N 25/34** (2006.01)

**A01N 27/00** (2006.01)

**A23B 7/152** (2006.01)

**A23L 3/3445** (2006.01)

**C08F 2/46** (2006.01)

**C08J 7/04** (2006.01)

**C08K 5/01** (2006.01)

**C08K 5/101** (2006.01)

**C08K 5/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2011 E 11785170 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2690951**

54 Título: **Composiciones, artículos y métodos a base de ciclodextrina**

30 Prioridad:

**27.03.2011 US 201161468041 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.12.2015**

73 Titular/es:

**CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
4567 American Boulevard West  
Minneapolis, MN 55437, US**

72 Inventor/es:

**WOOD, WILLARD E.;  
KUDUK, WILLIAM J. y  
KEUTE, JOSEPH S.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 552 656 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones, artículos y métodos a base de ciclodextrina

## 5 Antecedentes

La vida útil de los productos o de los materiales de productos, incluyendo plantas enteras y sus partes que incluyen frutas, verduras, tubérculos, bulbos, flores cortadas, y otras plantas y materiales vegetales que respiran de manera activa, normalmente, se determina, al menos en parte, por la cantidad de hormona etileno generada mediante la respiración del material vegetal. El etileno es una hormona de maduración vegetal conocida. A cualquier concentración sustancial de etileno en y alrededor del material vegetal, se inicia, se mantiene o se acelera la maduración de la planta, dependiendo de la concentración. Los productos hortícolas (de consumo u ornamentales) sensibles e insensibles al etileno se clasifican en climatéricos o no climatéricos basándose en el patrón de producción de etileno y en la capacidad de respuesta al etileno añadido externamente. Los cultivos climatéricos responden al etileno mediante una inducción temprana de un aumento de la respiración y la maduración acelerada de una manera dependiente de la concentración. Los cultivos no climatéricos maduran sin etileno y estallidos respiratorios. Sin embargo, algunos cultivos no climatéricos son sensibles al etileno exógeno, lo que puede reducir significativamente la vida útil tras la cosecha. Los productos no climatéricos albergan varios receptores de etileno que son activos. Por lo tanto, la exposición de los productos no climatéricos al etileno exógeno puede desencadenar trastornos fisiológicos que acorten la vida útil y la calidad. Véase, Burg *et al.*, *Plant Physiol.* (1967) 42 144-152 y, en general, Fritz *et al.*, patente de EE.UU. Nº 3.879.188. Se han hecho muchos intentos bien por eliminar el etileno de la atmósfera de envasado ambiental que rodea los productos o por eliminar el etileno del entorno de almacenamiento en un intento por aumentar la vida útil. Se entiende que la reducción de la concentración de etileno se realiza a través de una disminución del estímulo de un receptor de etileno específico en las plantas. Muchos compuestos distintos del etileno interaccionan con este receptor: algunos imitan la acción del etileno; otros evitan que el etileno se una, contrarrestando así su acción.

Muchos compuestos que actúan como antagonistas o inhibidores bloquean la acción del etileno mediante la unión al sitio de unión al etileno. Estos compuestos se pueden usar para contrarrestar la acción del etileno. Por desgracia, a menudo se difunden desde el sitio de unión durante un período de varias horas conduciendo a una reducción a más largo plazo de la inhibición. Véase E. Sisler y C. Wood, *Plant Growth Reg.* 7, 181-191 (1988). Por lo tanto, un problema con dichos compuestos es que la exposición debe ser continua si el efecto va a durar más de unas cuantas horas. El ciclopentadieno ha mostrado ser un agente de bloqueo eficaz de la unión del etileno. Véase E. Sisler *et al.*, *Plant Growth Reg.* 9, 157-164 (1990). En la patente de EE.UU. Nº 5.100.462, concedida a Sisler *et al.*, se desvelan métodos para combatir la respuesta al etileno en plantas con diazociclopentadieno y sus derivados. La patente de EE.UU. Nº 5.518.988, concedida a Sisler *et al* describe el uso de ciclopropenos que tienen un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> para bloquear la acción del etileno.

También se ha probado con un antagonista o inhibidor olefinico adecuado de sitios receptores o de la generación de etileno en los productos, que es 1-metilciclopropeno, y sus derivados y análogos, como antagonista o inhibidor de la generación de etileno por parte de las plantas o los productos vegetales que respiran. El 1-metil-ciclopropeno (1-MCP), 1-buteno y otras olefinas han mostrado tener al menos cierta actividad mensurable para inhibir la generación de etileno y prolongar así la vida útil. Se ha realizado una serie de propuestas para el método de producción y liberación de MCP-1 con el fin de inhibir la liberación de etileno y, por consiguiente, ralentizar la maduración y mantener la calidad de los materiales vegetales. Actualmente, el 1-MCP se dispensa mediante la liberación de 1-MCP a partir de un polvo o sobre activado por humedad que contiene 1-MCP complejado. En dichas tecnologías, el 1-MCP se libera de una fuente puntual que provoca un gradiente de concentración dentro de la cámara de almacenamiento, generando así una variación en la inhibición de la maduración, en la que algunos productos tienen un tiempo de vida prolongado, mientras que otros productos expuestos a una concentración inferior de 1-MCP tienden a tener una menor inhibición de etileno, y tienen una vida útil reducida.

A pesar de estos esfuerzos, sigue habiendo una necesidad considerable en la técnica por mejorar la maduración y prevenir la degradación vegetal. En particular, la presión de la urbanización en todo el mundo, la industria manufacturera y el crecimiento demográfico hacen necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para aumentar la eficacia y el rendimiento de los recursos naturales que se gastan en el suministro de alimentos a la creciente población mundial. En Estados Unidos, por ejemplo, se estima que entre el 8% y el 16% de las pérdidas de beneficios de los productos frescos se debe al deterioro y a la reducción, que se estima en 8.000 millones-28.000 millones de dólares en todo el sistema. Esta pérdida se traduce en un desperdicio significativo de los recursos, por ejemplo, en el uso de pesticidas, fertilizantes y herbicidas; uso de la tierra y del agua; transporte, incluyendo el uso de petróleo y gasolina; y los recursos asociados con el almacenamiento de los productos. La pérdida de estos y otros recursos se debe a deficiencias en la producción y el suministro, que dan lugar a un deterioro significativo de las frutas y las verduras antes de que dichos productos de primera necesidad puedan llegar al consumidor. El estudio de viabilidad realizado por el Centro de Asia y el Pacífico de las Naciones Unidas para la Ingeniería y Maquinaria Agrícola sobre la aplicación de la tecnología verde para el desarrollo agrícola sostenible establece:

65

"La tecnología es un enlace que conecta la sostenibilidad con el aumento de productividad, donde la productividad de los recursos naturales se mantiene de manera eficaz planificando detenidamente la conservación y la explotación de recursos tales como el suelo, el agua, las plantas y los animales".

5 ("Feasibility Study on the Application of Green Technology for Sustainable Agriculture Development, United Nations Asian and Centre for Agricultural Engineering and Machinery", <http://www.unapcaem.org/publication/GreenTech.pdf>, en la pág. 20). El cambio climático está elevando las apuestas por la tecnología agrícola, ya que la población mundial crece y la cantidad de tierra cultivable se reduce. Más bocas que alimentar, además de menos tierra cultivable y el cambio de los patrones de lluvia se traducen en una demanda creciente de la tecnología que permita a los agricultores hacer más con menos. La Comisión Europea ha anunciado recientemente una iniciativa para optimizar el envasado de los alimentos sin comprometer la seguridad con el fin de reducir el desperdicio de los mismos (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>). La iniciativa es una respuesta a los recientes hallazgos de que se desperdician hasta 179 kg de alimentos por persona al año. El plan hace hincapié en la necesidad de innovación, como "envasado activo" o "envasado inteligente", como un aspecto de la solución.

Por lo tanto, es de vital importancia la tecnología que aborda el tema del deterioro de las frutas y las verduras como una tecnología "verde" que reduce el desperdicio de los alimentos y sus recursos asociados al aumentar la eficiencia eficaz de las tierras cultivables.

#### Breve descripción de la invención

La invención, como se expone en las reivindicaciones, se refiere a un material de envasado que incluye una composición de ciclodextrina. La composición de ciclodextrina contiene una cantidad eficaz y una cantidad de liberación controlada de un inhibidor olefínico de la generación de etileno en los productos. El material de envasado se recubre, en al menos una parte de una superficie del mismo, con la composición de ciclodextrina. Tras el recubrimiento, la composición de ciclodextrina se somete a radiación electromagnética como radiación de luz ultravioleta (UV) o radiación de haz de electrones (haz de e). La composición de ciclodextrina reacciona cuando se expone a la radiación, de manera que la composición se une al material de envasado o se polimeriza para formar una capa o un recubrimiento polimérico sobre la superficie del material de envasado, o una combinación de polimerización y unión. El material de envasado recubierto e irradiado se usa luego para formar recipientes, envases, o componentes de envasado o prospectos que generan una cantidad inhibidora del etileno uniforme del inhibidor olefínico, de manera que los productos en uso almacenados dentro del recipiente tienen la consecuente calidad y un período de vida útil prolongado. La prolongación de la vida útil de los productos frescos puede dar lugar a una reducción significativa del desperdicio de los alimentos. En algunos casos, el material de envasado se forma en un recipiente, envase o componente de embalaje; y luego el recipiente, el envase o el componente de embalaje se recubren con la composición de ciclodextrina y se irradian. Las composiciones de ciclodextrina irradiadas forman un recubrimiento o una capa sobre al menos una parte del material de envasado o recipiente. El recubrimiento o la capa contienen el complejo de inclusión de ciclodextrina con el compuesto inhibidor olefínico en el poro central de la ciclodextrina, actuando así como una fuente eficaz del inhibidor olefínico.

La invención contempla un artículo tratado que es un material de envasado según lo expuesto en las reivindicaciones o recipiente tratado que tiene una composición de ciclodextrina irradiada dispuesta sobre el mismo. La composición de ciclodextrina contiene un complejo de inclusión. Dentro del complejo de inclusión, las moléculas de ciclodextrina contienen una cantidad eficaz del inhibidor olefínico de generación de etileno en los productos. El material de envasado o recipiente tratado se recubre con la composición de ciclodextrina, y el material de envasado o recipiente recubierto se irradia para formar un material de envasado o recipiente tratado. El material de envasado tratado se conforma después como un recipiente flexible, rígido o semirrígido. El recipiente tratado libera inhibidor olefínico en un volumen cerrado dentro de una estructura de envasado, de modo que el material vegetal vivo contenido en su interior tiene un período de vida prolongado o más útil.

La invención contempla una composición de ciclodextrina, como la expuesta en las reivindicaciones, que incluye uno o más monómeros polimerizables por radiación y un complejo de inclusión de ciclodextrina que contiene una ciclodextrina y un inhibidor olefínico. La invención también contempla una composición de ciclodextrina que incluye un compuesto de ciclodextrina sustituido, en la que el compuesto de ciclodextrina sustituido reacciona a la irradiación electromagnética, y en la que una parte del compuesto de ciclodextrina sustituido incluye un complejo de inclusión. La invención también contempla un recubrimiento curado por radiación, como el expuesto en las reivindicaciones, de una composición de ciclodextrina, de modo que un compuesto de ciclodextrina o ciclodextrina sustituida se une a una cadena o estructura principal de polímero en la que una parte del compuesto de ciclodextrina unido incluye un complejo de inclusión. La invención también contempla un recubrimiento curado por radiación de una composición de ciclodextrina, en el que la ciclodextrina y/o los complejos de inclusión de ciclodextrina no forman parte del polímero polimerizado por radiación, sino que más bien están atrapados o enredados dentro del recubrimiento polimerizado. La invención también contempla un material de envasado que tiene funcionalización superficial sobre al menos una parte de una superficie principal del mismo, en el que la funcionalización superficial incluye una composición de ciclodextrina curada por radiación.

La invención también contempla un método de formación de un complejo de inclusión de un inhibidor olefínico con una ciclodextrina para formar una composición de ciclodextrina, seguido del recubrimiento de la composición de ciclodextrina sobre al menos una parte de una superficie principal de un material de envasado o recipiente, y la irradiación de al menos la parte recubierta del material de envasado o recipiente para formar una lámina o película tratada según lo expuesto en las reivindicaciones.

La invención también contempla que el material de envasado o recipiente tratado se puede fabricar empleando un método según lo expuesto en las reivindicaciones, mediante el cual se forma el material de envasado o recipiente tratado en condiciones que tienen un contenido reducido de agua.

La invención también contempla el uso del material de envasado según lo expuesto en las reivindicaciones o recipiente tratado para envasar material de productos que respiran. El material de productos está dentro del material de envasado o recipiente, y la parte tratada del material de envasado o recipiente tratado está en contacto con una cantidad apropiada y de activación de agua, de modo que la ciclodextrina libera el material inhibidor olefínico a una concentración suficiente para inhibir la maduración de los productos. El inhibidor olefínico también se libera del material de envasado o recipiente tratado mediante la exposición a un nivel controlado de humedad. Durante la distribución y el almacenamiento, cuando la temperatura de almacenamiento del material de productos envasados es baja (por ejemplo, de entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 14 °C), la humedad en el volumen cerrado alrededor del producto será alta (por ejemplo, de entre aproximadamente 70% y aproximadamente 100% de humedad relativa) debido a la pérdida normal de agua por la respiración de los productos en el volumen del envase encerrado. En muchos casos, la cantidad de vapor de agua supera la cantidad correspondiente a una humedad relativa del 100%, y el agua en estado líquido se condensa en el interior del envase. El vapor de agua y/o el agua en estado líquido liberados por los productos del interior del volumen cerrado del envase es suficiente para liberar el inhibidor olefínico. Como alternativa, la humedad interna del material de envasado o recipiente se ajusta mediante la adición de agua antes de cerrar herméticamente el envase o recipiente para liberar el inhibidor olefínico. La humedad relativa se puede controlar mediante la adición de humedad (bruma, pulverizado o vapor de agua) al aire mediante humidificadores durante el envasado.

La invención contempla además un recipiente o envase para los productos, que se fabrica a partir de los materiales de envasado convencionales y que contiene un prospecto que comprende una sección de una lámina o película tratada de la invención que puede liberar el inhibidor olefínico mediante el aumento o la adición de un nivel controlado de humedad.

#### Descripción detallada

##### 1. Definiciones

Como se usa en el presente documento, la expresión "composición de ciclodextrina" significa una composición que contiene un complejo de inclusión de ciclodextrina que es (1) capaz de recubrir una lámina, película o recipiente y reaccionar con la radiación UV o de haz de electrones para formar una lámina, una película o un recipiente tratados; o (2) sirve para recubrir una lámina, una película o un recipiente; o (3) es una capa polimerizada en al menos una parte de una superficie principal de una lámina, una película o un recipiente; o (4) se une covalentemente a al menos una parte de una superficie principal de una lámina, una película o un recipiente; o (5) una combinación de (3) y (4).

Como se usa en el presente documento, el término "curado/a" o la expresión "curado/a por radiación" significan exponer una composición de ciclodextrina a la radiación electromagnética o radiación de haz de electrones en condiciones que hacen que la composición se someta a una reacción tal como polimerización, unión o injerto a un polímero o una superficie, reticulación o una combinación de las mismas. La radiación electromagnética incluye, pero sin limitación, la radiación ultravioleta (UV), la radiación de microondas y la radiación  $\gamma$ . Los monómeros o agentes de reticulación "polimerizables por radiación" o "curables por radiación" son compuestos que se polimerizan o reticulan como resultado de la interacción con la radiación electromagnética o la radiación de haz de electrones. En algunas realizaciones, los monómeros y agentes de reticulación polimerizables por radiación también son polimerizables por medios térmicos.

Como se usa en el presente documento, el término "ciclodextrina" o la expresión "compuesto de ciclodextrina" significan un ciclomalto-oligosacárido que tiene al menos cinco unidades de glucopiranosas unidas por un enlace  $\alpha(1-4)$ . Los ejemplos de ciclodextrinas útiles incluyen  $\alpha$ -,  $\beta$ - o  $\gamma$ -ciclodextrina, en las que la  $\alpha$ -ciclodextrina tiene seis restos de glucosa; la  $\beta$ -ciclodextrina tiene siete restos de glucosa; y la  $\gamma$ -ciclodextrina tiene ocho restos de glucosa. Las moléculas de ciclodextrina se caracterizan por una estructura molecular cónica truncada, rígida, que tiene un interior hueco, o poro, de volumen específico. "Ciclodextrina" también puede incluir derivados de ciclodextrina como se definen a continuación, o una combinación de una o más ciclodextrinas. La siguiente tabla presenta las propiedades de la  $\alpha$ -,  $\beta$ - o  $\gamma$ -ciclodextrina.

PROPIEDADES TÍPICAS DE LAS CICLODEXTRINAS			
PROPIEDADES DE LAS CD	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Grado de polimerización (n=)	6	7	8
Tamaño molecular (A°)			
Diámetro interior	5,7	7,8	9,5
Diámetro exterior	13,7	15,3	16,9
Altura	7,0	7,0	7,0
Rotación específica $[\alpha]^{25}_D$	+150,5	+162,5	+177,4
Color del complejo de yodo	Azul	Amarillo	Marrón amarillento
Solubilidad en agua destilada (g/100 ml) 25 °C.	14,50	1,85	23,20

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "complejo de inclusión de ciclodextrina" significa la combinación de un compuesto inhibidor olefínico y una ciclodextrina, en la que el compuesto inhibidor olefínico está dispuesto sustancialmente dentro del poro del anillo de ciclodextrina. El compuesto inhibidor olefínico complejado debe satisfacer el criterio de tamaño para encajar, al menos parcialmente, en la cavidad o el poro internos de ciclodextrina, para formar un complejo de inclusión. Los complejos de inclusión de ciclodextrina incluyen, inherentes a la formación y la existencia del complejo de inclusión, una cierta cantidad de ciclodextrina "no complejada"; esto se debe a que (1) en realizaciones, la síntesis del complejo de inclusión no da lugar al 100% de la formación del complejo de inclusión; y (2) en realizaciones, el complejo de inclusión está en equilibrio con la ciclodextrina no complejada/inhibidor olefínico no complejado. Cada combinación de ciclodextrina e inhibidor olefínico tiene un equilibrio característico asociado con el complejo de inclusión de ciclodextrina.

15 Como se usa en el presente documento, las expresiones "derivado de ciclodextrina" o "ciclodextrina funcionalizada" significan una ciclodextrina que tiene un grupo funcional unido a uno de los grupos hidroxilo del resto de glucosa de la ciclodextrina. Un ejemplo es un grupo que hace que el derivado de ciclodextrina sea soluble en un monómero polimerizable por radiación. Algunos derivados de ciclodextrina se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 6.709.746.

20 Como se usa en el presente documento, las expresiones "inhibidor olefínico", "compuesto inhibidor olefínico" o "inhibidor olefínico de generación de etileno" pretenden significar un compuesto olefínico que contiene al menos un doble enlace olefínico, que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono y que puede ser alifático o cíclico con al menos antagonista de etileno o actividad de inhibición mínimos.

25 Como se usa en el presente documento, la expresión "material de envasado" significa cualquier componente de envasado que contenga productos o que esté expuesto al volumen cerrado dentro de una bolsa o recipiente de productos. El material de envasado incluye, por ejemplo, láminas o películas a partir de las cuales se fabrica un envase para encerrar productos o cualquier envase fabricado para encerrar productos, o cualquier material usado sobre o dentro de un envase. El material de envasado incluye, por ejemplo, películas u láminas de aluminio termoplásticas de envasado, y envoltorios o bolsas formadas a partir de las mismas; bandas y láminas de papel recubiertas o no recubiertas, así como bolsas o cajas de cartón; bandejas termoformadas; recubrimientos de cera o película aplicadas directamente a los productos o a un recipiente; construcciones de envasado de múltiples capas; recubrimientos impresos, signos en relieve, etiquetas colocadas sobre o en el envase, o sobre los productos, adhesivos usados para cerrar o sellar los envases, o adherir etiquetas y similares a los mismos; tinta impresa directamente en los productos, directamente en los envases o en una etiqueta que luego se adhiere a los envases; y similares. En realizaciones, uno o más materiales de envasado empleados en un envase incluyen una composición de ciclodextrina de la invención.

40 Como se usa en el presente documento, la expresión "material de envasado tratado" significa un material de envasado o recipiente sobre el que se ha dispuesto, al menos en una parte de una superficie principal del mismo, una composición de ciclodextrina y en el que la composición de ciclodextrina, además, se ha curado.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "prospecto tratado" significa una parte o sección de un material de envasado tratado que está insertada en un envase de productos o en algún otro recipiente que define un volumen cerrado.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "laminado tratado" o "material de envasado laminado tratado" significan una composición de ciclodextrina o composición de ciclodextrina curada combinada con y dispuesta entre una superficie de un primer material de envasado y una superficie de un segundo material de

envasado, en el que el primer y segundo material de envasado son el mismo o diferentes. En general, los materiales de envasado tratados incluyen materiales de envasado laminados tratados.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "recipiente tratado" o "envase tratado" significan (1) material de envasado que se ha conformado como un recipiente o envase flexible, semirrígido o rígido para encerrar los productos; a continuación, se ha recubierto con una composición de ciclodextrina y se ha curado; o (2) un material de envasado tratado que se ha conformado como un recipiente o envase flexible, semirrígido o rígido. Los recipientes tratados incluyen bolsas, cajas, cajas de cartón, bandejas y otros recipientes usados para envasar material de productos. En combinación con el uso deseado y durante un cierto período de tiempo, el recipiente tratado incluirá un volumen cerrado. Por lo tanto, el recipiente tratado se cerrará o sellará para contener un volumen cerrado; o se incluirá dentro de un volumen cerrado.

Como se usa en el presente documento, la expresión "recipiente laminado tratado" significa (1) un primer material de envasado que se ha conformado como un recipiente flexible, semirrígido o rígido para encerrar los productos, en el que una composición de ciclodextrina curada se combina con y se dispone entre una superficie de un primer material de envasado y una superficie de un segundo material de envasado, en el que el primer y segundo material de envasado son iguales o diferentes; o (2) un primer material de envasado que se ha conformado como un recipiente flexible, semirrígido o rígido para encerrar los productos, en el que una composición de ciclodextrina se combina con y se dispone entre una superficie del recipiente y una segunda capa de un material de envasado que es el mismo o diferente del primer material de envasado, y luego la composición de ciclodextrina se cura; o (3) un material de envasado laminado tratado que se ha conformado como un recipiente flexible, semirrígido o rígido. En general, los recipientes tratados incluyen recipientes laminados tratados.

Como se usa en el presente documento, el término "permeable" aplicado a un material de envasado, una composición de ciclodextrina curada, un material de envasado tratado, un recipiente tratado, un material de envasado laminado tratado o un recipiente laminado tratado significa que el material, el recipiente o la composición tienen una permeabilidad al inhibidor olefínico igual o superior a 0,01 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ) a temperatura y presión estándar (STP) y humedad relativa del 0%; o permeabilidad al vapor de agua igual o superior a 0,1 ( $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ) a 38 °C y humedad relativa del 90% medida según la norma ASTM D96; o permeabilidad al  $\text{CO}_2$  igual o superior a 0,1 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ) a 23 °C y humedad relativa del 0%, medida de acuerdo con la norma ASTM D3985; o permeabilidad al  $\text{CO}_2$  igual o superior a 0,1 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ) a 23 °C y humedad relativa del 0%, medida de acuerdo con la norma ASTM D1434; o una combinación de las mismas. Como se usa en el presente documento, el término "impermeable" aplicado a un material de envasado, una composición de ciclodextrina curada, un material de envasado tratado, un recipiente tratado, un material de envasado laminado tratado o un recipiente laminado tratado significa que el material, el recipiente o la composición tienen una permeabilidad al inhibidor olefínico de menos de 0,01 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ) a STP y humedad relativa del 0%; o permeabilidad al vapor de agua de menos de 0,1 ( $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ ) a 38 °C y humedad relativa del 90% medida según la norma ASTM D96; o permeabilidad al  $\text{CO}_2$  de menos de 0,1 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ) a 23 °C y humedad relativa del 0%, medida de acuerdo con la norma ASTM D3985; o permeabilidad al  $\text{CO}_2$  de menos de 0,1 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ) a 23 °C y humedad relativa del 0%, medida de acuerdo con la norma ASTM D1434; o una combinación de las mismas

El término "productos" o la expresión "material de productos" incluye cualquier planta entera, parte de una planta tal como una fruta, flor, flor cortada, semilla, bulbo, esqueje, raíz, hoja, flor, u otro material que respire de forma activa y que, como parte de su maduración, genere etileno como hormona de maduración (climatérica) o madure sin etileno y estallidos respiratorios (no climatérica).

## 2. Composiciones, artículos y métodos de fabricación

Los presentes inventores han encontrado que uno o más compuestos de ciclodextrina son útiles para formar una composición de ciclodextrina usando condiciones suaves. Las composiciones de ciclodextrina son útiles para formar un recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie principal de uno o más materiales de envasado o recipientes. Tras recubrir con una composición de ciclodextrina al menos una parte de una superficie de un material de envasado o recipiente, la superficie recubierta se irradia con radiación UV o de haz de electrones para formar una lámina, una película o un recipiente tratados. En algunas realizaciones, el material de envasado tratado se usa para formar un recipiente. En otras realizaciones, el material de envasado tratado se usa para formar un prospecto tratado, en el que una sección del material de envasado tratado se une a o simplemente se inserta en un recipiente de productos. El recipiente tratado, o un recipiente que tiene un prospecto tratado dispuesto en su interior, se usan para envasar productos.

El uso de las composiciones, los artículos y los métodos de la invención permite el empleo de compuestos inhibidores olefínicos de una manera segura, cómoda y escalable que evita someter el complejo de inclusión de ciclodextrina a las duras condiciones que pueden provocar la pérdida del inhibidor olefínico del complejo de inclusión de ciclodextrina. Además, el material de envasado, los recipientes y los prospectos tratados de la invención confieren niveles bajos, pero constantes, de liberación de inhibidor olefínico a partir de los mismos cuando se

dispone dentro de un volumen cerrado en presencia de vapor de agua y, por lo tanto, proporcionan una inhibición a largo plazo de la maduración del producto mientras se encuentra dentro del volumen cerrado.

5 Las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen al menos un complejo de inclusión de ciclodextrina y un monómero. En realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina se mezcla simplemente con el monómero en la proporción deseada para formar la composición de ciclodextrina.

10 La ciclodextrina empleada para formar el complejo de inclusión de ciclodextrina se selecciona conforme al volumen específico de poro de la ciclodextrina. Es decir, el tamaño de poro de la ciclodextrina se selecciona para ajustarse al tamaño de la molécula del inhibidor olefínico. El inhibidor olefínico es un compuesto que tiene de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, que comprende al menos un enlace olefínico y que comprende una estructura cíclica, olefínica o diazo-diénica. Los ejemplos de compuestos útiles como inhibidores olefínicos de la generación de etileno incluyen 1-metil-ciclopropeno, 1-buteno, 2-buteno e isobutileno. Entre ellos, se ha encontrado que el 1-metil-ciclopropeno o 1-MCP es particularmente útil. Se ha encontrado que 1-MCP tiene un tamaño molecular que es adecuado para la formación de un complejo de inclusión cuando se combina con  $\alpha$ -ciclodextrina o  $\alpha$ -CD. En realizaciones, el complejo de inclusión contiene aproximadamente de 0,10 a 0,99 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente de 0,20 a 0,95 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente de 0,30 a 0,90 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente de 0,50 a 0,90 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente de 0,30 a 0,70 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina.

20 Los métodos de formación de complejos de inclusión de ciclodextrina son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 6.017.849 y 6.548.448, así como en Neoh, T. Z. *et al.*, *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026. Por lo general, la ciclodextrina y el inhibidor olefínico se mezclan entre sí en una solución durante un período de tiempo suficiente para que se forme el complejo de inclusión. En el caso de 1-MCP y  $\alpha$ -ciclodextrina, se disuelve la  $\alpha$ -ciclodextrina en agua, y se burbujea 1-MCP en la solución durante un período de tiempo a temperatura ambiente. El complejo de inclusión precipita en la solución cuando se forma y, por lo tanto, se aísla fácilmente mediante la simple filtración seguida del secado al vacío. Entonces, el complejo de inclusión de ciclodextrina seco ya está listo para su uso. El almacenamiento en un recipiente seco con el mínimo espacio vacío es suficiente.

25 En algunas realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina se forma con un derivado de ciclodextrina. En algunas realizaciones, se emplean derivados de ciclodextrina para formar el complejo de inclusión con el fin de mejorar la miscibilidad en la composición de ciclodextrina. Los derivados de ciclodextrina empleados para mejorar la miscibilidad de la composición de ciclodextrina incluyen cualquiera de los derivados de ciclodextrina descritos en las patentes de EE.UU. N° 6.709.746 o en Croft, A. P. y Bartsch, R. A., *Tetrahedron* Vol. 39, N° 9, pág. 1417-1474 (1983). En algunas realizaciones donde se emplea un derivado de ciclodextrina para formar el complejo de inclusión de ciclodextrina, el inhibidor olefínico se introduce en un disolvente distinto del agua, por ejemplo, un hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un alcohol que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un disolvente heterocíclico o aromático que tiene 4 a 10 átomos de carbono. En algunas de dichas realizaciones, se emplean mezclas de uno o más disolventes. En otras realizaciones, el complejo de inclusión se forma antes de la funcionalización del derivado de ciclodextrina. En dichas realizaciones, se debe tener cuidado durante la funcionalización de emplear técnicas y seleccionar químicas de grupos funcionales que eviten el desplazamiento del inhibidor olefínico desde el complejo de inclusión, por ejemplo, mediante la inclusión preferida de uno de los compuestos empleados en la funcionalización.

35 Los monómeros útiles en la formación de las composiciones de ciclodextrina incluyen cualquiera de los compuestos conocidos que tienen uno o más enlaces insaturados que son polimerizables mediante métodos de polimerización por radicales libres o métodos de polimerización en plasma tales como la polimerización por radiación de haz de electrones. En realizaciones, los monómeros de vinilo útiles incluyen acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, monómeros alílicos,  $\alpha$ -olefinas, butadieno, estireno y derivados de estireno, acrilonitrilo, y similares. Algunos ejemplos de monómeros útiles incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y alquilésteres de ácido acrílico o metacrílico en los que los grupos éster tienen entre 1 y 18 átomos de carbono; en algunas realizaciones, entre 1 y 8 átomos de carbono, y son lineales, ramificados o cíclicos. En realizaciones, se emplean mezclas de dos o más monómeros en las composiciones de ciclodextrina. En algunas de dichas realizaciones, se seleccionan uno o más monómeros para mejorar la humectación, la adherencia o ambas propiedades de la composición de ciclodextrina al sustrato diana. En algunas de dichas realizaciones, se seleccionan uno o más monómeros para proporcionar propiedades de permeabilidad específicas. En algunas realizaciones, los monómeros se seleccionan para proporcionar una permeabilidad dirigida de la composición de ciclodextrina curada al agua o al inhibidor olefínico, o ambos. El control cuidadoso de la permeabilidad se selecciona para una óptima liberación controlada del inhibidor olefínico durante el uso. Además, se seleccionan varios componentes adicionales, como se describe a continuación, para controlar las propiedades de liberación de inhibidor olefínico y otras propiedades físicas de las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención.

65 En algunas realizaciones, en las composiciones de ciclodextrina, se emplean monómeros que tienen más de un enlace insaturado y polimerizable, por ejemplo, diacrilatos tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de

hexanodiol y diacrilato de tripropilenglicol; triacrilatos tales como triacrilato de glicerol y triacrilato de trimetilolpropano; y tetraacrilatos tales como tetraacrilato de eritritol y tetraacrilato de pentaeritritol; divinilbenceno y derivados de los mismos, y similares. Dichos monómeros proporcionan reticulación a la composición de ciclodextrina curada. Otros compuestos que son monómeros útiles cuando se emplea la polimerización por radiación UV incluyen agentes de reticulación fotoactivos. Los agentes de reticulación fotoactivos incluyen, por ejemplo, benzaldehído, acetaldehído, antraquinona, antraquinonas sustituidas, diversos compuestos de tipo benzofenona y ciertas vinilhalometil-s-triazinas sustituidas con cromóforos, tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-p-metoxiestiril-s-triazina. En algunas de dichas realizaciones, se encuentra presente un monómero que tiene más de un enlace insaturado y polimerizable, o un agente de reticulación fotoactivo, en menos de aproximadamente el 10% en peso de la composición de ciclodextrina, por ejemplo, de aproximadamente el 0,1% al 5% en peso de la composición de ciclodextrina. En realizaciones, el monómero o la mezcla de monómeros se encuentra en estado líquido a la temperatura a la que la composición de ciclodextrina se usa para recubrir una lámina, una película o un recipiente termoplásticos. En algunas realizaciones, la ciclodextrina, el complejo de inclusión de ciclodextrina, o ambos, son miscibles en el monómero o mezcla de monómeros.

La composición de ciclodextrina es una mezcla del complejo de inclusión de ciclodextrina y uno o más monómeros, y, opcionalmente, uno o más agentes de reticulación, junto con cualquier componente adicional que se desee incluir en la composición de ciclodextrina. En realizaciones, la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina empleada en la composición de ciclodextrina es de aproximadamente el 0,001% en peso al 25% en peso de la composición, o de aproximadamente el 0,01% en peso al 10% en peso de la composición, o de aproximadamente el 0,05% en peso al 5% en peso de la composición. La cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina incluido en una determinada formulación se selecciona basándose en la cantidad de inhibidor olefínico deseada en el espacio cerrado dentro del recipiente tratado, en combinación con variables tales como la permeabilidad del recubrimiento al agua y el inhibidor olefínico. Los criterios que informan sobre dicha selección se describen con mayor detalle más adelante.

En realizaciones, se añaden uno o más componentes adicionales a la composición de ciclodextrina. Los potenciadores de la adherencia, los agentes antiincrustantes, los estabilizadores térmicos u oxidantes, los colorantes, los adyuvantes, los plastificantes y pequeñas cantidades de disolventes son ejemplos de materiales adicionales que se añaden a las composiciones de ciclodextrina en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la composición de ciclodextrina incluye un iniciador de la polimerización. En algunas realizaciones en las que se lleva a cabo el curado por radiación UV, es deseable incluir un fotoiniciador que absorba la radiación UV y se active, iniciando así la polimerización del/de los monómero/s polimerizable/s insaturado/s y cualquier otro componente de la composición de ciclodextrina que contenga restos polimerizables por radiación UV. En muchas realizaciones, el fotoiniciador se selecciona basándose en la longitud de onda de la radiación UV que se va a emplear. Cuando se emplea un fotoiniciador, se incluye en las composiciones de ciclodextrina de aproximadamente el 0,01% en peso al 5% en peso basándose en el peso de la composición de ciclodextrina, por ejemplo, del 0,5% en peso al 2% en peso basándose en el peso de la composición de ciclodextrina. Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen los comercializados con el nombre comercial IRGACURE<sup>®</sup> por Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY; los comercializados con el nombre comercial CHEMCURE<sup>®</sup> por Sun Chemical Company de Tokio, Japón; y Lucirin<sup>®</sup> TPO comercializado por BASF Corporation de Charlotte, NC.

En algunas realizaciones, un componente adicional es un prepolímero. Los prepolímeros bien se forman *in situ* a partir de la composición de ciclodextrina mediante su prepolimerización, opcionalmente seguida de la adición de más monómero y fotoiniciador, o se añaden a la composición de ciclodextrina para aumentar la viscosidad de recubrimiento de la composición antes del curado. La prepolimerización es un método de polimerización en masa o continuo en el que se lleva a cabo una cantidad menor de polimerización, por ejemplo, del 1% al 10%, de la composición de recubrimiento en masa para conseguir una viscosidad diana. Los prepolímeros son de cualquier peso molecular adecuado, y son solubles en el monómero o en los monómeros de la composición de ciclodextrina. Los prepolímeros se forman *in situ* o se añaden a la composición de ciclodextrina en cualquier cantidad que sea útil para proporcionar la viscosidad de recubrimiento diana. En una prepolimerización típica, una composición de ciclodextrina se somete a la radiación UV en masa o en modo continuo hasta que se alcanza la viscosidad deseada, formando una composición de ciclodextrina prepolimerizada. En algunas realizaciones, las viscosidades diana para las composiciones de ciclodextrina prepolimerizadas son de aproximadamente 10 mPa.s a 2.000 mPa.s, o de aproximadamente 100 mPa.s a 1.000 mPa.s. En realizaciones, se añaden uno o más monómeros adicionales, agentes de reticulación, iniciadores o una combinación de los mismos a la composición de ciclodextrina prepolimerizada. A continuación, se usa la composición de ciclodextrina prepolimerizada para el recubrimiento y se cura, siendo la viscosidad de la composición de ciclodextrina prepolimerizada aquella que permita recubrir una capa más gruesa de lo que sería posible usando la composición de ciclodextrina sin prepolimerización. En realizaciones, se forman recubrimientos de 25 micrómetros y más gruesos de composición de ciclodextrina prepolimerizada, por ejemplo, de entre aproximadamente 25 micrómetros y 100 micrómetros. Dichos espesores de recubrimiento son útiles, por ejemplo, cuando la composición de ciclodextrina curada es un adhesivo sensible a la presión. En algunas realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina se añade a la composición de recubrimiento después de la prepolimerización. Sin embargo, en muchas realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina se añade antes de la prepolimerización, porque la mezcla de los componentes se logra más fácilmente antes de formarse una composición de viscosidad más alta.



En algunas realizaciones, un componente adicional es un captador de agua. Un captador de agua es un compuesto que es soluble o dispersable en la composición de recubrimiento que se va a curar, y está disponible para reaccionar preferentemente con las moléculas de agua, de manera que actúa eficazmente captando la humedad ambiental de la humedad del aire en las condiciones de procesamiento convencionales. La cantidad de captador de agua añadida debe ser una cantidad mínima para reaccionar con la humedad ambiental durante el procesamiento. Esto se debe a que, en las aplicaciones de envasado previstas, en las que las composiciones de ciclodextrina se incluyen en un recipiente de productos, se requiere agua para facilitar la liberación del inhibidor olefínico en el recipiente. Por lo tanto, en la composición de ciclodextrina, se debería proporcionar una cantidad de captador de agua que se agotara rápidamente una vez que se encontrara una cantidad sustancial de vapor de agua. Los ejemplos de captadores de agua empleados adecuadamente en las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen diversos ortoésteres y hexametildisilazano. En realizaciones, aproximadamente se añade el 1% en peso o menos basándose en el peso total de la composición de ciclodextrina del captador de agua a las composiciones de ciclodextrina, por ejemplo, de aproximadamente el 0,01% en peso al 1% en peso basándose en el peso total de la composición de ciclodextrina o de aproximadamente el 0,05% en peso al 0,5% en peso basándose en el peso total de la composición de ciclodextrina.

En algunas realizaciones, un componente adicional es un desecante. En la presente invención, se emplean desecantes para captar el agua del interior de un volumen cerrado en el que se espera que un material de productos que respira genere un exceso de la cantidad deseada de agua. Los efectos del exceso de agua se describen con mayor detalle más adelante. También se añaden desecantes, en algunas realizaciones, directamente al interior de un recipiente tratado o un recipiente laminado tratado de la invención por separado de la propia composición de ciclodextrina. Sin embargo, en algunas realizaciones, el desecante se añade directamente a la composición de ciclodextrina por comodidad y/o eficiencia. Los materiales desecantes adecuados incluyen, por ejemplo, gel de sílice y desecantes de tipo tamiz molecular. La cantidad de desecante incorporada dentro de una composición de ciclodextrina o composición de ciclodextrina curada no se limita a una en particular, y se selecciona basándose en el uso final concreto, es decir, el tipo de envase, el volumen del espacio cerrado, el tipo de producto que se va a envasar, y similares. En general, la cantidad de desecante se selecciona para que sea de aproximadamente el 0,001% en peso al 99% en peso basándose en el peso total de la composición de ciclodextrina, o de aproximadamente el 0,1% en peso al 50% en peso basándose en el peso total de la composición de ciclodextrina, o de aproximadamente el 1% en peso al 10% en peso basándose en el peso total de la composición de ciclodextrina.

Los materiales de envasado recubiertos convenientemente con una composición de ciclodextrina sobre al menos una parte de los mismos incluyen cualquier material de envasado que sea adecuado para someterse al recubrimiento superficial seguido del curado con radiación UV o haz de electrones. Los materiales de envasado adecuados incluyen papel y cartón, y otros materiales de envasado a base de biomasa natural y sintética, así como películas poliméricas termoplásticas sintéticas a base de petróleo, láminas, fibras o productos textiles tejidos o no tejidos que son útiles como materiales de envasado para los productos, y materiales compuestos que incluyen uno o más de los mismos. Algunos ejemplos de materiales de envasado empleados útilmente para formar envases, etiquetas, laminados (es decir, materiales de envasado laminados tratados) o prospectos incluyen papel, cartón, papel o cartón recubierto tal como papel o cartón recubierto por extrusión, aglomerado, productos textiles no tejidos o tejidos, materiales compuestos de madera/termoplásticos, haluros de polivinilo tales como poli(cloruro de vinilo) (plastificado y sin plastificar) y copolímeros de los mismos; haluros de polivinilideno tales como cloruro de polivinilideno y copolímeros de los mismos; poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, y copolímeros y variaciones morfológicas de las mismas incluyendo LLDPE, LDPE, HDPE, UHMWPE, polipropileno polimerizado con metaloceno, y similares; poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET) o ácido poliláctico (PLA) y variaciones plastificadas de los mismos; poliestireno y copolímeros del mismo incluyendo HIPS; alcohol polivinílico y copolímeros del mismo; copolímeros de etileno y acetato de vinilo; y similares. Las mezclas, las aleaciones, las versiones reticuladas de los mismos y los materiales compuestos de los mismos también son útiles en diversas realizaciones. Dos o más capas de dichos materiales de envasado están presentes en algunas realizaciones como películas o construcciones de cartón de múltiples capas.

Los materiales de envasado contienen, en algunas realizaciones, una o más cargas, estabilizadores, colorantes y similares. En algunas realizaciones, los materiales de envasado tienen uno o más recubrimientos superficiales sobre los mismos. En algunas realizaciones, el material de envasado tiene un recubrimiento superficial sobre el mismo antes de recubrirlo con la composición de ciclodextrina. Los recubrimientos superficiales incluyen recubrimientos protectores tales como cera, recubrimientos de polímeros acrílicos, y similares; recubrimientos para volver las superficies imprimibles; recubrimientos para volver materiales de envasado permeables en impermeables; recubrimientos adhesivos; imprimaciones; recubrimientos en capas; recubrimientos metalizados o reflectantes; y similares. El tipo y la función de los recubrimientos superficiales no se limitan a ningunos en particular dentro del alcance de la invención. Asimismo, la manera en que se aplican los recubrimientos superficiales no se limita a una en particular. En diversas realizaciones en las se va a exponer un recubrimiento superficial al volumen cerrado dentro de un envase de productos, el recubrimiento superficial se recubre posteriormente con la composición de ciclodextrina.

En una de dichas realizaciones de importancia comercial, los productores y distribuidores comerciales suelen usar envases de cartón o cartón ligero reciclables recubiertos por extrusión con polietileno para el envío de productos. El

recubrimiento de polietileno ofrece resistencia al agua y protección contra el vapor de agua en los ambientes generalmente húmedos que son típicos de las condiciones de envío y almacenamiento de frutas y verduras frescas. Los envases de cartón impreso pueden variar de recipientes a granel a las cajas con un visor especializado. En algunas realizaciones, los signos impresos son signos grabados en relieve. La superficie recubierta por extrusión ofrece la oportunidad de incluir una composición de ciclodextrina de la invención.

En algunas realizaciones, el material de envasado se trata con un tratamiento de plasma o corona antes de recubrir con la composición de ciclodextrina. Dichos tratamientos superficiales son bien conocidos en el sector y se emplean a menudo para modificar la energía superficial de los materiales de envasado, por ejemplo, para mejorar la humectación o la adherencia de los recubrimientos o materiales impresos a la superficie de un material de envasado. Dichos tratamientos superficiales son igualmente útiles en algunas realizaciones para mejorar la humectación y la adherencia de las composiciones de ciclodextrina al material de envasado.

En algunas realizaciones, el material de envasado se trata con una imprimación antes del recubrimiento con la composición de ciclodextrina. En algunas de dichas realizaciones, las películas y las láminas de termoplásticos usadas como materiales de envasado se obtienen ya previamente recubiertas con una imprimación. Hay una amplia variedad de dichas películas y láminas disponibles en el sector, y se dirigen a mejorar la adherencia de los diversos tipos de recubrimientos a las mismas. En algunas realizaciones, se recubre con una película o lámina lisa "en línea" con una imprimación diseñada para mejorar la adherencia de los recubrimientos polimerizables por radiación antes de recubrir con la composición de ciclodextrina. Hay una pléora de dichos recubrimientos y tecnologías disponibles, y el experto entenderá que los recubrimientos de imprimación se optimizan para cada formulación de recubrimiento y cada tipo de película o lámina. Algunos ejemplos de composiciones de imprimación adecuadamente dispuestas entre la superficie del material de envasado y las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen polímeros de polietilenimina, tales como polietilenimina, polietileniminas modificadas con alquilo en las que el alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono, poli(etileniminourea), aductos de etilenimina de poliaminopoliamidas y aductos de epíclorhidrina de poliaminopoliamidas, polímeros de éster acrílico tales como copolímeros de acrilamida/éster acrílico, copolímeros de acrilamida/éster acrílico/éster metacrílico, derivados de poli(acrilamida), polímeros de ésteres acrílicos que contienen grupos oxazolina, y poli(ésteres acrílicos). En las realizaciones, la composición de imprimación es una resina acrílica, una resina de poliuretano o una mezcla de los mismos. En realizaciones, la composición de imprimación incluye al menos un polímero, oligómero, macromonómero o monómero curables por radiación, o mezcla de uno o más de los mismos.

En algunas realizaciones, el material de envasado es una lámina o película que se forma en un recipiente adecuado para contener los productos dentro de un espacio cerrado. En otras realizaciones, el material de envasado es una lámina o película que se convierte en cupones, tiras, pestañas, y similares, con el fin de insertarlos en el espacio cerrado definido por un recipiente de productos que, de otro modo, no estaría tratado. En algunas realizaciones, los cupones, las tiras, las pestañas, y similares son las etiquetas que se aplican de forma adhesiva al producto o al envase. En algunas de dichas realizaciones, los cupones, las tiras, las pestañas, y similares son etiquetas que se imprimen además con uno o más signos. En realizaciones, los signos son signos en relieve. La composición de ciclodextrina está presente, en diversas realizaciones, en cualquier superficie que esté directa o indirectamente expuesta al espacio cerrado. En algunas realizaciones, el material de envasado es un laminado tratado. En algunas realizaciones, el laminado tratado es permeable al inhibidor olefínico en un primer lado del mismo y es impermeable al inhibidor olefínico en un segundo lado del mismo. En algunas realizaciones, el material de envasado es un laminado tratado que es permeable al agua por lo menos en un primer lado del mismo.

Los recipientes adecuados para contener los productos dentro de un espacio cerrado incluyen, por ejemplo, bolsas, cajas, cajas de cartón, paletas y bandejas. En algunas realizaciones, el envase está diseñado para contener un único artículo de productos, tal como una bolsa para contener un plátano o un cogollo de lechuga. En otras realizaciones, el envase es una caja de cartón para contener múltiples artículos, tal como una caja de cartón para contener un kilo de manzanas o de bayas. En otras realizaciones más, el recipiente está diseñado para contener una paleta de cajas o bandejas de menor tamaño de productos, tales como bolsas grandes de polietileno que contienen una paleta de bayas para el transporte. En otras realizaciones más, el recipiente es un camión, un barco o un avión en el que se proporciona un entorno sellado y/o controlado para el transporte de los productos.

En muchas realizaciones, se emplea más de un material de envasado para formar un recipiente. En dichas realizaciones, la composición de ciclodextrina está presente en uno o más componentes de envasado. En un ejemplo ilustrativo, se llena un recipiente de polipropileno semirrígido de productos y luego se sella con una película de cloruro de polivinilo. El producto incluye una etiqueta de papel adjunta al mismo. Dentro del recipiente hay una bolsa o taza de poliéster que contiene una salsa, un aliño u otro condimento. La bolsa o taza tiene signos impresos sobre la misma. En este ejemplo, la composición de ciclodextrina está presente en toda o parte de una superficie interior del recipiente o la película, una superficie exterior de la taza o bolsa, o la etiqueta de papel, y/o incluida en la tinta impresa en la taza o bolsa. Como alternativa, la composición de ciclodextrina se incluye en un prospecto o etiqueta que se añade por separado al recipiente antes de sellarlo con la película. En algunas realizaciones, una combinación de más de una de dichas superficies incluye la composición de ciclodextrina. En otro ejemplo ilustrativo más, se recubre una caja de cartón recubierto por extrusión de polietileno o se imprime en la superficie de la misma con una composición de ciclodextrina, tras lo que se cura. Se llena la caja de cartón con productos, se apila en una

5 paleta con una pluralidad de otras cajas de cartón, y la paleta se introduce en una bolsa de polietileno. En algunas realizaciones, todas las cajas de cartón incluyen la composición de ciclodextrina curada. En otras realizaciones, solo una o un porcentaje de las cajas de cartón incluyen la composición de ciclodextrina curada. En algunos ejemplos de esta tecnología, la bolsa contiene además una atmósfera controlada o una atmósfera modificada, o es un material de membrana selectivamente permeable. Dichas variaciones atmosféricas y materiales de membrana permeables se describen detalladamente más adelante. En algunas realizaciones, la bolsa contiene además un desecante en una bolsa o sobrecito.

10 En otro ejemplo representativo más, una bolsa de plástico que contiene productos es un envase laminado tratado, es decir, la composición de ciclodextrina curada no se encuentra en contacto directo con el interior del recipiente. La composición de ciclodextrina se cura directamente sobre un primer material de envasado, aplicándose un segundo material de envasado encima de la composición de ciclodextrina y curando tras la laminación para formar un laminado tratado; el laminado tratado se convierte luego en una bolsa. El material de envasado que forma el exterior de la bolsa es impermeable al inhibidor olefínico. El material de envasado en contacto con el interior de la bolsa es permeable a al menos el inhibidor olefínico. Al menos uno de los materiales de envasado es permeable al vapor de agua. En un ejemplo relacionado, el laminado tratado es una película para envolver, por ejemplo, una caja de cartón u otro recipiente para material de productos. En otro ejemplo relacionado, la composición de ciclodextrina se cura directamente sobre un primer material de envasado, aplicándose un segundo material de envasado encima de la composición de ciclodextrina y curando después de la laminación para formar un laminado tratado. El laminado se tensa (se orienta o se estira) monoaxial o biaxialmente bien antes o después de curar la composición de ciclodextrina. Después del curado y el tensado, el laminado tratado se convierte en una bolsa o se usa como una envoltura para un recipiente de productos. En otro ejemplo más relacionado, la composición de ciclodextrina curada es un adhesivo sensible a la presión dispuesto sobre un material de envasado; el adhesivo sensible a la presión se fija a un recipiente para formar un recipiente laminado tratado. El adhesivo sensible a la presión se adhiere a la cara interior o exterior del recipiente para formar un recipiente laminado tratado.

25 En algunas realizaciones, el material de envasado se aplica directamente en el producto, por ejemplo, como un recubrimiento continuo o discontinuo, o como parte de un adhesivo o en caracteres impresos en una etiqueta de producto impresa o inversamente impresa. En dichas realizaciones, todo o parte del recubrimiento o de la etiqueta contiene la composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, un adhesivo usado para adherir una etiqueta sobre los productos o sobre un envase, o para sellar un envase, incluye la composición de ciclodextrina. La etiqueta se adhiere al interior o exterior del envase; es decir, la superficie en contacto con el interior del volumen cerrado o la superficie que no está en contacto con el interior del volumen cerrado directamente, sino solo indirectamente, por ejemplo, a través de la permeabilidad del material de envasado al agua y/o el inhibidor olefínico. Dichas construcciones son realizaciones de recipientes laminados tratados. Los recipientes laminados tratados incluyen aquellos que tienen una composición de ciclodextrina curada dispuesta entre una superficie del recipiente y una segunda capa de un material de envasado que es el mismo o diferente del primer material de envasado que es el material de envasado a partir del que se forma el recipiente. En dichas realizaciones, la composición de ciclodextrina generalmente no está en contacto directo con el volumen cerrado, interior, del recipiente; es decir, está dispuesta entre dos capas de material de envasado. Por lo tanto, la superficie del material de envasado en contacto con el producto y también en contacto con la composición de ciclodextrina curada debe ser permeable al agua y al inhibidor olefínico para que el inhibidor olefínico sea liberado desde el complejo de inclusión de ciclodextrina y hacia el volumen interior del recipiente. En algunas de dichas realizaciones, la estructura laminada es permeable al inhibidor olefínico en un primer lado de la misma y es impermeable al inhibidor olefínico en un segundo lado de la misma. En algunas realizaciones, el recipiente es un recipiente laminado tratado en el que la estructura laminada es permeable al agua por lo menos en un primer lado del mismo.

30 En algunas realizaciones, el propio material de envasado es permeable al inhibidor olefínico. En algunas de dichas realizaciones, la composición de ciclodextrina se usa para recubrir o ponerse en contacto con el exterior del envase a través de laminación, y el inhibidor olefínico se libera de manera que se difunde por el envase en el espacio interior, donde se encuentra el producto. En algunas de dichas realizaciones, el material de envasado es también permeable al agua y la liberación del inhibidor olefínico es controlada por el vapor de agua que penetra en el material de envasado desde el interior del volumen cerrado. En otras de dichas realizaciones, el material de envasado es impermeable al agua, y la liberación del inhibidor olefínico es controlada por la humedad ambiente que existe fuera del volumen cerrado. En algunas realizaciones, el material de envasado no es permeable al inhibidor olefínico. En dichas realizaciones, el material de envasado es una barrera que impide el escape del inhibidor olefínico desde el espacio cerrado que define el envase de los productos. En otras realizaciones más, el propio material de envasado en sí es permeable al inhibidor olefínico, pero uno o más tratamientos superficiales, recubrimientos o capas (en el caso, por ejemplo, de una película o caja de cartón de múltiples capas) proporcionan una función de barrera.

55 En los recipientes laminados tratados, en algunas realizaciones, se emplean dos materiales de envasado diferentes como el primer y segundo material de envasado entre los cuales se intercala la composición de ciclodextrina. Como tales, los materiales de envasado pueden ser de permeabilidad diferenciada. Así pues, por ejemplo, el lado orientado hacia el interior del laminado es permeable al inhibidor olefínico, pero, en algunas realizaciones, es impermeable al agua, mientras que el lado orientado hacia el exterior del laminado es impermeable al inhibidor

olefínico y, en algunas realizaciones, es permeable al agua. En algunas de dichas realizaciones, se usa una atmósfera de humedad controlada proporcionada fuera del recipiente - tal como en una instalación de almacenamiento - para controlar la velocidad de liberación del inhibidor olefínico, en lugar de la atmósfera interior de del propio recipiente.

5 Las composiciones de ciclodextrina se usan para recubrir la superficie de un material de envasado, o directamente sobre los productos, y se curan. El recubrimiento se realiza usando cualquiera de las tecnologías de recubrimiento conocidas disponibles en el sector, en las que se recubre con mezclas de monómeros curables antes del curado. En algunas realizaciones, el recubrimiento se realiza sin el empleo de temperaturas elevadas, es decir, mediante el empleo de temperaturas ambiente de una instalación de procesamiento. En otras realizaciones, la temperatura durante el recubrimiento y el curado es de entre aproximadamente 5 °C y 75 °C, o de entre aproximadamente 0 °C y 25 °C. Las técnicas de recubrimiento útiles empleadas para recubrir con las composiciones de ciclodextrina incluyen, por ejemplo, el recubrimiento con matriz, el recubrimiento de cortina, el recubrimiento por inundación, el recubrimiento por vacío, el recubrimiento con barra de muescas, recubrimiento mediante abatimiento de barra de alambre envuelta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con brocha, recubrimiento por pulverización, recubrimiento de diseño tal como recubrimiento de rotograbado y recubrimiento de impresión que emplea tecnologías de impresión tales como la impresión flexográfica, la impresión de inyección de tinta, las técnicas de impresión litográficas, la impresión en relieve y la serigrafía. El perfil de viscosidad de la composición de ciclodextrina incluyendo propiedades tales como la dilución por cizallamiento, la forma y la composición del material o producto de envasado, y el deseo de recubrir toda frente a una parte de una superficie dicta cuáles de las tecnologías de recubrimiento conocidas son útiles para recubrir las composiciones de ciclodextrina. Por ejemplo, el recubrimiento con troquel, el recubrimiento con barra de muescas, y similares se emplean útilmente para recubrir la totalidad de una red sustancialmente plana de material de envasado, mientras que, en realizaciones en las que solo se recubre una parte de una superficie, o se desea el recubrimiento sobre un recipiente formado o sobre productos, es deseable emplear una o más técnicas de pulverización, inmersión o recubrimiento de impresión. Si solo se va a recubrir una determinada parte de un material de envasado, es deseable usar el recubrimiento de impresión o, en algunas realizaciones, el recubrimiento de rotograbado. En algunas de dichas realizaciones, el recubrimiento de impresión es signos en relieve.

30 Las tintas curables por radiación, tales como las tintas de inyección curables por radiación UV y las tintas flexográficas, son conocidas en el sector, y los aparatos de aplicación y curación de estas tintas se obtienen fácilmente. Además, las formulaciones de tinta curables por radiación se modifican fácilmente para incluir la cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina necesaria para administrar la cantidad necesaria de inhibidor olefínico complejado a una superficie de uno o más materiales de envasado. Por lo tanto, en una realización de la invención, una tinta de inyección curable por radiación UV se modifica para que incluya una cantidad de un complejo de inclusión de ciclodextrina, por ejemplo, mezclando el complejo de inclusión de ciclodextrina en la tinta; administrando la tinta de inyección modificada a través de una zona diana al material de envasado y curando para proporcionar un material de envasado tratado. Otras técnicas de impresión, por ejemplo, la impresión flexográfica, también son de utilidad en la administración de una cantidad exacta y reproducible de complejo de inclusión de ciclodextrina a un material de envasado incorporando de manera similar los complejos de inclusión que contienen los inhibidores olefínicos. La producción de envases a gran escala, en algunas realizaciones, se realizará más eficazmente con la impresión flexográfica en lugar de con la impresión de inyección de tinta.

45 El espesor deseado de la capa de composición de ciclodextrina recubierta está dictado por la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina de la composición de ciclodextrina, la proporción en equilibrio inherente entre el complejo de inclusión de ciclodextrina y el inhibidor olefínico no complejado, la permeabilidad de la composición de ciclodextrina curada al inhibidor olefínico, los requisitos de viscosidad o de espesor del recubrimiento de la técnica empleada para recubrir con la composición de ciclodextrina, el tamaño de la parte de la superficie que contiene la composición de ciclodextrina curada, el tipo de producto que se vaya a envasar y el volumen del espacio cerrado que rodea al producto. En suma, el espesor del recubrimiento se selecciona para proporcionar una cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina que sea eficaz para proporcionar una concentración atmosférica (en estado gaseoso) adecuada del inhibidor olefínico al espacio cerrado de manera que se prolongue la vida útil del producto. En algunas realizaciones, una cantidad eficaz de inhibidor olefínico en la atmósfera dentro del espacio cerrado del recipiente de productos está entre aproximadamente 2,5 partes por billón (ppb) a aproximadamente 10 partes por millón (ppm), o entre aproximadamente 25 ppb y 1 ppm. En diversas realizaciones, el espesor del recubrimiento está entre aproximadamente 0,001 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y 10 milímetros (mm) de espesor, o entre aproximadamente 0,01  $\mu\text{m}$  y 1 mm de espesor, o entre aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  y 0,5 mm de espesor, o entre aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  y 0,25 mm de espesor, o entre aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  y 0,1 mm de espesor.

60 Una vez que se recubre el material de envasado con la composición de ciclodextrina, se cura *in situ* para formar un material de envasado tratado. El curado *in situ* se realiza sin la necesidad de emplear temperaturas elevadas. Sin embargo, en algunas realizaciones, las temperaturas elevadas se emplean adecuadamente. El proceso de curado no se limita a una temperatura en particular. Por ejemplo, en realizaciones, la temperatura empleada durante el curado de la composición de ciclodextrina es de aproximadamente 0 °C a 135 °C, o de aproximadamente 30 °C a 120 °C, o de aproximadamente 50 °C a 110 °C. El mantenimiento tanto de la temperatura de recubrimiento como de la temperatura de curado en o por debajo de 100 °C se logra fácilmente. En realizaciones en las que el complejo de

inclusión de ciclodextrina es 1-MCP complejo con  $\alpha$ -ciclodextrina, las temperaturas elevadas no causan la liberación apreciable del inhibidor olefínico desde el complejo de inclusión de ciclodextrina.

En algunas realizaciones, el curado *in situ* se realiza empleando la radiación UV. La radiación UV es una radiación electromagnética que tiene una longitud de onda de entre 10 nm y 400 nm. En realizaciones, son útiles las longitudes de onda de entre aproximadamente 100 nm y 400 nm. En otras realizaciones, son útiles las longitudes de onda de entre aproximadamente 200 nm y 380 nm. La longitud de onda, así como la intensidad de la radiación y el tiempo de exposición a la radiación, se seleccionan basándose en los parámetros de procesamiento tales como las características de absorción del fotoiniciador empleado, la cinética de la polimerización del/de los monómero/s seleccionado/s y el espesor del recubrimiento de composición de ciclodextrina. Los fotoiniciadores adecuados y sus cantidades empleadas en las composiciones de ciclodextrina se han descrito anteriormente. Metodologías y criterios útiles a tener en cuenta en el curado por radiación UV se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.181.752.

En realizaciones, el curado se realiza en un ambiente que está sustancialmente libre de humedad atmosférica, aire o ambos. Dicho ambiente se consigue, en algunas realizaciones, purgando la superficie recubierta con un gas inerte tal como dióxido de carbono o nitrógeno durante el curado. En otras realizaciones, más convenientemente, cuando el material de envasado recubierto es una lámina o película lisa, el agua y el aire se excluyen de manera adecuada durante el curado mediante la aplicación de un revestimiento impermeable al agua, transparente a la radiación UV, encima de la composición de ciclodextrina de recubrimiento sin curar. La composición de ciclodextrina recubierta se cura por irradiación a través del revestimiento; a continuación, se retira el revestimiento, por ejemplo, para facilitar el enrollamiento de la película o lámina de envasado tratada, proporcionando las capas de película o lámina una barrera adecuada al agua. En otras realizaciones, el revestimiento se deja encima del material de envasado tratado hasta que se emplea como un recipiente tratado o un prospecto tratado, momento en el que el revestimiento se retira. La composición y el espesor del material del revestimiento no se limitan a uno en particular, y se seleccionan para que sea transparente a la radiación UV a la longitud de onda deseada. En realizaciones, el revestimiento se selecciona para que tenga un nivel suficientemente bajo de adherencia a la composición de ciclodextrina curada para que el revestimiento se pueda retirar tras la curación sin dañar de manera apreciable la composición de ciclodextrina curada. En algunas realizaciones, el revestimiento se añade después del curado para facilitar el almacenamiento del material de envasado tratado o del recipiente tratado. En dichos casos, el revestimiento no necesita ser transparente a la radiación, sino que más bien se selecciona principalmente para excluir el agua.

En algunas realizaciones, el curado de la composición de ciclodextrina recubierta se realiza empleando radiación de haz de electrones o haz de e. En otras realizaciones, a la prepolimerización de la composición de ciclodextrina le sigue el recubrimiento sobre un material de envasado, y someterlo a radiación de haz de electrones con el fin de reticular la composición de ciclodextrina. En algunas de dichas realizaciones, se añaden monómeros adicionales, incluyendo monómeros con más de un resto polimerizable, a la composición de ciclodextrina prepolimerizada antes del recubrimiento y se someten a radiación de haz de electrones. Los métodos de haz de electrones empleados para polimerizar la composición de ciclodextrina se describen, por ejemplo, en el artículo que se encuentra en Internet, escrito por Weiss *et al.*, "Pulsed Electron Beam Polymerization", presentado el 1 de enero de 2006 ([http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature Article/47965fdd41bc8010VgnVCM10 0000f932a8c0](http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature%20Article/47965fdd41bc8010VgnVCM10000f932a8c0)). Numerosos métodos de polimerización y/o reticulación facilitadas por haz de electrones se describen en la literatura tanto patentaria como no patentaria. Algunos ejemplos de métodos útiles para polimerizar y/o reticular las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen, por ejemplo, los de las patentes de EE.UU. N° 3.940.667; 3.943.103; 6.232.365; 6.271.127; 6.358.670; 7.569.160; 7.799.885, y similares.

El haz de electrones es una radiación ionizante de alta energía que crea radicales libres y es capaz de penetrar en materiales que son opacos a la radiación UV. Como tal, el uso de la polimerización o la reticulación por haz de electrones presenta la posibilidad de injertar componentes de la composición de ciclodextrina directamente al material de envasado. Muchos de los materiales de envasado mencionados anteriormente, por ejemplo, la poliolefina, el cloruro de polivinilo y el poliestireno, son susceptibles a la radiación de haz de electrones; es decir, se forman uno o más radicales libres a lo largo de la cadena principal del polímero, en algunos casos, por la irradiación del haz de electrones. A su vez, la formación de radicales libres a lo largo de la cadena principal del polímero presenta una oportunidad para que la cadena principal del polímero se una a uno o más componentes de la composición de ciclodextrina. En realizaciones, uno o más monómeros o complejos de inclusión de ciclodextrina se unen, o se injertan, al material de envasado mediante el empleo de polimerización mediada por haz de electrones o reticulación mediada por haz de electrones. La dosis de radiación administrada se ajusta cuidadosamente en cada caso para evitar la dominación por parte del proceso competitivo de escisión de la cadena.

En la fabricación de las composiciones de ciclodextrina de la invención, donde la composición de ciclodextrina comprende el complejo de inclusión de ciclodextrina formado a partir de 1-MCP y  $\alpha$ -ciclodextrina (1-MCP/c/ $\alpha$ -CD), se ha encontrado que el control cuidadoso del contenido de agua durante el recubrimiento, el curado y el posterior almacenamiento antes de su uso es útil para mantener la estabilidad del complejo 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD. Como se reduce el agua, el 1-MCP se mantiene de manera más controlable dentro del poro central de la  $\alpha$ -ciclodextrina. El almacenamiento de los materiales de envasado tratados que contienen 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD se realiza ventajosamente bien cubriendo la parte tratada del material de envasado tratado con un revestimiento que sea impermeable al vapor

de agua; o, en el caso de las películas o láminas tratadas formadas a partir de termoplásticos impermeables al vapor de agua, enrollando las películas o láminas en rollos, o almacenando las láminas o recipientes en pilas; o, por otro lado, introduciendo los materiales de envasado tratados en un ambiente de baja humedad. En algunas realizaciones, cantidades a granel de materiales de envasado tratados, tales como rollos de película de envasado tratados o pilas anidadas de recipientes tratados, se envuelven en envoltorios de plástico o papel de aluminio impermeables al agua o se introducen en bolsas impermeables al agua para su almacenamiento y/o transporte.

En algunas realizaciones, en las que se aplica un revestimiento sobre las composiciones de ciclodextrina curadas, el revestimiento incluye uno o más desecantes. En algunas de dichas realizaciones, los desecantes se incrustan en o se adhieren al revestimiento. El desecante se emplea junto con el propio revestimiento para excluir el agua durante el almacenamiento y/o transporte. Los ejemplos de desecantes que se emplean adecuadamente incluyen gel de sílice, carbón activado, sulfato de calcio, cloruro de calcio, arcilla montmorillonita y tamices moleculares. El desecante se une al revestimiento de manera que permanece sustancialmente unido al revestimiento cuando este se retira del material de envase tratado o recipiente tratado.

En algunas realizaciones, un material de envasado tratado o un laminado tratado se estira antes o después de curar la composición de ciclodextrina. El estiramiento, o tensado, monoaxial o biaxial de los materiales filmógenos termoplásticos y los laminados formados a partir de dichos materiales se lleva a cabo como una forma eficaz y económica de formación de películas delgadas con mayor resistencia. Cuando la composición de ciclodextrina se aplica a una película termoplástica antes del tensado, se emplea un recubrimiento relativamente grueso y/o una alta concentración del complejo de inclusión de ciclodextrina debido a que se prevé que la capa que contiene el complejo de inclusión de ciclodextrina se va a adelgazar a la proporción de estiramiento prescrita.

### 3. Usos de las composiciones, métodos y artículos

Los materiales de envasado tratados y los recipientes tratados se emplean útilmente para contener productos. Los prospectos tratados se incluyen útilmente dentro del volumen cerrado de los productos envasados. En realizaciones, el material de envasado tratado, el recipiente tratado o el prospecto tratado se disponen de manera que la composición de ciclodextrina curada esté en contacto con la atmósfera interior del volumen cerrado que rodea uno o más artículos de producto, estando el volumen cerrado proporcionado por el recipiente. El tipo y la conformación del recipiente de los productos no se limita a uno en particular; cualquier bolsa, caja, bandeja, tarrina, taza, bolsa de paleta, interior de transporte (por ejemplo, el interior de un camión), etc., que defina un espacio cerrado emplea útilmente los materiales de envasado, recipientes y/o prospectos tratados de la invención.

La superficie y el espesor de la composición de ciclodextrina curada expuesta al interior de un recipiente de productos se seleccionan para proporcionar una concentración atmosférica (en estado gaseoso) adecuada del inhibidor olefínico al espacio cerrado de manera que se optimice la vida útil del producto. En muchas realizaciones, la vida útil óptima del producto se refiere a aquella prolongada la máxima cantidad de tiempo posible. La concentración atmosférica óptima del inhibidor olefínico está dictada por el tipo de producto que se va a envasar y la temperatura prevista de almacenamiento del producto, así como la presión parcial del inhibidor olefínico a la temperatura diana. Los factores que afectan al suministro de la concentración atmosférica óptima de inhibidor olefínico incluyen la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina en la composición de ciclodextrina, la proporción en equilibrio inherente entre el complejo de inclusión de ciclodextrina y el inhibidor olefínico no complejado, la permeabilidad de la composición de ciclodextrina curada al inhibidor olefínico, la permeabilidad del material de envasado al inhibidor olefínico - es decir, la proporción de pérdida esperada del inhibidor olefínico hacia el exterior del envase o recipiente - los requisitos de viscosidad o de espesor del recubrimiento de la técnica empleada para recubrir con la composición de ciclodextrina, el volumen del espacio cerrado que rodea al producto y la cantidad de agua esperada dentro del recipiente como resultado de la cantidad inicial añadida/contenida y la transpiración esperada del material vegetal. Si el recipiente no está completamente sellado a la atmósfera exterior, por ejemplo, si hay espacios o el propio material de envasado tiene poros u orificios, entonces también se debe tener en cuenta cualquier pérdida esperada de inhibidor olefínico liberado (en estado gaseoso) al calcular la cantidad de composición de ciclodextrina que se dispondrá en el interior del recipiente de productos.

En realizaciones, la cantidad de inhibidor olefínico de la atmósfera que se requiere para una determinada aplicación de envasado se estima basándose en qué producto se va a envasar y en el nivel eficaz conocido de ese inhibidor con respecto al material del producto en concreto. Entonces, el espesor del recubrimiento y la superficie recubierta (es decir, el volumen total del recubrimiento) se varía basándose en el volumen cerrado y en la concentración del complejo de inclusión de ciclodextrina incluida en la composición de ciclodextrina curada. Otros factores que afectan a la liberación de inhibidor olefínico del complejo de inclusión de ciclodextrina dentro de una composición de ciclodextrina curada de la invención incluyen la presencia y la cantidad de humectantes o desecantes que hay dentro del envase, la permeabilidad al/capacidad de adsorción del/capacidad de absorción del agua y 1-MCP de la composición de ciclodextrina curada, la permeabilidad al/capacidad de adsorción del/capacidad de absorción del agua y 1-MCP del material de envasado, cualquier atmósfera controlada o modificada presente dentro del envase y la tasa de respiración del material del producto diana. Además, también se debe tener en cuenta la cantidad de agua suministrada dentro del espacio cerrado, es decir, la cantidad de vapor de agua frente al agua en estado líquido en el espacio cerrado a la temperatura diana.

En dichos cálculos, se obtiene el valor de la administración de una cantidad de recubrimiento diana al volumen cerrado diana. Ciertas realizaciones descritas anteriormente son particularmente ventajosas en la administración de una cantidad medida con precisión de inhibidor olefínico a un volumen cerrado, así como para permitir variar fácilmente una cantidad de composición de ciclodextrina para un recipiente diana. Por ejemplo, se sabe que la impresión de inyección de tinta administra volúmenes exactos y que se pueden variar fácilmente de material a sustratos sobre un volumen que se puede variar fácilmente. Además, en el sector, se conocen tintas de inyección curables por radiación UV, y es fácil adquirir aparatos para aplicar y curar dichas tintas. Los presentes inventores han encontrado que es fácil modificar las formulaciones de inyección de tinta curables por radiación UV para que incluyan la pequeña cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina necesaria para lograr la administración de la cantidad necesaria de inhibidor olefínico a una superficie de uno o más materiales de envasado. Por lo tanto, en una realización de la invención, se modifica una tinta de inyección curable por radiación UV para que incluya una cantidad de un complejo de inclusión de ciclodextrina, por ejemplo, mezclando el complejo de inclusión de ciclodextrina en la tinta. En algunas de dichas realizaciones, la tinta se seca con un desecante para eliminar el agua antes de la adición del complejo de inclusión de ciclodextrina. La tinta de inyección modificada así obtenida administra por una superficie diana al material de envasado y se cura para proporcionar un material de envasado tratado. Otras técnicas de impresión, por ejemplo, la impresión flexográfica, también son de utilidad en la administración de una cantidad exacta y reproducible de complejo de inclusión de ciclodextrina a un material de envasado.

Otra ventaja del uso de técnicas de impresión para administrar las composiciones de ciclodextrina de la invención es que la impresión se incorpora fácilmente a una configuración de línea de montaje de producción. Además, la tinta se mantiene fácilmente seca mientras está en un depósito a la espera de la impresión en una línea de producción. De esta manera, son evidentes los problemas de almacenamiento a largo plazo encontrados en algunas aplicaciones, es decir, la necesidad de mantener seca la composición de ciclodextrina curada. Otra ventaja más del uso de técnicas de impresión para aplicar las composiciones de ciclodextrina es la capacidad de emplear etiquetado de impresión inversa. En el etiquetado de impresión inversa, se imprime un material autoadhesivo transparente con signos por el lado de la etiqueta que entrará en contacto con el envase, normalmente en virtud de un adhesivo. Por lo tanto, los caracteres alfanuméricos se imprimen al revés, es decir, como sus imágenes especulares. Cuando se aplica la etiqueta al envase, el autoadhesivo protege los signos impresos del desgaste y la rotura. En el uso actual, la composición de ciclodextrina impresa en el modo de etiquetado inverso se dispone entonces contra el envase o los productos. El etiquetado de impresión inversa también es útil para la impresión sobre lo que será el interior de un envase transparente, de modo que los signos impresos queden expuestos directamente al interior del envase.

En algunas realizaciones, la administración de una cantidad de recubrimiento diana al volumen cerrado diana se realiza mediante el recubrimiento con y el curado de una composición de ciclodextrina en una banda plana, a continuación, mediante el corte de la banda en fragmentos como prospectos tratados. En algunas de dichas realizaciones, los prospectos tratados de tamaño variable se cortan para proporcionar diferentes cantidades de complejos de inclusión de ciclodextrina para satisfacer las diferentes necesidades de producción o diferentes volúmenes cerrados. En otras realizaciones, se cortan secciones uniformes, y se incluyen una, dos o más secciones como prospectos tratados en varios envases en función del tipo de producto y del volumen cerrado de cada aplicación. Por ejemplo, en realizaciones en las que el prospecto tratado es una etiqueta, se aplica una etiqueta a cada artículo del producto y se incluyen varios artículos del producto en un solo espacio cerrado. Los recipientes de tamaño variable que contienen una serie de artículos del producto se obtienen fácilmente de esta manera.

En un conjunto diferente más de realizaciones, el adhesivo que recubre una etiqueta se emplea en el exterior de un envase para proporcionar un material de envasado que sea un material de envasado laminado.

En algunas realizaciones, el material de envasado usado para fabricar los materiales de envasado tratados de la invención, y los envases y recipientes tratados de la invención emplean otros medios para controlar la cantidad de agua (en forma de vapor y/o en estado líquido) encerrada dentro del envase tratado mientras se encuentran en presencia del material de producto. Aunque la cantidad de agua del espacio cerrado de un envase es importante desde el punto de vista de la liberación del inhibidor olefínico desde las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención, es bien sabido que los niveles muy altos de humedad en un envase que contiene material de producto también son perjudiciales por su parte para ciertos productos sensibles a la humedad (bayas, cítricos, lechuga, champiñones, cebollas y pimientos, por ejemplo). El exceso de humedad provoca diversos trastornos fisiológicos en algunas frutas y verduras tras su cosecha, acortando su vida útil y calidad. En particular, el agua en estado líquido en condensación sobre las superficies del material de producto acelera el deterioro y acorta considerablemente la vida de almacenamiento. En algunas realizaciones, se incorporan controladores de la humedad interna (humectantes y desecantes) en sobrecitos porosos, dentro del material de envasado de la invención, o incluso dentro de las propias composiciones de ciclodextrina en combinación con el material de envasado tratado de la invención. En realizaciones, los controladores de la humedad ayudan a mantener la humedad relativa óptima dentro del envase (de aproximadamente el 85% al 95% para las frutas y las verduras cortadas), a reducir la pérdida de humedad desde el propio material del producto y/o a evitar la acumulación de un exceso de humedad en el espacio vacío y en los intersticios donde pueden crecer los microorganismos. La cantidad de 1-MCP incorporada dentro de la estructura de envasado será diferente en el envasado que tenga un exceso de agua en contraste con un envasado de humedad inferior de productos de baja transpiración tras la cosecha. Por lo tanto, para manejar la tecnología, se

considerará una serie de factores (químicos y biológicos) para la fabricación óptima de estructuras de envasado y recipientes de transporte a granel para diferentes grupos de productos tras su cosecha.

5 Los materiales de envasado tratados de la invención también son útiles en realizaciones en las que se emplea envasado en atmósfera modificada (MAP), envasado en atmósfera modificada en equilibrio (EMAP) o envasado en atmósfera controlada (CAP). El objetivo del MAP es proporcionar una atmósfera deseada alrededor de los productos proporcionando un recipiente sellado que tenga permeabilidad controlada al oxígeno y dióxido de carbono, mejorando la calidad del producto en comparación con el almacenamiento al aire. Por lo general, la permeabilidad del envase varía con la temperatura y las presiones parciales de cada gas exterior al recipiente. El objetivo del CAP es desplazar parte o toda la composición del aire atmosférico (N<sub>2</sub> al 78%, O<sub>2</sub> al 21%) dentro del recipiente con, por ejemplo, dióxido de carbono o nitrógeno, o una mezcla de dos o más gases en una proporción deseada. Hay una serie de patentes que exponen diversas características del MAP y CAP. La patente de EE.UU. N° 7.601.374 describe ambas metodologías, y también hace referencia a una lista considerable de otras patentes emitidas para diversas tecnologías de MAP y CAP. Se apreciará que las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención encuentran una utilidad adicional en combinación con MAP, CAP o tecnologías que combinan características de ambas metodologías.

20 El MAP es una metodología útil para mantener un mejor sabor de las frutas y verduras, reduciendo al mínimo el desarrollo de sabores desagradables debido al metabolismo fermentativo o a la transferencia de olores de hongos o de otras fuentes. Es un hecho reconocido que el MAP mejora la resistencia al estrés posterior a la cosecha, la descomposición y otras enfermedades de las plantas. Un "envase activo" que tenga una atmósfera modificada integrada con la liberación controlada de un inhibidor olefínico como el administrado por las composiciones de ciclodextrina de la invención mejorará la calidad de las frutas y las verduras recién cortadas para los consumidores, incluyendo envases y recipientes de una sola ración, listos para el consumo, para máquinas expendedoras. En una realización ilustrativa de la invención, se usa el MAP o CAP en combinación con los materiales de envasado tratados de la invención para bolsas grandes de polietileno empleadas para embalar paletas de cajas de cartón, en las que las cajas de cartón contienen productos frescos. Dichas bolsas de tamaño de paleta se emplean ampliamente para el transporte de paletas de productos, apoyadas en cajas de cartón; las bolsas se emplean con el fin de contener el producto en una atmósfera modificada o controlada durante el transporte. En algunas de dichas realizaciones, las bolsas, las cajas de cartón (por ejemplo, cartón recubierto por extrusión con polietileno), las etiquetas de las cajas de cartón o la bolsa, un prospecto tratado, o una combinación de dos o más de los mismos incluyen un material de envasado tratado de la invención.

35 El EMAP es un método para ayudar a prolongar la vida útil de los productos frescos mediante la optimización de la atmósfera en equilibrio en el interior del envase. Esto se logra mediante la modificación de la permeabilidad de la película de envasado. La microperforación de películas es una manera de regular las concentraciones en equilibrio de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las películas microperforadas son películas con orificios o que se han hecho porosas de otro modo, mediante la punción o el estiramiento de una película fabricada a partir de una mezcla de un material termoplástico y una carga particulada. Estas películas permiten la transferencia solo por difusión de gas/vapor molecular y bloquean la transferencia de líquido. Los ejemplos de películas microporosas o microperforadas incluyen la película FRESHHOLD<sup>®</sup>, disponible en River Ranch Technology, Inc., de Salinas, CA; la película P-PLUS<sup>®</sup>, disponible en Sidlaw Packaging de Bristol, Gran Bretaña y descrita en las patentes de EE.UU. N° 6.296.923 y 5.832.699.; y las películas de Clopay Plastic Products Co. de Mason, OH descritas en las patentes de EE.UU. N° 7.629.042 y 6.092.761.

45 Además, en algunas realizaciones de la invención, la permeabilidad a los gases de las películas no perforadas y no porosas se modifica mediante la simple fabricación de películas de diferentes espesores o el uso de la selectividad de las películas hidrófilas producidas a partir de copolímeros de bloques segmentados, y el empleo de estos materiales como materiales de envasado en combinación con las composiciones de ciclodextrina curadas. Los copolímeros de bloques segmentados o copolímeros de múltiples bloques consisten en alternar segmentos blandos flexibles y segmentos rígidos cristalizables. Las propiedades de los copolímeros de bloques segmentados se varían cambiando las longitudes de los bloques de los segmentos flexibles (suaves) y rígidos. Los segmentos rígidos y flexibles son termodinámicamente inmiscibles y, por tanto, se produce la separación de fases. Los segmentos rígidos cristalizan y forman laminillas en la fase blanda continua. Los segmentos rígidos pueden contener grupos éster, uretano o amida, mientras que los segmentos flexibles son, por lo general, poliésteres o poliéteres - poli(óxido de etileno) (PEO) y/o poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) más hidrófobo. En la película transpirable, el vapor gaseoso se transporta principalmente a través de la fase blanda; la permeabilidad selectiva a los gases depende de la densidad de los grupos hidrófilos del polímero, de la humedad relativa y de la temperatura.

60 Los materiales de envasado tratados de la invención también son útiles en realizaciones en las que se emplean materiales de envasado especializados y selectivamente permeables. Un ejemplo de un material de envasado selectivamente permeable es el envase BreatheWay<sup>®</sup>, actualmente usado en combinación con productos recién cortados comercializados por Apio, Inc. de Guadalupe, CA ([www.breatheway.com](http://www.breatheway.com); véase también [www.apioinc.com](http://www.apioinc.com)). Las películas BreatheWay<sup>®</sup> son membranas selectivamente permeables que controlan el flujo de entrada de oxígeno y el flujo de salida de dióxido de carbono dando lugar a proporciones de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ajustadas con el fin de prolongar la vida útil. Las membranas también son sensibles a la temperatura. Si bien dicho envase



proporciona una mejor proporción de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> para prolongar la vida útil de los productos que respiran, no inhiben la maduración del producto. Los ejemplos de otras películas hidrófilas transpirables adecuadas incluyen PEBAX<sup>®</sup>, una poliamida termoplástica fabricada por Total Petrochemicals EE.UU., Inc., de Houston, TX; SYMPATEX<sup>®</sup>, un copolímero de bloques de poliéter-éster hidrófilo transpirable fabricado por SympaTex Technologies GmbH de Unterföhring, Alemania; HYTREL<sup>®</sup>, un elastómero de poliéster termoplástico fabricado por DuPont de Nemours and Co. de Wilmington, DE; y poliuretanos segmentados tales como ELASTOLLAN<sup>®</sup> (ELASTOGRAN<sup>®</sup>) y PELLETHANE<sup>®</sup>, suministrados por Dow Chemicals de Midland, MI. Estos polímeros tienen un amplio intervalo de permeabilidades selectivas a los gases. Las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención, junto con dicha tecnología de membrana permeable, representan una solución completa para prolongar la vida útil de los productos que respiran.

Se apreciará que los artículos y las aplicaciones de uso final de la invención se benefician de una serie de maneras de las ventajas ofrecidas por las composiciones y los métodos descritos en el presente documento. Los complejos de inclusión de ciclodextrina se forman y se aíslan fácilmente usando condiciones suaves, y se obtienen altos rendimientos de formación de complejo de inclusión. Los complejos de inclusión de ciclodextrina se almacenan fácilmente hasta que se añaden a una composición de ciclodextrina. Las composiciones de ciclodextrina se forman, se recubren y se curan fácilmente usando condiciones suaves, añadiendo generalmente pequeñas cantidades del complejo de inclusión de ciclodextrina a una composición curable y revestible o pulverizable de viscosidad que se varía fácilmente. Las composiciones de ciclodextrina curadas se almacenan fácilmente o se pueden formar y usar en una línea de producción. Una cantidad variable y exacta de complejo de inclusión de ciclodextrina se añade de forma fácil y reproducible para producir envases. Hay una variedad de métodos implementados fácilmente de administración de las composiciones de ciclodextrina curadas para producir envases y materiales de envasado.

#### 4. 1-Metilciclopropeno (1-MCP) como inhibidor olefínico

En realizaciones en las que 1-MCP es el inhibidor olefínico, la concentración diana para muchos artículos de producto es de aproximadamente 2,5 ppb a aproximadamente 10 ppm, o de aproximadamente 25 ppb a 1 ppm. En realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina con 1-MCP se forma con  $\alpha$ -ciclodextrina; es decir, 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD. Un factor además de los factores mencionados anteriormente que afecta a la liberación de 1-MCP a partir de 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD es la cantidad de agua contenida en el espacio cerrado. Esto obliga a considerar la cantidad de agua suministrada dentro del espacio cerrado, la cantidad de agua liberada por el material de producto que respira y la cantidad de agua retenida dentro del envase cuando la cantidad cambia con la respiración vegetal.

En realizaciones de la invención en las que se emplea el complejo de inclusión de ciclodextrina 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD en las composiciones de ciclodextrina, las composiciones de ciclodextrina curadas, los materiales de envasado tratados y/o los recipientes tratados de la invención, los productos se envasan en el volumen cerrado definido por el recipiente, y el material de envasado tratado se expone a la atmósfera interior dentro del volumen cerrado. Dicha exposición es, en diversas realizaciones, bien la exposición directa de un recubrimiento curado dentro de la atmósfera interior o la exposición indirecta de dicho recubrimiento aplicado al exterior de un envase, en el que el envase es permeable al agua, a 1-MCP o a ambos. El volumen cerrado incluye una cantidad apropiada y de activación de agua, de modo que 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD libera 1-MCP en el interior del envase a una concentración suficiente para inhibir la maduración del producto. El 1-MCP también se libera del material de envasado mediante la exposición del material de envasado a un nivel controlado de vapor de agua y/o agua en estado líquido. La liberación de MCP-1 por parte del complejo de inclusión de ciclodextrina 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD facilitada por el vapor de agua se ha examinado y descrito en detalle por Neoh, T. Z. *et al.*, *Carbohydrate Research* 345 (2010), 2085-2089. En realizaciones, la composición de ciclodextrina curada es permeable tanto al inhibidor olefínico como al vapor de agua en un grado suficiente para mantener una cantidad inhibidora de la maduración del inhibidor olefínico dentro del volumen cerrado y en presencia de vapor de agua.

Los investigadores de Neoh, T. Z. *et al.*, *Carbohydrate Research* 345 (2010), 2085-2089 estudiaron la disociación dinámica de complejos de 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD, y observaron que el aumento de humedad generalmente desencadenó la disociación del complejo de 1-MCP. Sin embargo, la disociación se retardó en gran medida al 80% de humedad relativa, presumiblemente debido al colapso de la estructura cristalina; y, a continuación, se observó la disociación repentina correspondiente a la disolución del complejo al 90% de humedad relativa. Sin embargo, los investigadores, al igual que los inventores de la presente invención, señalaron que, incluso a una humedad relativa del 100%, se libera menos del 20% del 1-MCP complejado. De hecho, una media de menos de una quinta parte (~17,6%) de la cantidad total de 1-MCP complejado se disoció al final de los experimentos, mientras que ~83,4% de 1-MCP permaneció sin complejar.

En algunas realizaciones, durante la distribución y el almacenamiento de los productos envasados, cuando la temperatura de almacenamiento es de aproximadamente 0 °C a 20 °C, la humedad relativa del volumen cerrado en torno al producto será de aproximadamente el 50% al 100% debido a la pérdida normal de agua por la respiración de los productos dentro del volumen del envase cerrado. El aumento de la humedad dentro del volumen cerrado del envase es suficiente, en realizaciones, para liberar una parte de 1-MCP desde el 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD. En otras realizaciones, la humedad interna del recipiente tratado se ajusta mediante la adición de agua al recipiente antes de

sellar para formar el volumen cerrado. En algunas de dichas realizaciones, la humedad relativa dentro del volumen cerrado se proporciona por la adición de humedad (bruma de agua, pulverizado o vapor) al aire por humidificadores durante el envasado o mediante el control de la humedad del medio ambiente en el lugar del envasado, dentro del propio envase, o ambos.

5 Inesperadamente, las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención siguen liberando mayores concentraciones de inhibidor olefínico con cantidades crecientes de agua, incluso cuando la cantidad de agua en el interior de un espacio cerrado alcanza y supera la cantidad necesaria para proporcionar una humedad relativa del 100% dado el volumen del espacio y la temperatura. Así, por ejemplo, en algunas realizaciones, se forma un envase a partir de material de envasado tratado; se añade material vegetal vivo y se sella el envase. Inicialmente, el envase contiene una humedad relativa inferior al 100%, pero como el material vegetal respira dentro del envase, se alcanza una humedad relativa del 100%. A medida que aumenta la humedad, la cantidad de inhibidor olefínico presente en la atmósfera del interior del envase también aumenta. En algunas realizaciones, la cantidad de agua liberada por el material vegetal supera la cantidad que constituye una humedad relativa del 100%, de manera que se forma agua en estado líquido. En dichas realizaciones, se ha encontrado que la cantidad de inhibidor olefínico liberado dentro del envase sigue aumentando a pesar de que la cantidad de agua en fase de vapor no se pueda aumentar y solo se libere agua en estado líquido en la atmósfera del envase sellado. En los presentes experimentos, se ha encontrado que los niveles de inhibidor olefínico liberado por las composiciones de ciclodextrina curadas dentro de un espacio cerrado siguen aumentando de una manera predecible con cantidades crecientes de agua añadida, independientemente de si el agua está en forma de vapor o en estado líquido.

La relación entre la cantidad de agua en un espacio cerrado y la liberación de 1-MCP a partir del complejo 1-MCP/c/α-CD fue muy sorprendente cuando se midió la disociación (liberación) de 1-MCP en función de la adición de agua al complejo. La hidrosolubilidad de α-CD es de 14,5 gramos/100 ml o del 14,5% en peso a las temperaturas ambiente típicas. Como se informa en el Ejemplo de control A del apartado experimental que se presenta más adelante, se requirió un exceso significativo de agua más allá de la cantidad necesaria para disolver completamente α-CD para disociar el 100% de 1-MCP del complejo. La relación entre la cantidad de agua presente y la disociación de 1-MCP de 1-MCP/c/α-CD se ha demostrado en un complejo suministrado solo, así como en composiciones de ciclodextrina curadas de la invención. La relación entre el agua y la disociación de 1-MCP es de suma importancia en el empleo de la tecnología, debido a que:

- 1) la cantidad de 1-MCP se regula en la atmósfera que rodea las frutas y verduras en función de cada país; y
- 2) el beneficio (es decir, la prolongación de la vida útil) derivado de 1-MCP difiere de la concentración de exposición de varios tipos de material de productos (véase, por ejemplo, Blankenship, S. M. y Dole, J. M., *Postharvest Biology and Technology* 28 (2003), 1-25); además, se pueden producir efectos adversos de algunos materiales de productos con concentraciones excesivas de tratamiento de 1-MCP.

En dos ejemplos de la regulación de cada país en el momento de la redacción de dicho artículo son la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), que actualmente limita el 1-MCP a un máximo de 1 ppm en el aire en virtud de la Sección 408 de la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (FFDCA); y la Dirección General y Estados miembros de Sanidad y Protección de los Consumidores de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria de la Comisión Europea, que regula de manera similar el 1-MCP en sus diversas directivas, limitando los niveles de 1-MCP a cantidades que varían de 2,5 ppb v/v a 1 ppm v/v.

Por lo tanto, en realizaciones, la disociación de 1-MCP se debe tratar cuidadosamente dentro del espacio vacío del envase mediante el control tanto de la cantidad total de 1-MCP incorporada dentro de la estructura de envasado como de la liberación de 1-MCP desde el complejo de inclusión. Además, en realizaciones, la cantidad de agua residual adsorbible o absorbible inherentemente por las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención afecta además a la disociación de 1-MCP. En realizaciones, la naturaleza hidrófila de la propia ciclodextrina aumenta la compatibilidad del agua con una composición de ciclodextrina curada en la que se incorpore un complejo de inclusión de ciclodextrina.

En realizaciones de la invención en las que el complejo de inclusión de ciclodextrina empleado en los materiales de envasado tratados de la invención es 1-MCP/c/α-CD, se calcula la cantidad necesaria de 1-MCP en la atmósfera para una determinada aplicación de envasado basándose en varios factores; a continuación, se varían el espesor del recubrimiento y la superficie recubierta (es decir, el volumen total del recubrimiento) basándose en el volumen cerrado, la concentración de 1-MCP/c/α-CD que se incluye en la composición de ciclodextrina curada y la fracción aproximada de 1-MCP/c/α-CD que está complejada (frente a la α-CD no complejada) para llegar a la atmósfera diana. Los factores que deben tenerse en cuenta en dicho cálculo incluyen cualquier humectante o desecante en el interior del envase, la permeabilidad al/capacidad de adsorción del/capacidad de absorción del agua y 1-MCP del complejo de ciclodextrina curada, la permeabilidad al/capacidad de adsorción del/capacidad de absorción del agua y 1-MCP del material de envasado, cualquier atmósfera controlada o modificada presente dentro del envase y la tasa de respiración del material de producto diana. Por ejemplo, si se requiere una atmósfera que contenga 1 ppm de 1-MCP, y el volumen cerrado diana es de 1 litro, entonces, suponiendo un 100% de complejación y una densidad total de la composición de ciclodextrina curada de 1 g/cm<sup>3</sup>, una composición de ciclodextrina curada que contiene un espesor de 12,7 μm de recubrimiento de α-ciclodextrina al 1,71% en peso en una superficie total de 2 cm<sup>2</sup>

proporcionaría el nivel diana de 1 ppm de 1-MCP al volumen cerrado en presencia de vapor de agua usando la conversión de la ley de gases ideales. En realizaciones, el intervalo de pesos diana de 1-MCP/c/α-CD es de 25 microgramos a 1 miligramo por 1 litro de volumen cerrado. En dichos cálculos, se obtiene el valor de la administración de una cantidad de recubrimiento diana al volumen cerrado diana. Ciertas realizaciones descritas anteriormente son particularmente ventajosas en la administración de una cantidad medida con precisión de 1-MCP a un volumen cerrado, así como para permitir variar fácilmente una cantidad de composición de ciclodextrina para un recipiente diana. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se sabe que la impresión de inyección de tinta administra volúmenes de material exactos y que se varían fácilmente a sustratos sobre un volumen que se varía fácilmente. En otras realizaciones, la adición del complejo de inclusión a una formulación de adhesivo sobre una etiqueta, seguida del corte de una etiqueta de tamaño exacto para aplicarla a un material de envasado produce la administración de una cantidad exacta de 1-MCP/c/α-CD al material de envasado tratado.

#### Sección experimental

##### 15 Ejemplo 1

Se forma un complejo de inclusión de ciclodextrina a partir de α-ciclodextrina y 1-metilciclopropeno (MCP-1) usando la técnica descrita por Neoh, T. L. *et al.*, *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026 "Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into α-Cyclodextrin". El complejo de inclusión se denomina "1-MCP/c/α-CD". Se carga un frasco de 500 ml con 97,0 g de acrilato de isobornilo, 1,0 g de diacrilato de hexanodiol, 1,0 g de 1-MCP/c/α-CD y 1,0 g de 1-hidroxiciclohexilbenzofenona (IRGACURE® 184, obtenido de Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY). Se tapa bien el frasco a rosca y se mezclan los componentes agitando el frasco brevemente con la mano.

Se extraen aproximadamente 2 ml de la mezcla con un cuentagotas dosificado y se dispensan en una película de PET de aproximadamente 22 cm x 28 cm (8,5 pulgadas x 11 pulgadas) y se baja con una varilla de medición (varilla Mayer) que tiene un espesor de recubrimiento administrado de 25 micrómetros. A continuación, se coloca la película de PET recubierta sobre una superficie plana aproximadamente 5 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de presión media que funciona a 79 vatios por cm (200 vatios por pulgada). Después de 30 segundos bajo la lámpara, se retira la película. Se coloca una lámina de PET recubierta de silicona (de aproximadamente 50 micrómetros de espesor) sobre el recubrimiento curado y se deja asentar en una mesa de laboratorio durante la noche.

Se usa una troqueladora para cortar un cuadrado de 1 cm x 1 cm de la parte recubierta de la lámina. Se retira el revestimiento del cuadrado recubierto, y se coloca el cuadrado recubierto en un frasco de suero de 250 ml. A continuación, se sella el frasco con un septo de silicona de cara de TEFLON®. Se miden las concentraciones de 1-MCP en el espacio vacío 1 hora después de la introducción del cuadrado recubierto en el frasco. La concentración de 1-MCP en el espacio vacío se cuantifica usando cromatografía de gases mediante la eliminación de 1 ml de gas del frasco de muestra usando una válvula de muestreo de gases interconectada directamente a una columna de GC que tiene un detector FID. No se detecta una concentración medible de 1-MCP debido a la falta de humedad en el espacio vacío del recipiente.

A continuación, se inyectan 50 µl de agua desionizada en el frasco. Se tiene cuidado de que el agua en estado líquido no entre en contacto directamente con el cuadrado recubierto. Se permite el asentamiento del frasco sellado en la mesa de laboratorio durante una hora después de la inyección de agua, luego se analiza una segunda muestra del espacio vacío. Se analiza una muestra final del espacio vacío 24 horas después de la inyección de agua. A la hora de la inyección del agua, se miden 0,5 ppm de 1-MCP en el espacio vacío. Después de 24 horas, se miden 0,5 ppm de 1-MCP en el espacio vacío.

##### 50 Ejemplo 2

Se forma un complejo de inclusión de 1-buteno y α-ciclodextrina usando la técnica descrita por Neoh, T. L. *et al.*, *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026 "Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into α-Cyclodextrin", a excepción de que se burbujeó 1-buteno (99,0% de pureza, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA) a través de una solución saturada de α-ciclodextrina en vez de 1-MCP. Se formó un precipitado durante el proceso, que se recogió por filtración a través de un filtro fritado de 10 micrómetros, y se secó a temperatura ambiente a 0,013 kPa (0,1 mm Hg) durante aproximadamente 24 horas. El complejo de inclusión se denominó "1-buteno/c/α-CD".

Se analizó el 1-buteno/c/α-CD mediante la adición de 100 mg del precipitado recogido y seco a un frasco de vidrio de 250 ml dotado de un tapón de septo, teniendo cuidado de asegurarse de que no se adhiriera nada de polvo a las paredes del frasco. Después de aproximadamente 1 hora, se retiraron 250 µl de gas del espacio vacío del frasco usando una válvula de muestreo de gases de seis puertos y de dos posiciones (Valco # EC6W) interconectada directamente a un cromatógrafo de gases (GC; Hewlett Packard 5890) usando una columna de GC RTX-5, de 30 m x 0,25 mm de DI, película de 0,25 µm (obtenida de Restek, Inc., de Bellefonte, PA) y dotada de un detector de ionización de llama (FID). No se detectó ninguna concentración medible de 1-buteno debido a la falta de humedad

(vapor de agua) en el espacio vacío del frasco. A continuación, se inyectaron 3 ml de agua en el frasco a través del septo, y se dispuso el frasco en un agitador mecánico y se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 1 hora. Tras la agitación, se retiraron 250 µl del gas del espacio vacío y se añadieron a un frasco de 250 ml vacío dotado de un tapón de septo, y se purgó el interior del frasco con gas nitrógeno. Se cuantificó la concentración de 1-buteno en el espacio vacío del segundo frasco usando cromatografía de gases mediante la extracción de 250 µl de gas del frasco de 250 ml usando una válvula de muestreo de gases de seis puertos y de dos posiciones (Valco # EC6W) interconectada directamente a una columna dotada de un detector FID calibrado previamente con una curva de calibración de 6 puntos de 1-buteno (99,0% de pureza, de Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA). Empleando este método, el rendimiento de 1-buteno/c/α-CD complejado resultó ser del 72,5%.

Se cargó un frasco de 20 ml con 9,8 g de recubrimiento por UV VP 10169/60 MF-2NE (obtenido en Verga GmbH de Aschau am Inn, Alemania) y 0,2 g de 1-buteno/c/α-CD. Se cerró bien el frasco a rosca y se mezclaron los componentes agitando el frasco con la mano hasta que se dispersó uniformemente.

Se extraen aproximadamente 3 ml de la mezcla con un cuentagotas dosificado sobre un recipiente de vidrio. Se usó un rodillo de tinta de caucho para extender la mezcla sobre el cristal y el rodillo. A continuación, se usó el rodillo para recubrir la mezcla sobre el lado recubierto de una parte de 20 cm x 20 cm de papel recubierto por extrusión de polietileno (papel para congelador REYNOLDS®, 90 micrómetros de espesor total). El rodillo suministró un espesor nominal de recubrimiento de 0,3 micrómetros. Se usó una hoja de afeitar para cortar un rectángulo de 5 cm x 10 cm de la lámina recubierta. Luego se pasó con la mano el corte rectangular recubierto aproximadamente 10 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de presión media funcionando a 79 vatios por cm (200 vatios por pulgada). Después de 1,5 segundos de exposición bajo la lámpara, se retiró el rectángulo curado. Se dejó asentar el rectángulo curado en una mesa de laboratorio durante la noche.

Se realizaron seis réplicas de rectángulo recubierto de esta manera. Se colocó cada rectángulo en un frasco de suero de 250 ml. A continuación, se sellaron los seis frascos con un septo de silicona de cara de TEFLON®. Se cuantificó la concentración de 1-buteno en el espacio vacío usando cromatografía de gases mediante la eliminación de 250 µl de gas del frasco de muestra usando una válvula de muestreo de gases de dos posiciones y seis puertos interconectada directamente a una columna de GC que tenía un detector FID. No se detectó ninguna concentración medible de 1-buteno en el espacio vacío del recipiente.

A continuación, se inyectaron 50 µl de agua desionizada en cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directamente con los rectángulos recubiertos. Se analizó el espacio vacío de cada uno de los seis frascos sellados a las 0,5, 1, 2, 4, 8, 24 y 96 horas de la inyección de agua, retirándose aproximadamente 3 ml del volumen del espacio vacío del frasco de 250 ml para cada análisis. En cada muestreo, se cuantificó la cantidad de 1-buteno liberada de los rectángulos recubiertos por UV mediante cromatografía de gases contra una curva de calibración de 1-buteno de seis puntos que tenía un coeficiente de correlación de 0,998. La Tabla 1 y la Fig. 1 ilustran la media de seis replicados de muestra de la concentración en el espacio vacío de 1-buteno y la desviación estándar.

Tabla 1. Concentración en espacio vacío de 1-buteno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2.

Horas	1-Buteno. Media, ppm (v/v)	Desviación estándar (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

### Ejemplo 3

Se cargó un frasco de 20 ml con 9,6 g de recubrimiento por UV VP 10169/60 MF-2NE (obtenido en Verga GmbH de Aschau am Inn, Alemania). Luego se añadieron 0,4 g de complejo de 1-MCP/α-ciclodextrina (4,7% de 1-MCP obtenido en AgroFresh de Spring House, PA) denominado "1-MCP/c/α-CD" al frasco. A continuación, se tapó bien el frasco a rosca y se agitó con la mano hasta que las mezclas se dispersaron uniformemente, dando lugar a una mezcla de 4,0% en peso de 1-MCP/c/α-CD. De esta manera, se prepararon tres mezclas adicionales que contienen 2,0% en peso, 1,0% en peso y 0,5% en peso de 1-MCP/c/α-CD.

Se usó un rodillo de tinta de caucho para suministrar un recubrimiento delgado (nominalmente de 0,3 µm) a una hoja de papel recubierta por extrusión de polietileno de 20 cm x 20 cm mediante la técnica del Ejemplo 2.

5 Usando una hoja de afeitar, se cortaron rectángulos de 2,5 cm x 10 cm de la parte recubierta de cada una de las hojas. A continuación, se curaron las hojas rectangulares recubiertas usando el procedimiento del Ejemplo 2. Se colocó cada rectángulo recubierto, curado, en un frasco de suero de 250 ml. A continuación, se selló el frasco con un septo de silicona de cara de TEFLON®. Luego, se inyectaron 20 µl de agua desionizada a cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directamente con los rectángulos recubiertos. Se analizó el 1-MCP en el espacio vacío 24 horas después de la inyección de agua, usando la técnica empleada en el Ejemplo 2, y empleando la curva de calibración de 6 puntos de 1-buteno como se describe en el Ejemplo 2. La Tabla 2 y la Fig. 2 dan la concentración media durante 24 horas de 1-MCP en el espacio vacío y la desviación estándar para cada una de las hojas rectangulares recubiertas y curadas. Estos datos ilustran que 1-MCP se liberó en el espacio vacío de una manera lineal (coeficiente de correlación de 0,99) con el aumento del % en peso de 1-MCP/c/α-CD en el recubrimiento al exponerlo al vapor de agua (humedad).

15 Tabla 2. Concentración en espacio vacío de 1-MCP de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3.

% en peso de 1-MCP/c/α-CD	1-MCP Media, ppm (v/v)	Desviación estándar (ppm)
0,5	0,09	0,03
1	0,20	0,02
2	0,56	0,13
4	1,1	0,22

20 Ejemplo 4

Se preparó una mezcla de 1-MCP/c/α-CD al 4,0% en peso de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3. Se usó un rodillo de tinta de caucho para suministrar un recubrimiento que tenía un espesor nominal de 0,3 µm a una hoja de papel recubierta por extrusión de polietileno de 20 cm x 20 cm usando la técnica del Ejemplo 2. La hoja recubierta se curó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2.

30 Usando una hoja de afeitar, se cortaron muestras de 26 cm<sup>2</sup>, 52 cm<sup>2</sup> y 78 cm<sup>2</sup> de la parte recubierta de la hoja. Se colocó cada muestra en un frasco de suero de 250 ml. Se sellaron los frascos con un septo de silicona de cara de TEFLON®. Luego, se inyectaron 20 µl de agua desionizada a cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directamente con las muestras de ensayo. Se analizó el espacio vacío de los frascos de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3 a las 0,17 horas, 0,5 horas, 1 hora, 2 horas, 4 horas y 24 horas de la inyección de agua. En la Tabla 3 y en la Fig. 3, se proporcionan las concentraciones de 1-MCP en el espacio vacío en función de la superficie de la muestra de ensayo y los tiempos. Estos datos ilustran que 1-MCP se liberó en el espacio vacío de una manera lineal a lo largo del tiempo con una superficie de recubrimiento creciente que tenía 4,0% en peso de 1-MCP/c/α-CD al exponer el recubrimiento al vapor de agua (humedad).

35 Tabla 3. Concentración de 1-MCP en el espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4.

Tiempo horas	26 cm <sup>2</sup> 1-MCP (ppm -v/v)	52 cm <sup>2</sup> 1-MCP (ppm - v/v)	78 cm <sup>2</sup> 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

40 Ejemplo 5

Usando una hoja de afeitar, se cortaron rectángulos de 5 cm x 10 cm de las partes recubiertas de hojas de 20 cm x 20 cm preparadas como en el Ejemplo 3 y que tenían 1,0% en peso, 2,0% en peso y 4,0% en peso de 1-MCP/c/α-CD, y se curaron los rectángulos recubiertos de acuerdo con la técnica del Ejemplo 2. Se colocó cada rectángulo en

un frasco de suero de 250 ml. Se sellaron los frascos con un septo de silicona de cara de TEFLON®. Luego, se inyectaron 20 µl de agua desionizada a cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directamente con las muestras de ensayo. Se analizó el espacio vacío de los frascos 4, 8, 24 y 48 horas después de la inyección de agua, usando la técnica del Ejemplo 3. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 y la Fig. 4, y dan la concentración media en el espacio vacío y la desviación estándar para los diferentes % en peso de los recubrimientos de 1-MCP/c/α-CD en función del tiempo. Estos datos ilustran que 1-MCP se libera en el espacio vacío de una manera predecible en el tiempo con el aumento del % en peso de 1-MCP/c/α-CD en el recubrimiento al exponerlo al vapor de agua (humedad).

10 Tabla 4. Concentración de 1-MCP en espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 5.

% en peso de 1-MCP/c/α-CD, recubrimiento	Horas	1-MCP (ppm - v/v) en el espacio vacío	Desviación estándar
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

#### Ejemplo 6

15 Se cargó un vaso de precipitados de cuarzo de 100 ml con 54 g de acrilato de 2-isooctilo, 6 g de ácido acrílico y 0,60 g de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (IRGACURE® 184, Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY). Se dotó el vaso de precipitados de un agitador mecánico, y se mezcló el contenido durante aproximadamente 5 minutos mientras se rociaba con helio seco. A continuación, se irradió el vaso de precipitados con una lámpara de arco de mercurio de presión media que funcionaba a 79 vatios por cm situada a aproximadamente 15 cm del lado del vaso de precipitados. Se apagó la luz cuando el contenido del matraz hubo alcanzado una consistencia similar a la de la miel, aproximadamente 1,5 minutos. El vaso de precipitados se cargó además con 3,23 g de 1-MCP/c/α-CD, 0,89 g de IRGACURE® 184, 5,8 g de acrilato de isooctilo y 0,72 g de ácido acrílico. Se mezcló el contenido del vaso de precipitados hasta que se dispersó uniformemente, aproximadamente 5 minutos.

25 Se retiraron aproximadamente 4 ml de la mezcla del frasco con un cuentagotas dosificado y se dispensaron en papel autoadhesivo blanco de 30,5 cm x 30,5 cm, y se bajó usando una varilla de medición (varilla de recubrimiento Meyer Nº 30) que tenía un espesor de recubrimiento administrado de 25 micrómetros. A continuación, se colocó una lámina de película de poliéster (PET) recubierta de silicona de 21,5 cm por 28 cm de 120 µm de espesor (obtenida en 3M Company de St. Paul, MN) sobre el autoadhesivo recubierto, con cuidado de no arrastrar burbujas de aire. Se cortó el autoadhesivo recubierto en rectángulos de 10 cm x 20 cm usando un cortador de papel. Se pasaron las muestras cortadas con la mano aproximadamente 15 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de media presión funcionando a 79 vatios por cm. Para curar el adhesivo se pasó varias veces con la mano debajo de la luz UV o aproximadamente 30 segundos bajo la lámpara. Se dejó que las lámina autoadhesivas recubiertas curadas se asentaran con el lado de PET hacia arriba en una mesa de laboratorio durante la noche.

40 Se usó un cortador de papel para cortar seis réplicas de cuadrados de 2,5 cm x 2,5 cm de las láminas. Debido a que la composición de recubrimiento curada por radiación UV es un adhesivo sensible a la presión, o PSA, los cuadrados de 2,5 cm x 2,5 cm se denominan "etiquetas de PSA". Se colocó cada etiqueta de PSA, con el PET recubierto con silicona todavía en su sitio, en un frasco de suero de 250 ml. Se selló cada frasco con un septo de silicona de cara de TEFLON®. Se midió la concentración en el espacio vacío de 1-MCP 1 hora después de la introducción de la etiqueta de PSA en un frasco, usando la técnica del Ejemplo 3, a excepción de que se retiraron 250 µl de gas del frasco de muestra para el análisis. El 1-MCP resultó estar por debajo del límite de cuantificación de 0,01 ppm.

A continuación, se inyectaron 50 µl de agua desionizada en cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directo con las etiquetas. Se analizó el espacio vacío de cada frasco sellado a los 10 minutos, 30 minutos y 60 minutos, usando la técnica del Ejemplo 3. Se analizó una muestra final del espacio vacío 16 horas después de la inyección de agua. Estos datos se muestran en la Tabla 5. Los datos ilustran que se liberó 1-MCP de una etiqueta de PSA en el espacio vacío al exponerla al vapor de agua (humedad) y que su concentración aumenta con el tiempo.

Tabla 5. Concentración en espacio vacío de 1-MCP de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6.

Horas	1-MCP ppm (v/v) Media	Desviación estándar
0,17	0,01	0,01
0,5	1,3	0,84
1	3,6	0,75
16	29,7	8,0

10

#### Ejemplo 7

El presente método está diseñado para medir la permeabilidad de 1-MCP a través de la película de polietileno en un espacio vacío de volumen fijo, confinado, tras liberarse desde una etiqueta de PSA adherida a la superficie de la película que define el volumen fijo. La metodología simula el espacio vacío de un envase de película flexible que tiene una humedad relativa inicialmente baja, en el que se adhiere una etiqueta de PSA que contiene 1-MCP a la parte exterior del envase. A medida que la humedad se eleva en el interior del envase por la respiración de los productos agrícolas frescos, aumenta la concentración de vapor de agua y se difunde a través de la película del envase hacia el medio ambiente exterior, pero también en el PSA. Por lo tanto, a medida que el vapor de agua se va difundiendo por la película, la etiqueta adhesiva de 1-MCP se adhiere al exterior del envase de la película. Se midió el 1-MCP liberado de la etiqueta adhesiva en el volumen fijo (espacio vacío).

Se cortó con la mano una lámina adhesiva curada, recubierta, fabricada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6 en forma de círculo de 11 cm de diámetro. A continuación, se retiró el revestimiento de PET de la etiqueta y se adhirió la etiqueta a través del PSA a una película de polietileno (PE) de 13,5 cm de diámetro y 1 milímetro (25 µm) de espesor (obtenida en Pliant Corporation de Schaumburg, IL). Entonces, se cubrió el lado de papel de esta estructura con papel de aluminio. Se montó la estructura en capas de papel de aluminio/papel/PSA/PE en el extremo abierto del fondo de una caldera de reacción de vidrio de 1.000 ml (6947-ILBO, de Corning Glass of Corning, NY) y se selló a la pestaña de vidrio de la caldera usando anillos de sellado de aluminio. La estructura en capas se orientó sobre la abertura de 11 cm con la película de PE hacia el interior y el aluminio hacia el exterior. Se modificó la caldera de reacción de vidrio con un puerto de septo de silicona para permitir el muestreo del espacio vacío de 1.000 ml. El análisis del espacio vacío se llevó a cabo retirando 250 µl de volumen del espacio vacío de la caldera de reacción de vidrio de 1.000 ml y analizando de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3.

Dos horas después, se sellaron la película y la etiqueta a la pestaña del fondo de la caldera de reacción y sin ninguna adición de agua dentro del volumen de 1.000 ml. Se realizó un análisis inicial del espacio vacío y no reveló niveles detectables de 1-MCP (< 0,01 ppm). Entonces, se añadieron 200 µl de agua a través del puerto del septo al interior de la caldera de vidrio. Se analizó el 1-MCP del espacio vacío 17, 25 y 90 horas después de la inyección de agua usando la técnica empleada en el Ejemplo 3. A las 17 horas, 25 horas y 90 horas de la inyección del agua, la concentración de 1-MCP en el espacio vacío era de 3,6 ppm, 7,0 ppm y 8,0 ppm de 1-MCP, respectivamente. Estos resultados demuestran que una etiqueta recubierta de PSA que contiene 1-MCP y que está adherida a una superficie de una película permeable al vapor puede liberar 1-MCP en el interior del espacio vacío del envase tras la introducción de vapor de agua en el interior del espacio vacío del envase.

45

#### Ejemplo de control A

La hidrosolubilidad de la α-CD es de 14,5 gramos/100 ml o del 14,5% en peso, a las temperaturas ambiente típicas (Szejtli, J. (1988), "Cyclodextrin Technology", Kluwer Academic Publishers, página 12). Se obtuvo una muestra de polvo de 1-MCP/c/α-CD (AgroFresh de Spring House, PA). De acuerdo con la hoja de especificaciones del proveedor, 1-MCP era del 4,7% en peso de α-CD o 88,7% en peso de complejo de 1-MCP basándose en una proporción molar teórica de 1:1 del 1-MCP con respecto a la α-CD; correspondiendo esto a una concentración en el espacio vacío resultante de 8.600 ppm. Se realizó una serie de ensayos para medir la disociación de 1-MCP desde el 1-MCP/c/α-CD suministrado en función del agua añadida. En primer lugar, se añadieron alícuotas de 0,1 g del polvo de 1-MCP/c/α-CD suministrado a cada uno de 5 frascos de 250 ml que luego fueron cerrados a rosca con un septo de cara de TEFLON®. Se añadieron cantidades variables de agua a los frascos con una jeringa, y luego se

55

agitaron estos mecánicamente durante una hora, seguido de la medición del 1-MCP en el espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3. En la Tabla 6, se muestran las cantidades de agua añadidas por 0,1 g del complejo de 1-MCP/c/α-CD suministrado, y las mediciones resultantes del espacio vacío tras 1 hora a aproximadamente 20 °C.

Los resultados de los ensayos de la presente invención mostraron un 5,8% en peso de 1-MCP o un 111% en peso de complejo de 1-MCP/c/α-CD (superior al complejo de 1:1) dando lugar a una concentración en el espacio vacío de 10,610 ppm. A 1,0 gramos de agua por 0,10 gramos de 1-MCP/c/α-CD, se superó la hidrosolubilidad de la α-CD, aunque el 1-MCP solo se disoció en un 66%. Se usó una regresión polinómica para calcular la disociación al 100% de humedad relativa en el espacio vacío para las cinco muestras de la Tabla 6 (es decir, 4,3 miligramos de agua por volumen de 250 ml, véase el Ejemplo 8 para la fuente y el cálculo de dicha información). La cantidad calculada de 1-MCP disociado al 100% de humedad relativa fue del 18% en peso.

Estos resultados fueron sorprendentes, ya que se requirió un exceso significativo de agua más allá de la cantidad necesaria para disolver completamente la α-CD (14,5 gramos/100 ml, como se ha informado anteriormente) para disociar el 100% del 1-MCP complejado.

Tabla 6. Concentración de 1-MCP en espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo de control A.

H <sub>2</sub> O, 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

#### Ejemplo 8

Se preparó una mezcla de recubrimiento de 1-MCP/c/α-CD al 4,0% en peso de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3. Se recubrió una hoja de papel recubierta por extrusión de polietileno de 20 cm x 20 cm con la mezcla usando la técnica del Ejemplo 2. Se usó un cortador de papel para cortar nueve rectángulos de 5 cm x 10 cm de la hoja. Se pasaron los rectángulos recubiertos, cortados, con la mano aproximadamente 10 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de presión media que funcionaba a 79 vatios por cm. Después de 1,5 segundos de exposición a la lámpara, se extrajo la muestra. Se dejó asentar la muestra curada en un banco de laboratorio durante una noche con el recubrimiento boca abajo.

Se colocó cada muestra curada en un frasco de suero de 250 ml. Se selló cada frasco con un septo de silicona de cara de TEFLON<sup>®</sup>. La cantidad de agua en estado líquido que, en forma de vapor, correspondería al 100% de humedad relativa (HR) a 20 °C (proporcionada en <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/vappre.html#c>) es de 17,3 g/m<sup>3</sup> o de 17,3 g por 1.000 l. La densidad del agua a 20 °C es de 0,9982 g/ml. Por lo tanto, a 20 °C, 4,3 µl de agua líquida añadidos a un volumen cerrado de 250 ml y que no contenga más agua se vaporizarán para dar el 100% de HR. La temperatura de las instalaciones de laboratorio de la presente invención era de 20 °C ± 5 °C.

Se inyectaron en tres de los frascos 10 µl de agua desionizada, en tres, 20 µl de agua desionizada, y en tres, 50 µl de agua desionizada. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directo con el cuadrado recubierto. Se analizó el 1-MCP del espacio vacío de cada frasco a las 2 horas, 4 horas, 8 horas, 24 horas, y 48 horas después de la inyección de agua, realizándose el análisis de espacio vacío usando la técnica analítica empleada en el Ejemplo 3. Los resultados de la concentración media y la desviación estándar en el espacio vacío se proporcionan en la Tabla 7 y la Fig. 5.

Tabla 7. Concentración de 1-MCP en el espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8.

H <sub>2</sub> O, µl	Tiempo, h	1-MCP, Media ppm (v/v)	Desviación estándar
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



H <sub>2</sub> O, µl	Tiempo, h	1-MCP, Media ppm (v/v)	Desviación estándar
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

Ejemplo 9

5 Se formuló tinta curable por radiación UV diseñada para cartuchos de inyección de tinta térmica e impresión industrial con 1-MCP/c/α-CD y se imprimió sobre una película para demostrar cómo la tinta curable por UV se puede incorporar a una estructura de envasado flexible para liberar 1-MCP. Se adquirieron cartuchos ImTech UVBLK Serie 912 en ImTech Inc. de Corvallis, Oregón. Se retiraron aproximadamente 40 g de tinta negra del cartucho en el que se suministró la tinta. Se dejó secar la tinta durante la noche en un recipiente cerrado con tamices moleculares de 10 3A para eliminar el agua residual contenida en la tinta. Entonces se transfirieron 17,5 g de la tinta seca al recipiente de 70 ml de un molino de rodillos lleno de 50 g de perlas de vidrio de 3 mm y se añadieron 0,875 g de 1-MCP/c/α-CD a la tinta curable por UV. Se selló el recipiente y se hizo girar en un molino de rodillos a 140 rpm durante cuatro horas. Tras cuatro horas en los rodillos para dispersar el 1-MCP/c/α-CD, se añadieron 4,375 g más de tinta curable por UV seca preparando una tinta que contenía 1-MCP/c/α-CD al 4% en peso. A continuación, se decantó la tinta de 15 las perlas de vidrio.

Se usó un rodillo de tinta de caucho para recubrir un recubrimiento de tinta curable por UV discontinua, delgada (nominalmente de 3 µm), pero uniforme sobre un corte de 10 cm x 20 cm de película de PET (120 micrómetros de espesor, obtenida en 3M Company de St. Paul, MN) de la manera descrita en el Ejemplo 2. Se pasaron a mano 20 rectángulos recubiertos de tinta curable por UV aproximadamente 10 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de presión media que funcionaba a 79 vatios por cm durante 1,5 segundos de exposición a la lámpara. Se dejó asentar la muestra curada en una mesa de laboratorio durante toda una noche con la tinta boca abajo.

Se usó un cortador de papel para cortar dos muestras, de 20 cm<sup>2</sup> y 81 cm<sup>2</sup>, de la lámina de película de PET recubierta de tinta curada. Se colocó cada muestra en frascos de suero de 250 ml. Se sellaron los frascos con un 25 septo de silicona de cara de TEFLON®. Luego, se inyectaron 200 µl de agua desionizada a cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directo con la película de PET recubierta de tinta. Después de la inyección de agua en el frasco, se midió el 1-MCP en el espacio vacío usando la técnica analítica empleada en el Ejemplo 3. Los resultados del ensayo se presentan en la Tabla 8; los resultados demuestran la liberación de 1-MCP de la tinta curable por UV. Los resultados demuestran además que el 1-MCP se libera 30 lentamente, aumentando la concentración en el espacio vacío del frasco a medida que pasa el tiempo.

Tabla 8. Concentración de 1-MCP en espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 9.

Horas	20 cm <sup>2</sup> 1-MCP ppm (v/v)	81 cm <sup>2</sup> 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

Horas	20 cm <sup>2</sup> 1-MCP ppm (v/v)	81 cm <sup>2</sup> 1-MCP ppm (v/v)
27	0,09	--
48	--	0,60
170	0,76	--

Ejemplo 10

5 Se volvió a cargar la tinta que contenía 1-MCP/c/α-CD al 4% en peso del Ejemplo 9 en el cartucho previamente vaciado. Después de rellenar el cartucho, se instaló en una impresora de inyección de tinta HP 1600C (adquirida en Hewlett-Packard Company de Palo Alto, CA), y se ejecutó la función de calibración o limpieza del cabezal. Se usó un patrón de sombreado transversal negro, de densidad media, obtenido con el programa informático Microsoft Excel 2003 (adquirido en Microsoft Corporation de Redman, WA) para dar formato a toda la página imprimible. Se imprimió la imagen del patrón de EXCEL en película de transparencia CG3460, 3M, (película de poliéster de 120 micrómetros de espesor para impresoras de inyección de tinta HP, adquirida en 3M Company de St. Paul, MN) usando la tinta sometida al molino, seca, que contenía 1-MCP/c/α-CD al 4% en peso del Ejemplo 9. Inmediatamente después de la impresión, se cubrió el lado impreso de la película de transparencia con una película de polietileno de 25 μm y luego se pasó con la mano aproximadamente 10 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de presión media que funcionaba a 79 vatios por cm durante 3 segundos de exposición a la lámpara, con el lado del polietileno frente a la lámpara. La metodología simula un envase flexible de múltiples capas, donde se imprimió la superficie interna de una capa transparente, externa, del material flexible de múltiples capas (lo que se denomina impresión inversa). A continuación, se laminó la superficie impresa en otras capas. La propia capa exterior sirve para proteger a la tinta del mal uso.

20 La siguiente técnica se diseñó para medir la permeabilidad de 1-MCP, que se liberó desde la película de transparencia 3M impresa con la tinta de inyección inversa, a través de la película de PE como la "capa interna" de un envase de productos de múltiples capas. En un envase de productos de múltiples capas, dado que la humedad se eleva en el interior del envase por la respiración de los productos agrícolas frescos, el vapor de agua alcanza una concentración que permite su difusión hacia el exterior del envase. En este ejemplo, el agua también se difunde a través de la capa de tinta que contiene 1-MCP/c/α-CD. La tinta impresa inversamente en la película de PET libera 1-MCP que se difunde a través de la película de PE en el interior del envase (espacio vacío) bajo un gradiente de concentración baja de 1-MCP dentro del espacio vacío del frasco y de concentración alta de 1-MCP dentro de la estructura de múltiples capas.

30 Usando un cortador de papel, se cortó un rectángulo de 5,5 cm x 16 cm (88 cm<sup>2</sup>) de la estructura de múltiples capas de la tinta curada, impresa, en la lámina de PET recubierta con PE. Se colocó el rectángulo en un frasco de suero de 250 ml. Se selló el frasco con un septo de silicona de cara de TEFLON<sup>®</sup>. Luego, se inyectaron 100 μl de agua desionizada a cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directo con la muestra de ensayo. Se analizó el espacio vacío del frasco a las 0,17, 0,5, 1, 2, 4, y 24 horas de la inyección de agua usando la técnica empleada en el Ejemplo 3. Los resultados de la Tabla 8 ilustran la concentración de 1-MCP en el espacio vacío en función del tiempo para la película "de múltiples capas".

40 Se imprimió un segundo trozo de película de transparencia de PET como en el Ejemplo 9, excepto que la película de transparencia no se recubrió de la película de PE; la tinta ImTech UVBLK Serie 912 se curó en la superficie de la película de PET usando una lámpara de arco de mercurio de presión media que funciona a 79 vatios por cm de la misma manera que para el Ejemplo 9. Luego, usando un cortador de papel, se cortó un rectángulo de 1,2 cm x 16 cm (19 cm<sup>2</sup>) de la lámina. Se colocó el rectángulo en un frasco de suero de 250 ml. Se selló el frasco con un septo de silicona de cara de TEFLON<sup>®</sup>. Luego, se inyectaron 100 μl de agua desionizada a cada frasco. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directo con la muestra de ensayo. Se analizó el espacio vacío del frasco a las 0,17, 0,5, 1, 2, 4, y 24 horas de la inyección de agua usando la técnica empleada en el Ejemplo 3. La concentración de 1-MCP en el espacio vacío en función del tiempo también se presenta en la Tabla 9 para la película "de una sola capa".

50 Tabla 9. Concentración de 1-MCP en el espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 10.

Horas	88 cm <sup>2</sup> Múltiples capas 1-MCP ppm (v/v)	19 cm <sup>2</sup> Una sola capa 1-MCP ppm (v/v)
0,17	0,25	0,50
0,5	0,46	0,52

Horas	88 cm <sup>2</sup> Múltiples capas 1-MCP ppm (v/v)	19 cm <sup>2</sup> Una sola capa 1-MCP ppm (v/v)
1	1,1	0,50
2	1,5	0,51
4	3,2	0,52
24	8,3	0,49

## Ejemplo 11

5 El cartón recubierto por extrusión de polietileno es uno de los materiales de envasado de productos frescos más comúnmente usado. Por lo general, el cartón es reciclable y tiene una capa delgada (generalmente de 30 µm o inferior) de polietileno en un lado o en ambos lados. La superficie recubierta por extrusión se puede recubrir o imprimir con un recubrimiento curable por radiación UV que contenga 1-MCP.

10 Se cargó un frasco de 20 ml con 9,6 g de formulación de recubrimiento curable por UV (VP 10169/60 MF-2NE, adquirido en Verga GmbH de Aschau am Inn, Alemania). A continuación, se añadieron 0,4 g de 1-MCP/c/α-CD (1-MCP al 4,7%, adquirido en AgroFresh de School House, PA) al frasco. Se tapó bien el frasco a rosca y se mezclaron los componentes agitando el frasco con la mano hasta que el contenido pareció dispersarse uniformemente, proporcionando una mezcla curable por radiación UV.

15 Se preparó un cartón recubierto de polietileno mediante laminado térmico de una película de polietileno de 30 µm de espesor a un corte de 20 cm x 20 cm de cartón de sulfato blanqueado sólido (SBS) de 600 µm de espesor (adquirido en Graphic Packaging Internacional de \_) usando una prensa de vacío caliente. Se usó un rodillo de tinta de caucho para suministrar un recubrimiento delgado (nominalmente de 0,3 µm) de la mezcla curable por radiación UV al cartón recubierto de polietileno preparado en el laboratorio, usando la técnica del Ejemplo 2. Se usó un cortador de papel para cortar un rectángulo de 20 cm x 10 cm de la parte recubierta del cartón. Se pasó el rectángulo recubierto con la mano aproximadamente 10 cm por debajo de una lámpara de arco de mercurio de presión media que funcionaba a 79 vatios por cm. Después de 1,5 segundos de exposición a la lámpara, se retiró la muestra. Se dejó asentar la muestra curada en una mesa de laboratorio durante la noche, con el recubrimiento boca abajo.

25 Tras el curado, se hicieron cortes de 5 cm x 5 cm de los rectángulos de 20 cm x 10 cm. Se colocó cada corte en un frasco de 250 ml (recipiente tall clear WM SEPTA-JAR™, Fisher Scientific P/N 05-719-452; adquirido en Fisher Scientific de Waltham, MA) dotado de un septo de cara de TEFLON™ (Fisher Scientific P/N 14-965-84). Se inyectaron en cada frasco 200 µl de agua desionizada. Se tuvo cuidado de que el agua en estado líquido no entrara en contacto directo con el cuadrado recubierto. Se analizó el 1-MCP del espacio vacío del recipiente en cinco  
30 períodos de tiempo (0,17, 0,5, 1, 2, 4 y 7 horas) después de la inyección de agua, usando la técnica analítica empleada en el Ejemplo 3. En la Tabla 10, se presentan la concentración media de 1-MCP en el espacio vacío y la desviación estándar. Los resultados ilustran que se liberaron mayores cantidades de 1-MCP en el espacio vacío del sustrato recubierto por radiación UV a medida que va pasando el tiempo.

35 Tabla 10. Concentración de 1-MCP en el espacio vacío de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 11.

Horas	1-MCP ppm (v/v)	Desviación estándar
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

## Realizaciones representativas

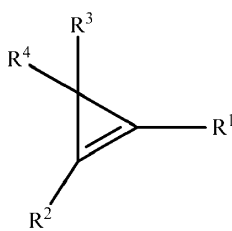
40 A continuación, se mencionan ciertas realizaciones representativas de la invención. La invención no se limita a dichas realizaciones, y otras realizaciones descritas anteriormente también son realizaciones de la invención, o son

realizaciones de la invención cuando se combinan con cualquier combinación de las realizaciones descritas a continuación.

Realización 1

5 La realización 1 es adecuadamente una realización de la invención, bien sola o combinada además con cualquier limitación o elemento adicional descrito bien anteriormente o en la siguiente lista. La realización 1 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la lista siguiente. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que pretenden combinarse de cualquier manera con la realización 1 como aspectos adicionales de la invención, incluyendo la combinación con una cualquiera u otras más limitaciones o elementos descritos anteriormente.

15 La realización 1 de la invención es una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables por radiación y un complejo de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión de ciclodextrina un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura:



20 en la que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C<sub>1-16</sub>, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C<sub>1-16</sub> con la condición de que al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> sea metilo.

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero sin limitación, los siguientes:

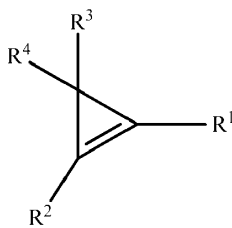
- 25 a. el uno o más monómeros polimerizables por radiación comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster de acrilato, un éster de metacrilato, una acrilamida, un diacrilato, un triacrilato, un tetraacrilato o una mezcla de los mismos;
- b. el éster de acrilato o de metacrilato es un éster de un alcohol que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono, y es un éster lineal, ramificado o cíclico;
- 30 c. la composición comprende además un fotoiniciador;
- d. la composición comprende además uno o más prepolímeros;
- e. la ciclodextrina comprende un derivado de ciclodextrina;
- f. el complejo de inclusión de ciclodextrina contiene aproximadamente de 0,1 a 0,99 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina;
- 35 g. el inhibidor olefínico comprende 1-metilciclopropeno;
- h. la ciclodextrina comprende α-ciclodextrina;
- i. el complejo de inclusión de ciclodextrina contiene aproximadamente de 0,80 a 0,99 moles de 1-metilciclopropeno por mol de α-ciclodextrina;
- 40 j. la composición comprende entre el 0,01% en peso y el 10% en peso del complejo de inclusión de ciclodextrina basándose en el peso de la composición;
- k. la composición es recubrible;
- l. la composición es imprimible;
- m. la composición es una tinta;
- n. la composición es una tinta curable por radiación UV;
- 45 o. la composición comprende además uno o más colorantes;
- p. la composición comprende además uno o más promotores de la adherencia, agentes antiincrustantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores oxidativos, captadores de agua, adyuvantes, plastificantes o una combinación de dos o más de los mismos;
- q. la composición comprende además uno o más desecantes;
- 50 r. la composición comprende además uno o más desecantes que comprenden gel de sílice, tamices moleculares o una combinación de los mismos.

Realización 2

55 La realización 2 es adecuadamente una realización de la invención, bien sola o combinada además con cualquier limitación o elemento adicional descrito bien anteriormente o en la siguiente lista. La realización 2 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la lista siguiente. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que pretenden combinarse de cualquier manera

con la realización 1 como aspectos adicionales de la invención, incluyendo la combinación con una cualquiera u otras más limitaciones o elementos descritos anteriormente.

La realización 2 de la invención es un material de envasado tratado que comprende un material de envasado y una composición de ciclodextrina curada dispuesta en al menos una parte de una superficie del material de envasado, comprendiendo la composición de ciclodextrina curada un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables por radiación y una complejo de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión de ciclodextrina ciclodextrina y un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura:



en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$ , y  $R^3$  y  $R^4$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$  con la condición de que al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  sea metilo.

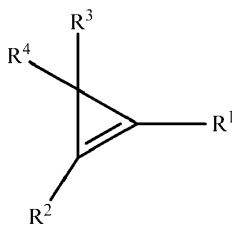
La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero sin limitación, los siguientes:

- a. el material de envasado tratado comprende una película, una lámina, una hoja de papel de aluminio, una bolsa, un bandeja, un plato, una taza, una tapa, una etiqueta, cartón, una caja de cartón o un prospecto tratado;
- b. el material de envasado comprende una poliolefina o un poliéster;
- c. la superficie comprende una superficie tratada con plasma;
- d. el material de envasado tratado comprende además una imprimación dispuesta entre el material de envasado y la composición de ciclodextrina curada;
- e. la composición de ciclodextrina curada es permeable al agua y al inhibidor olefínico;
- f. la composición de ciclodextrina curada tiene permeabilidad diferencial al agua y al inhibidor olefínico;
- g. el material de envasado tratado comprende una película, una lámina, un prospecto tratado o una etiqueta, y comprende además un revestimiento dispuesto encima de la composición de ciclodextrina curada;
- h. el revestimiento es transparente a la luz ultravioleta;
- i. el revestimiento es una hoja de papel de aluminio;
- j. el revestimiento comprende además uno o más desecantes;
- k. el revestimiento se puede retirar preferentemente de la zona de contacto del revestimiento y la composición de ciclodextrina curada;
- l. el revestimiento es impermeable al agua;
- m. el material de envasado es impermeable al agua;
- n. el material de envasado es impermeable al inhibidor olefínico;
- o. el material de envasado es permeable al agua, permeable al inhibidor olefínico o permeable tanto al agua como al inhibidor olefínico;
- p. el material de envasado es una membrana selectivamente permeable;
- q. la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo sensible a la presión;
- r. la composición de ciclodextrina curada está presente como un recubrimiento sobre el material de envasado;
- s. el recubrimiento es de aproximadamente 0,01 micrómetros a 1 milímetro de espesor;
- t. el recubrimiento comprende signos impresos;
- u. la composición de ciclodextrina curada está unida al material de envasado;
- v. el material de envasado comprende un laminado tratado;
- w. el material de envasado comprende un laminado tratado que es permeable al inhibidor olefínico por un primer lado del mismo y es impermeable al inhibidor olefínico por un segundo lado del mismo;
- x. el material de envasado comprende un laminado tratado que es permeable al agua por al menos un primer lado del mismo;
- y. el material de envasado tratado está tensado.

### Realización 3

La realización 3 es adecuadamente una realización de la invención, bien sola o combinada además con cualquier limitación o elemento adicional descrito bien anteriormente o en la siguiente lista. La realización 3 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la lista siguiente. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que pretenden combinarse de cualquier manera con la realización 3 como aspectos adicionales de la invención, incluyendo la combinación con una cualquiera u otras más limitaciones o elementos descritos anteriormente.

La realización 3 de la invención es un recipiente que comprende un material de envasado tratado, comprendiendo el recipiente un volumen cerrado, comprendiendo el material de envasado tratado una composición de ciclodextrina curada dispuesta en al menos una parte de una superficie de un material de envasado, comprendiendo la composición de ciclodextrina curada un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables por radiación y una complejo de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión de ciclodextrina un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura:



en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$ , y  $R^3$  y  $R^4$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$  con la condición de que al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  sea metilo.

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero sin limitación, los siguientes:

- a. el recipiente es una bolsa, una bandeja, un plato, una taza o una caja de cartón;
- b. la composición de ciclodextrina curada está presente como un recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie interior del recipiente;
- c. la composición de ciclodextrina curada está presente como un recubrimiento sobre al menos una parte de una superficie exterior del recipiente;
- d. la composición de ciclodextrina curada está presente como un recubrimiento sobre un prospecto;
- e. el recipiente es un recipiente laminado tratado;
- f. el recipiente es un recipiente laminado tratado en el que la estructura laminada es permeable al inhibidor olefínico por un primer lado de la misma y es impermeable al inhibidor olefínico por un segundo lado de la misma;
- g. el recipiente es un recipiente laminado tratado en el que la estructura laminada es permeable al agua por al menos un primer lado de la misma;
- h. el recipiente comprende además un desecante;
- i. el recipiente comprende además un artículo de producto;
- j. el volumen cerrado comprende entre el 50% de humedad relativa y el 100% de humedad relativa a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C;
- k. el volumen cerrado comprende el 100% de humedad relativa a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C, y comprende además agua líquida;
- l. el recipiente comprende un envase de atmósfera modificada;
- m. el recipiente comprende un envase de atmósfera controlada;
- n. el recipiente comprende una membrana selectivamente permeable;
- o. el inhibidor olefínico está presente en el volumen cerrado a una concentración de aproximadamente 2,5 partes por billón a 10 partes por millón;
- p. el inhibidor olefínico está presente en el volumen cerrado a una concentración de aproximadamente 25 partes por billón a 1 parte por millón.

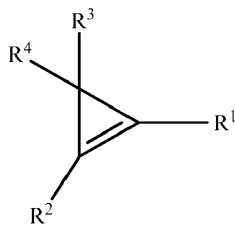
#### Realización 4

La realización 4 es adecuadamente una realización de la invención, bien sola o combinada además con cualquier limitación o elemento adicional descrito bien anteriormente o en la siguiente lista. La realización 4 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la lista siguiente. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que pretenden combinarse de cualquier manera con la realización 4 como aspectos adicionales de la invención, incluyendo la combinación con una cualquiera u otras más limitaciones o elementos descritos anteriormente.

La realización 4 de la invención es un método de fabricación de un material de envasado tratado, comprendiendo el método:

Formar una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables por radiación y de aproximadamente el 0,05% en peso al 10% en peso de un complejo de inclusión de ciclodextrina basándose en el peso de la composición de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión de ciclodextrina

ciclodextrina y un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura:



5 en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$ , y  $R^3$  y  $R^4$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$  con la condición de que al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  sea metilo;

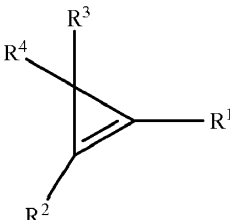
10 disponer la composición de ciclodextrina sobre al menos una parte de una superficie de un material de envasado en un espesor de aproximadamente 0,01 micrómetros a 1 milímetro para formar un recubrimiento; y exponer el recubrimiento a una fuente de radiación para formar una composición de ciclodextrina curada.

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero sin limitación, los siguientes:

- a. la composición de ciclodextrina comprende además de aproximadamente el 0,1% en peso al 5% en peso de uno o más fotoiniciadores basándose en el peso de la composición, realizándose la irradiación con radiación UV;
- 15 b. la composición de ciclodextrina comprende además de aproximadamente el 0,1% en peso al 5% en peso de uno o más fotoiniciadores basándose en el peso de la composición; y comprende además la exposición adicional de la composición de ciclodextrina a una fuente de radiación antes del recubrimiento, siendo la fuente de radiación ultravioleta;
- 20 c. se añaden uno o más monómeros adicionales, un fotoiniciador adicional o una combinación de los mismos a la composición de ciclodextrina tras la exposición adicional y antes de la colocación;
- d. la fuente de radiación es la radiación de haz de electrones;
- e. la fuente de radiación es la radiación ultravioleta;
- f. el recubrimiento se dispone sobre la totalidad de una superficie principal del material de envasado;
- 25 g. el recubrimiento se dispone sobre una parte de una superficie principal del material de envasado;
- h. la colocación se realiza mediante la impresión;
- i. la impresión es la impresión en huecograbado, impresión flexográfica o impresión de inyección de tinta;
- j. la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo sensible a la presión;
- k. un forro está dispuesta sobre la composición de ciclodextrina;
- 30 l. el revestimiento se dispone antes de la irradiación;
- m. el revestimiento se dispone después de la irradiación;
- n. el revestimiento comprende un desecante;
- o. el material de envasado tratado es un recipiente tratado;
- p. el método comprende además la formación de un recipiente tratado a partir del material de envasado tratado;
- 35 q. el método comprende además la formación de un prospecto tratado a partir del material de envasado tratado;
- r. el método comprende además la formación de una etiqueta tratada a partir del material de envasado tratado;
- s. el método comprende además la formación de un laminado tratado;
- t. el método comprende además la formación de un recipiente laminado tratado;
- 40 u. el método comprende además la disposición de la composición de ciclodextrina curada dentro de un recipiente que tiene un volumen cerrado, en el que la composición de ciclodextrina curada entra en contacto con el volumen cerrado;
- v. el método comprende además la disposición de la composición de ciclodextrina curada en el exterior de un recipiente que tiene un volumen cerrado, en el que la composición de ciclodextrina curada no entra en contacto directo con el volumen cerrado;
- 45 w. el método comprende además encerrar un artículo de producto dentro del recipiente.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables por radiación y un complejo de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión de ciclodextrina un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



- 10 en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$ , y  $R^3$  y  $R^4$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$  con la condición de que al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  sea metilo.

- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más monómeros polimerizables por radiación comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster de acrilato, un éster de metacrilato, una acrilamida, un diacrilato, un triacrilato, un tetraacrilato o una mezcla de los mismos.

3. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la composición comprende además un fotoiniciador, uno o más prepolímeros o ambos componentes.

- 20 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el inhibidor olefínico comprende 1-metilciclopropeno, y el compuesto de ciclodextrina comprende  $\alpha$ -ciclodextrina.

25 5. Una composición de ciclodextrina curada, composición de ciclodextrina curada que comprende un polímero derivado de la composición de ciclodextrina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un material de envasado tratado que comprende un material de envasado y la composición de ciclodextrina curada de la reivindicación 5 dispuesta sobre al menos una parte de una superficie del material de envasado.

30 7. El material de envasado tratado de la reivindicación 6, en el que material de envasado tratado que comprende una película, una lámina, una etiqueta, un recipiente, una fibra, un producto textil, un laminado o un prospecto tratado.

35 8. El material de envasado de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el material de envasado que comprende una o más capas que comprenden papel, cartón, papel recubierto, cartón recubierto, aglomerado, producto textil no tejido, producto textil tejido, material compuesto de madera/termoplástico, un haluro de polivinilo o copolímero del mismo, un haluro de polivinilideno o copolímero del mismo, una poliolefina, un poliéster, ácido poliláctico, poliestireno o un copolímero del mismo, alcohol polivinílico o un copolímero del mismo, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, o una mezcla, versión reticulada o material compuesto de estos.

40 9. El material de envasado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que material de envasado que incluye un recubrimiento superficial para volver el material de envasado impermeable a uno o más de entre inhibidor olefínico, vapor de agua,  $O_2$  o  $CO_2$ .

45 10. El material de envasado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo sensible a la presión, signos impresos o signos en relieve.

11. Un recipiente que comprende el material de envasado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10.

12. El recipiente de la reivindicación 11 que comprende además un artículo de un producto.

50 13. El recipiente de cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el recipiente es una bolsa, una bandeja, una taza, un plato o una caja de cartón.

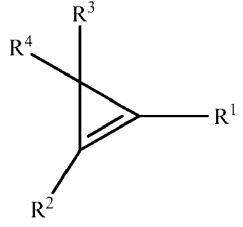
55 14. El recipiente de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el recipiente que comprende una película transpirable, una película con orificios, una película porosa o una película perforada.

15. Un método de fabricación de un material de envasado tratado, comprendiendo el método



a. formar una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables por radiación y de aproximadamente el 0,05% en peso al 10% en peso de un complejo de inclusión de ciclodextrina basándose en el peso de la composición de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión de ciclodextrina ciclodextrina y un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura:

5



en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$ , y  $R^3$  y  $R^4$  son, de manera independiente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-16}$  con la condición de que al menos uno de  $R^1$  o  $R^2$  sea metilo;

10

b. disponer la composición de ciclodextrina sobre al menos una parte de una superficie de un material de envasado en un espesor de aproximadamente 0,01 micrómetros a 1 milímetro para formar un recubrimiento; y  
c. exponer el recubrimiento a una fuente de radiación para formar una composición de ciclodextrina curada.

15

16. El método de la reivindicación 15, en el que la composición de ciclodextrina comprende además de aproximadamente el 0,1% en peso al 5% en peso de uno o más fotoiniciadores basándose en el peso de la composición, en el que la fuente de radiación es radiación ultravioleta.

20

17. Uso de la composición de ciclodextrina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para fabricar un material de envasado tratado.

FIG. 1

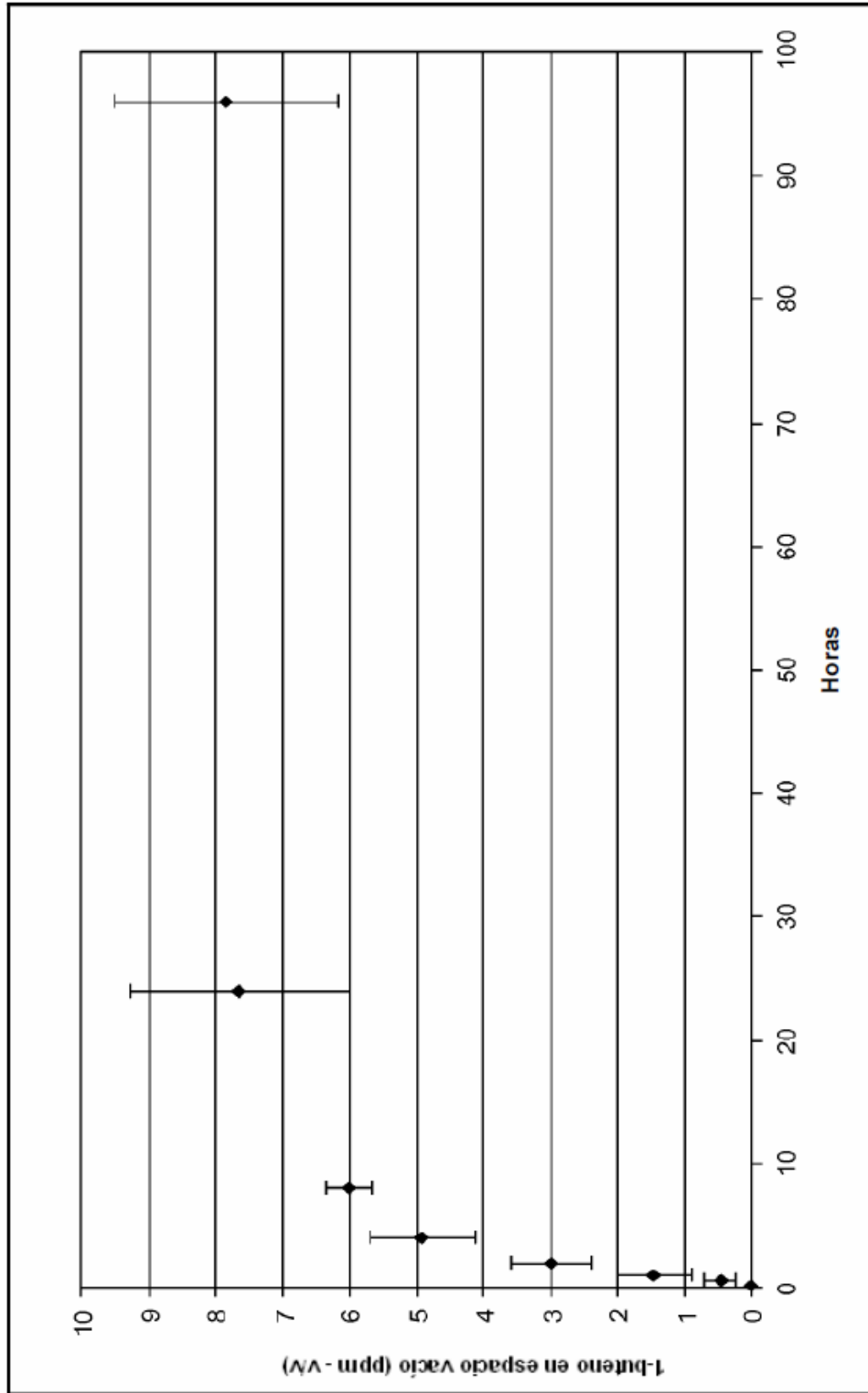


FIG. 2

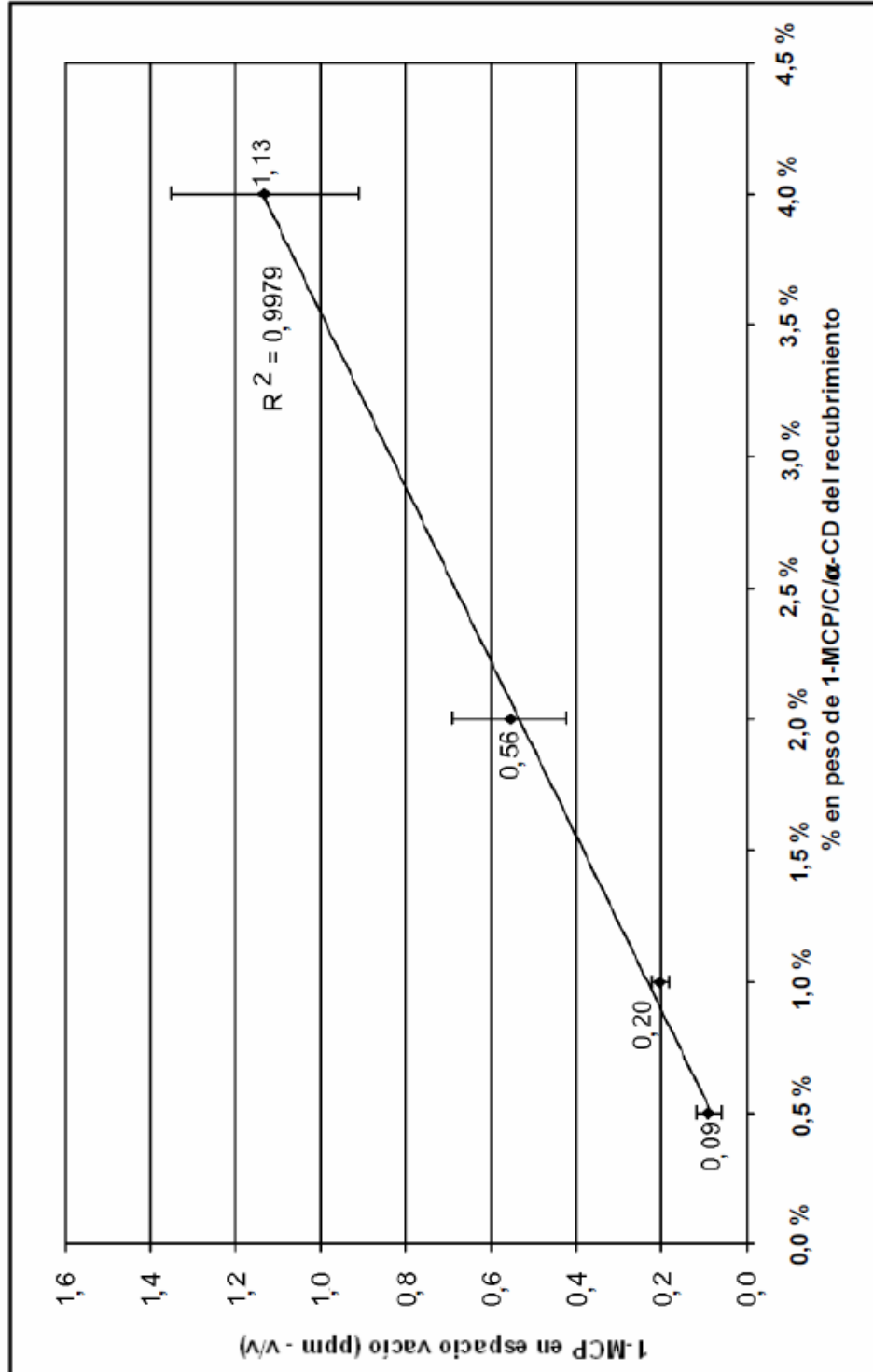


FIG. 3

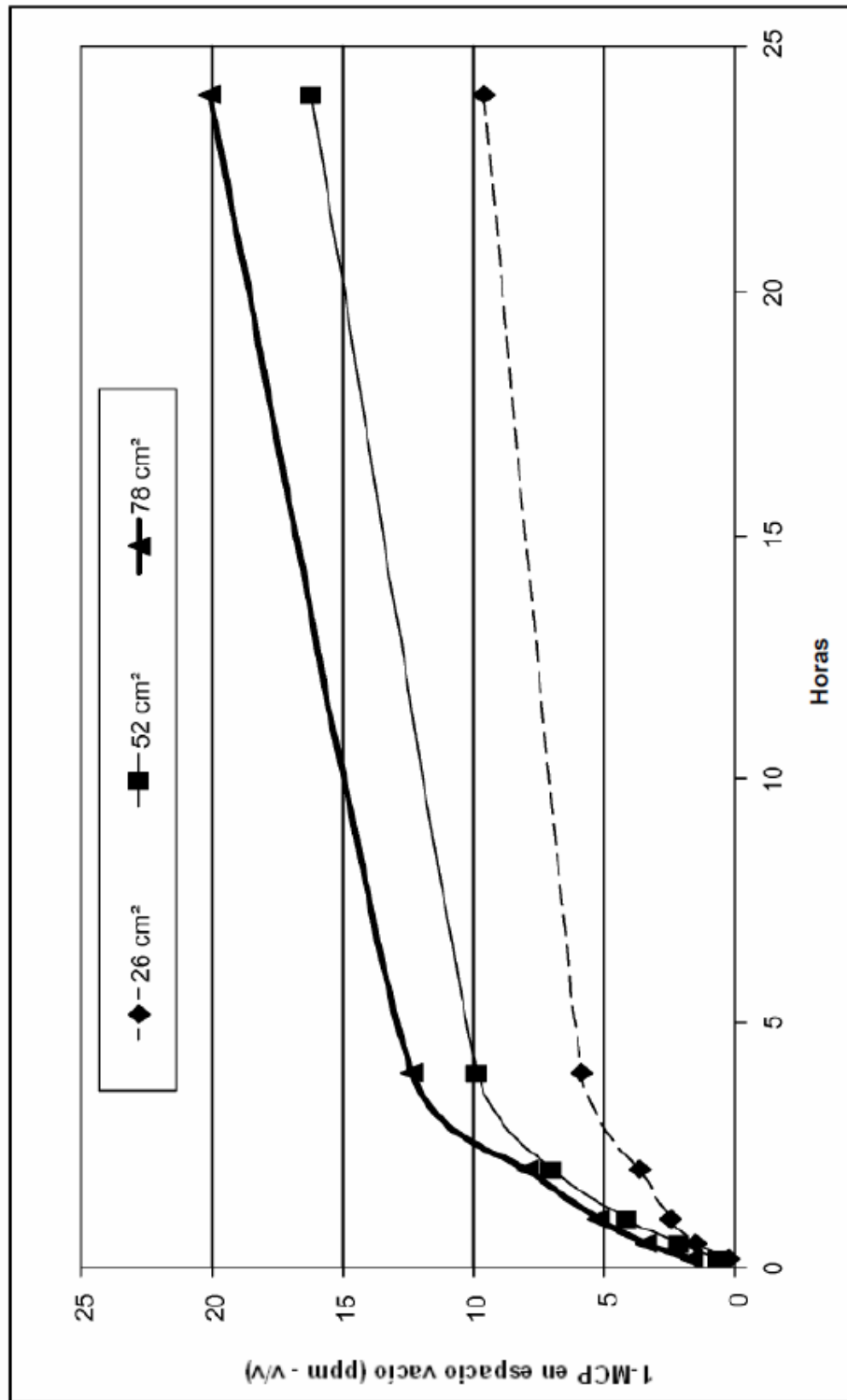


FIG. 4

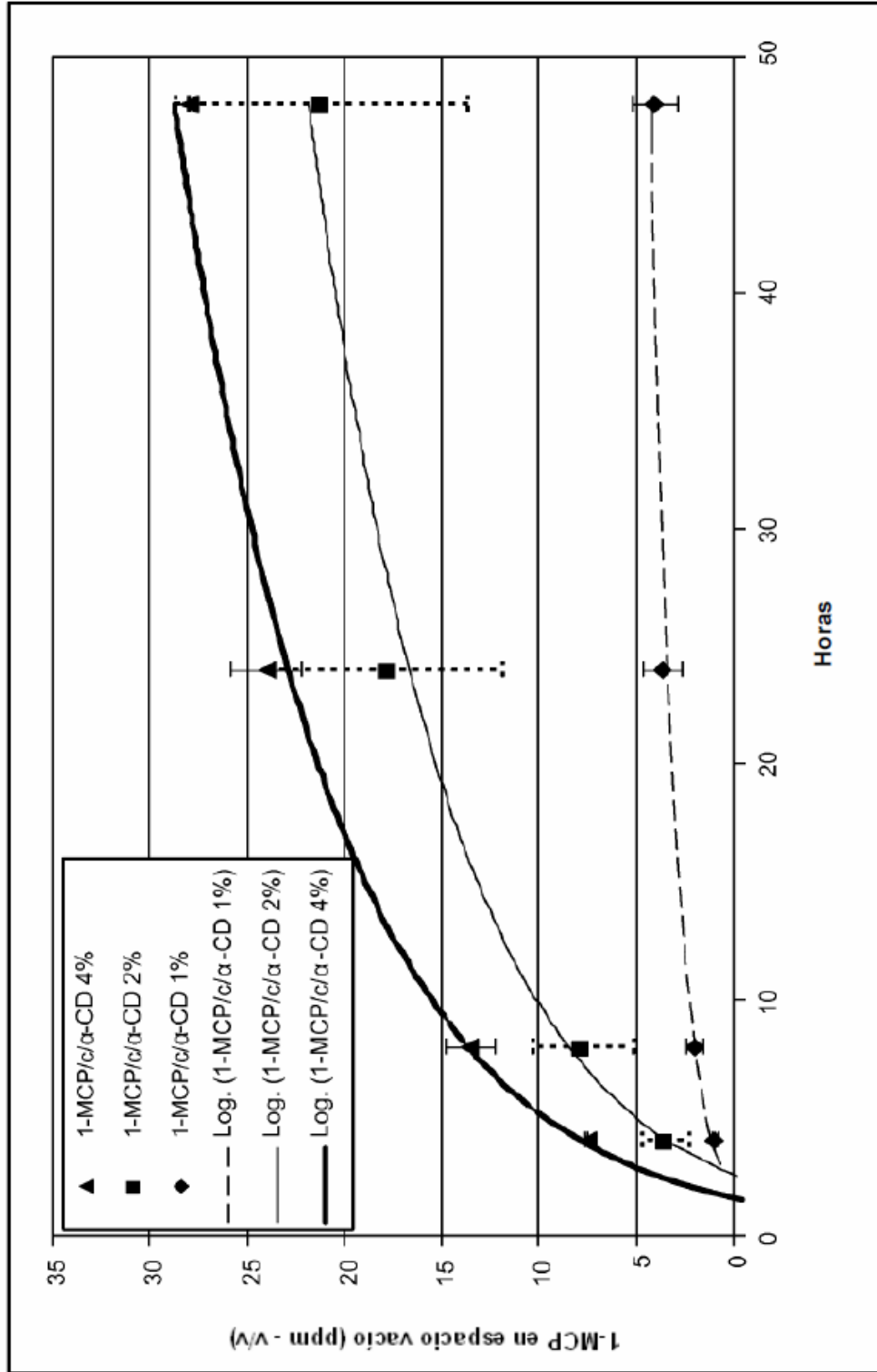


FIG. 5

