

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 397**

51 Int. Cl.:

A23B 7/154 (2006.01)

B65D 81/24 (2006.01)

A01N 3/00 (2006.01)

A01N 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010 PCT/US2010/060067**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11081877**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10795543 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2512232**

54 Título: **Liberación de inhibidor de maduración o envejecimiento de un polímero, fibra, película, lámina o envase**

30 Prioridad:

14.12.2009 US 286177 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WOOD, WILLARD E.;
BEAVERSON, NEIL J. y
KUDUK, WILLIAM J.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 623 397 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

Liberación de inhibidor de maduración o envejecimiento de un polímero, fibra, película, lámina o envase

Campo de la invención

5 La divulgación se refiere a métodos para extender la vida útil de productos o materiales de productos. La invención también se refiere al uso de materiales de envases que tienen la capacidad de reducir la maduración de productos, extendiendo la vida útil del producto y evitando que se eche a perder usando un antagonista o inhibidor olefínico de los sitios del receptor de etileno en proteínas reguladoras del crecimiento y la maduración. La divulgación se refiere a composiciones de polímero termoplástico, típicamente polímeros de vinilo o composiciones de poliolefina que pueden liberar el antagonista o inhibidor. Estas composiciones o materiales de polímero pueden usarse como fibra, 10 tela tejida y no tejida, película, redes de polímero de varios grosores, láminas rígidas o semirrígidas, gránulos, como un recubrimiento o recubrimiento de barrera o en otras formas de polímeros útiles para obtener materiales de envase, envases, insertos de envases y otras tecnologías de envasado.

Antecedentes

15 La vida útil de los productos o materiales de productos, incluyendo plantas enteras, partes de plantas de las mismas, incluyendo frutas, vegetales, tubérculos, bulbos, flores cortadas y otras plantas que respiran o materiales vegetales activos, se determina típicamente, al menos en parte, por la cantidad de una hormona de etileno generada por el material vegetal que respira. El etileno es una hormona de envejecimiento o maduración de plantas conocida. En cualquier concentración sustancial de etileno en y alrededor del material vegetal, la maduración de la planta se inicia, se mantiene o se acelera, dependiendo de la concentración. Ver Burg et al., Plant Physiol. (1967) 42 144-152 y 20 generalmente Fritz et al. Patente de Estados Unidos No. 3.879.188. Se han realizado muchos intentos para eliminar el etileno de la atmósfera ambiente del envase que rodea el producto o para eliminar el etileno del entorno de almacenamiento en un intento por aumentar la vida útil. Se entiende que la concentración de etileno reducida se logra a través de una disminución del estímulo de un receptor de etileno específico en plantas. Muchos compuestos que no son etileno interactúan con este receptor: algunos imitan la acción del etileno; otros impiden la unión del 25 etileno y de ese modo contrarrestan su acción.

Muchos compuestos que actúan como un antagonista o inhibidor bloquean la acción del etileno uniéndose al sitio de unión de etileno. Estos compuestos pueden usarse para contrarrestar la acción del etileno. Desafortunadamente, con frecuencia se difunden del sitio de unión en un período de varias horas, conduciendo a una reducción en la inhibición. Ver E. Sisler y C. Wood, Plant Growth Reg. 7, 181-191 (1988). Por lo tanto, un problema con dichos 30 compuestos es que la exposición debe ser continua si se desea que el efecto dure más de unas pocas horas. Se ha mostrado que el ciclopentadieno es un agente de bloqueo efectivo para la unión de etileno. Ver E. Sisler et al., Plant Growth Reg. 9, 157-164 (1990). Los métodos para combatir la respuesta de etileno en plantas con diazociclopentadieno y derivados del mismo se divulgan en la Patente de Estados Unidos No. 5.100.462 de Sisler et al. La Patente de Estados Unidos No. 5.518.988 de Sisler et al. describe el uso de ciclopropanos que tienen un 35 grupo alquilo C₁₋₄ para bloquear la acción de etileno.

Un antagonista o inhibidor olefínico preferido de sitios del receptor o generación de etileno en el producto es 1-metilciclopropeno; también se han probado derivados y análogos del mismo como un antagonista o inhibidor para la generación de etileno de plantas o material de productos que respiran. Se ha mostrado que 1-metil-ciclopropeno (1-MCP), 1-buteno y otras olefinas tienen al menos algo de actividad mensurable para inhibir la generación de etileno y, 40 por lo tanto, extender la vida útil. Encontramos que 1-butano es un buen modelo para la actividad de 1-MCP. Se han realizado varias propuestas para el método para producir y liberar 1-MCP para inhibir la liberación de etileno y, como resultado, ralentizar la maduración y mantener la calidad de los materiales vegetales. Actualmente, el 1-MCP se dispensa directamente de un recipiente de presión o mediante la liberación de 1-MCP a partir de un sachet que contiene 1-MCP en complejo. En estas tecnologías, el 1-MCP se libera de una fuente puntual que provoca una 45 concentración en gradiente dentro de la cámara de almacenamiento, resultando así en una variación en la inhibición de la maduración en donde algunos productos tienen un mayor tiempo de vida, mientras que otros productos expuestos a una menor concentración de 1-MCP tienden a tener menor inhibición de etileno y una vida útil reducida.

El documento EP 1 236 397 se refiere a sistemas de suministro para ciclopropanos en los que el ciclopropeno, ya sea libre o encapsulado dentro de un agente de encapsulación molecular, se incorpora en el material de envasado 50 del producto. Además, en la presente se divulga un método para inhibir la respuesta de etileno en una planta que comprende la etapa de encerrar una planta en un envase, y un artículo de fabricación.

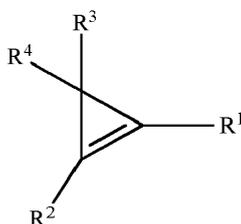
A pesar de estos esfuerzos, aún existe una gran necesidad en la técnica por alcanzar una mejor prevención de la maduración y degradación de la planta.

Breve compendio de la invención

55 La invención se refiere a una composición de acuerdo con la reivindicación 1, una fibra de acuerdo con la reivindicación 5, un envase de acuerdo con la reivindicación 7, un componente de envasado de acuerdo con la reivindicación 8, un laminado de acuerdo con la reivindicación 9, una red de polímero de acuerdo con la

reivindicación 10, un método para formar una composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 11, así como el uso de acuerdo con la reivindicación 15. Más concretamente, la invención se refiere a material termoplástico que contiene una composición de ciclodextrina compatible de tal modo que la composición de ciclodextrina contiene una cantidad efectiva y una cantidad de liberación controlada de un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos. El material termoplástico está hecho con un grupo pendiente de ciclodextrina o una ciclodextrina en la estructura principal del polímero. El material termoplástico puede usarse como un material en la formación de recipientes, envases o componentes de envases o insertos de productos que pueden generar una cantidad inhibidora de etileno uniforme del inhibidor olefínico de tal modo que el producto dentro del recipiente tenga una calidad consistente y una mayor vida útil. Las composiciones de la invención también comprenden una composición de recubrimiento que puede formar una capa en el sustrato. La capa que contiene la ciclodextrina con el compuesto inhibidor en el núcleo central de la ciclodextrina es una fuente efectiva del inhibidor.

La invención contempla una composición termoplástica que comprende una poliolefina modificada, comprendiendo la poliolefina modificada 0,1% a 20% en peso de un resto de ciclodextrina injertado en una poliolefina modificada con anhídrido maleico, en donde las estructuras de poro central del resto de ciclodextrina comprenden 0,0001 a 3% en peso de un inhibidor olefínico de una generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor:



en donde R^1 es hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , R^2 es hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , y R^3 y R^4 son hidrógeno o un alquilo C_{1-16} con la condición de que al menos uno de R^1 o R^2 sea metilo. Este material termoplástico puede formar o recubrir una fibra, película, lámina o envases rígidos o semirrígidos que pueden liberar inhibidor olefínico en un volumen cerrado dentro de una estructura de envase de tal modo que el material del producto tenga una mayor o más útil vida útil. La invención también contempla que el compuesto de ciclodextrina sea un material de polímero que tiene ciclodextrina injertada que contiene el inhibidor olefínico.

La invención también contempla que la composición termoplástica que contiene esta ciclodextrina pueda fabricarse con un método único de tal modo que la ciclodextrina y el material termoplástico se formen bajo condiciones que tienen contenido de agua reducido de tal modo que el polímero absorba cantidades sustanciales del inhibidor olefínico permitiendo que el material de ciclodextrina forme un complejo de inclusión con el inhibidor olefínico. Una vez que un complejo de inclusión se forma con el material de ciclodextrina, el material termoplástico puede formar o recubrir un material de envasado y el material de envasado puede usarse para envasar el material de productos que respiran. El material de producto se envasa dentro del envase termoplástico y se pone en contacto con una cantidad apropiada y activadora de agua de tal modo que la ciclodextrina libere el material olefínico en una concentración suficiente para inhibir la maduración del material de producto. El material inhibidor también se libera del envase exponiendo el envase a un nivel controlado de humedad. La humedad puede controlarse formando el envase a partir de un polímero que contiene el compuesto de ciclodextrina y el compuesto inhibidor. Durante la distribución y almacenamiento cuando la temperatura de almacenamiento del material de producto envasado es baja (por ejemplo, entre aproximadamente 2°C y aproximadamente 14°C), la humedad en el volumen cerrado alrededor del producto será alta (por ejemplo, entre aproximadamente 70% a aproximadamente 100% de humedad relativa) debido a una pérdida de agua normal de la respiración del producto en el volumen del envase cerrado. Por otra parte, los productos gaseosos de respiración (es decir dióxido de carbono y agua) son los reactivos en el proceso de fotosíntesis. El aumento en humedad dentro del volumen cerrado del envase es suficiente para liberar el inhibidor. Alternativamente, la humedad interna del envase puede ajustarse mediante la adición de agua antes de sellar el envase de productos para liberar el inhibidor. La humedad relativa puede controlarse agregando humedad (vaporización de agua, aerosol o vapor) al aire mediante humidificadores durante el envasado.

Además, un material de envasado típico para productos o material de productos puede estar hecho de materiales de envasado convencionales y puede contener el producto con un inserto de envase que comprende un material de la invención que puede liberar el compuesto inhibidor mediante el aumento o adición de un nivel controlado de humedad.

La invención se refiere a un polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene un compuesto de ciclodextrina que tiene un inhibidor olefínico de generación de etileno. El compuesto de ciclodextrina que contiene material inhibidor puede usarse en polímero a granel o como recubrimiento. En la composición de la reivindicación 1, el compuesto de ciclodextrina se injerta en el polímero. Además, en la presente se describe una composición termoplástica que comprende un polímero termoplástico y un derivado del compuesto de ciclodextrina con el inhibidor olefínico de generación de etileno en el poro central de la ciclodextrina. Un aspecto adicional de la invención es una película, una fibra, una lámina, un material de envasado rígido o semirrígido, una tela tejida o no tejida fabricada a partir de una composición de polímero de la invención. Además, se divulga un método para

5 envasar productos con el objetivo de extender su vida útil o reducir el crecimiento o la maduración envasando el material de producto en un envase que comprende al menos alguna porción del envase fabricado a partir de composiciones de polímero de la invención. En dicho método, el envase puede comprender una película o un material de envasado rígido o semirrígido que forma un espacio cerrado que contiene el producto. Alternativamente, el material de envasado puede estar hecho a partir de materiales de polímero convencionales y pueden encerrar el producto que se envasa con un inserto de envase que comprende los materiales de polímero de la invención. Un aspecto adicional de la invención es el método de fabricación de la composición de polímero que contiene la ciclodextrina y el inhibidor olefínico de generación de etileno que implica una introducción cuidadosa y suficientemente anhidra del inhibidor en el poro central de la molécula de ciclodextrina que está contenida en el material de polímero. Un aspecto adicional de la invención es la introducción controlada del inhibidor en el núcleo central de ciclodextrina bajo condiciones de temperatura, humedad y presión controladas. Por último, se divulga un método de liberación controlada del inhibidor olefínico de generación de etileno a partir de composiciones de polímero de la invención usando una liberación modulada de humedad cuidadosa, previamente descrita, del inhibidor de los materiales de polímero. Encontramos que la olefina inhibidora puede liberarse de forma controlada de las composiciones de polímero de la invención manteniendo cuidadosamente una humedad específica dentro del material de envasado de tal modo que el nivel de humedad sea proporcional a la cantidad de inhibidor de etileno liberado por los materiales de polímero en las estructuras de envasado o en el método del envasado.

20 Para el objetivo de esta divulgación, la expresión "composición de ciclodextrina" significa (1) un derivado de ciclodextrina de tal modo que la ciclodextrina tenga al menos un grupo funcional en uno de los grupos hidroxilo del resto de glucosa de ciclodextrina, (2) un compuesto de polímero de tal modo que el material de ciclodextrina se injerte en un grupo funcional del polímero o (3) con ciclodextrina directamente formada en una estructura de polímero de tal modo que la ciclodextrina se forme en la cadena de polímero o material de estructura principal de polímero.

25 La expresión "producto o material del producto" incluye prácticamente cualquier planta entera, parte de planta, tal como una fruta, verdura, flor cortada, semilla, bulbo, esqueje, raíz, hoja, flor u otro material que respira activamente y, como parte de su maduración, genera etileno como una hormona de maduración.

La expresión "inhibidor olefínico de la generación de etileno en productos" pretende significar un compuesto olefínico que contiene al menos una doble unión olefínica, tiene aproximadamente de 3 a 20 átomos de carbono y puede ser alifática o cíclica teniendo al menos una actividad mínima antagonista o inhibitoria de etileno.

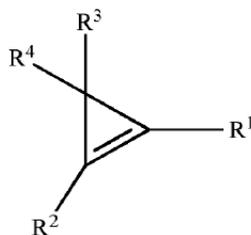
30 La expresión "polímero modificado" como se usa en esta memoria descriptiva significa que un polímero tal como una poliolefina tiene o un grupo de unión unido covalentemente capaz de unir una ciclodextrina a un polímero o una ciclodextrina unida covalentemente directamente al polímero o unida covalentemente al polímero a través de un grupo de unión.

35 La expresión "compatible con poliolefina" o "compatible con polímero" como se usa en la presente significa que un componente, cuando se agrega o se pone en contacto con una composición que contiene poliolefina modificada o polímero modificado como se usa dicha expresión en esta memoria descriptiva, no se elimina de la composición y no perjudica las características físicas correspondientes de la poliolefina resultante, tales como resistencia a la tensión, índice de fusión, color, olor u otras características físicas que la poliolefina o polímero tendrían de otro modo.

40 La expresión "red de polímero" como se usa en la presente significa una estructura plana que incluye un recubrimiento, tejido o no tejido, una película flexible, una película o lámina rígida o semirrígida, un componente de envasado termoformado u otro extrudido, moldeado por inyección u otra película o lámina tal que pueda usarse en la tecnología de envasado.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

45 Encontramos una composición termoplástica que puede usarse como una tela de fibra no tejida o tejida, como una película como un material de envasado o en un recubrimiento para el envasado de productos o materiales de productos con el objetivo de extender la vida útil o ralentizar o detener la maduración. Las composiciones termoplásticas de la invención comprenden típicamente un antagonista o inhibidor olefínico liberable de generación de etileno en el producto. El inhibidor se introduce típicamente en el poro central de una molécula de ciclodextrina. La molécula de ciclodextrina se introduce típicamente en el polímero como un sustituyente injertado. El resto de ciclodextrina constituye aproximadamente 0,1 a 20 por ciento en peso o 0,2 a 10 por ciento en peso de la composición de polímero injertado. En la composición de polímero intertado, aproximadamente 0,0001 a 3 por ciento de los poros centrales disponibles en la molécula de ciclodextrina puede estar ocupado por el material inhibidor olefínico. La composición general de la invención puede contener de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 por ciento en peso del inhibidor olefínico de generación de etileno y productos o material de productos. El inhibidor olefínico mismo comprende:



en donde R^1 es hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , R^2 es hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , y R^3 y R^4 son hidrógeno o un alquilo C_{1-16} con la condición de que al menos uno de R^1 o R^2 sea metilo. Típicamente, la composición puede contener aproximadamente 0,001 a 1 o 0,002 a 0,5 o 0,003 a 0,2 moles del compuesto inhibidor preferiblemente 1-MCP por cada mol de ciclodextrina en la composición. Compuestos específicos útiles como el inhibidor olefínico de generación de etileno incluyen 1-metil ciclopropeno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, etc.

En la fabricación de los compuestos de polímero de la invención, encontramos que el control cuidadoso del contenido de agua en el polímero es importante para mantener la estabilidad del inhibidor olefínico de generación de etileno en el producto de envasado. Como el agua se reduce, el inhibidor olefínico se mantiene más controladamente dentro de la estructura de poro central del material de ciclodextrina hasta que el material se use como una porción o componente de productos o envasado de componente de productos. En la fabricación de materiales de polímero, el polímero que contiene los restos de ciclodextrina puede combinarse con un material de polímero termoplástico libre de los restos de ciclodextrina con el objetivo de fabricar un lote principal del polímero o los materiales de polímero finales usados en la fabricación de la película de tela de fibra o estructuras de envasado de la invención. En dicha composición, el polímero que comprende el resto de ciclodextrina puede combinarse con un polímero termoplástico. En composiciones de lote principal, el polímero termoplástico puede contener aproximadamente 1 a 65 por ciento en peso del termoplástico que contiene los restos de ciclodextrina. En una composición de polímero final usada para formar materiales de envasado, la composición de polímero contiene aproximadamente 0,1 a 20 por ciento en peso del polímero que comprende el resto de ciclodextrina. En dicha etapa de fabricación, el inhibidor olefínico de generación de etileno puede residir en la molécula de ciclodextrina (por ejemplo, como un lote principal de inhibidor de ciclodextrina/olefínico para que ha de mezclarse con termoplásticos vírgenes) durante la formación de recipientes de producto, envases o componentes de envasado o luego de combinar ciclodextrina con un material termoplástico en el proceso de conversión y posteriormente cargando los poros de ciclodextrina con el inhibidor olefínico luego de la formación de recipientes de producto, envases o componentes de envasado.

Los materiales preferidos para el uso en las composiciones de polímeros de la invención son poliolefinas y copolímeros de poliolefina, incluyendo polietileno, polipropileno, poli (etileno-co-propileno), polietileno-co-alfa olefina y otros homo- y co-polímeros de alfa olefinas similares. El polímero que comprende los restos de ciclodextrina se fabrica injertando ciclodextrina en una poliolefina modificada con anhídrido maleico. Dichas poliolefinas pueden contener de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 o 0,5 a 10 por ciento en peso de residuos de anhídrido maleico en la estructura principal de poliolefina. Dichos materiales se hacen reaccionar con ciclodextrina de tal modo que un compuesto hidroxilo del material de ciclodextrina reaccione con el resto de anhídrido maleico en la estructura principal de poliolefina formando así una composición de polímero en donde los materiales de anhídrido maleico reaccionen completamente para formar poliolefinas modificadas con ciclodextrina. Dichas poliolefinas modificadas con ciclodextrina contienen de 0,1 a 20 por ciento en peso de ciclodextrina.

Un aspecto importante de la invención es el método para fabricar o introducir el inhibidor olefínico en el poro central de la molécula de ciclodextrina usando un proceso que implica concentración de humedad baja controlada y alta presión a una temperatura moderada. En la fabricación de la composición de polímero de la invención, el polímero que comprende el resto de ciclodextrina se expone al inhibidor olefínico en una relación molar de aproximadamente 0,5 a 10 moles de inhibidor por mol de ciclodextrina en un espacio cerrado a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 atmósferas a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C para introducir efectivamente el inhibidor olefínico en la parte central de la molécula de ciclodextrina en cantidades descritas anteriormente. Además en la presente se describe que la humedad puede controlarse de tal modo que el contenido de humedad del polímero sea <800 ppm y el espacio cerrado dentro de la cámara de tratamiento sea menor que aproximadamente 5 ppm de humedad. De acuerdo con la presente invención, el contenido de humedad del espacio cerrado es menor que aproximadamente 1 por ciento de humedad relativa. Para liberar el inhibidor o antagonista, el contacto de humedad aumenta.

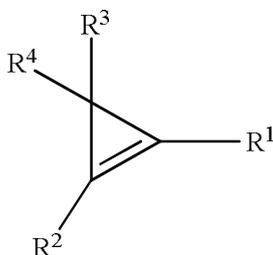
Por último un aspecto importante es el método de liberación controlada del inhibidor olefínico de componentes o materiales de envasado de tal modo que una concentración efectiva de la molécula inhibidora en el espacio cerrado dentro del sistema de envasado controla, inhibe o reduce efectivamente la maduración o envejecimiento de los materiales. En dicho método, la composición de polímero con el compuesto de ciclodextrina y el inhibidor olefínico se usa en la fabricación de un material de envasado, el producto o material del producto se coloca dentro del material de envasado y en el volumen cerrado dentro del material de envasado una cantidad controlada de humedad se pone en el lugar dentro del envase como se describió anteriormente. El contenido de humedad a temperaturas de

almacenamiento típicas en este entorno ocasiona la liberación del inhibidor olefínico de la molécula de ciclodextrina. Esta concentración efectiva del inhibidor olefínico en el espacio vacío dentro del material de envasado mantiene el producto efectivamente.

- 5 Las composiciones de poliolefina modificadas de ciclodextrina o resinas pueden contener una combinación de un polímero y un polímero que contiene ciclodextrina. Además, en la presente se describen composiciones de poliolefina modificada con ciclodextrina o resinas que contienen una combinación de un polímero y un polímero que contiene una ciclodextrina sustituida. El polímero comprende de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso o preferiblemente 0,3 a 10% en peso de ciclodextrina. Las composiciones de polímero termoplástico comprenden una combinación de una proporción principal de una resina de poliolefina y entre aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 65% en peso de una resina de poliolefina modificada con ciclodextrina basada en la composición de polímero; y de aproximadamente 0,0001% en peso a aproximadamente 3% en peso, o aproximadamente 0,0002 a 2% en peso, o aproximadamente 0,0005% en peso a aproximadamente 1% en peso de un compuesto inhibidor o antagonista olefínico volátil.

Compuesto inhibidor

- 15 Los derivados de ciclopropeno de la siguiente fórmula I actúan como inhibidores. En la fórmula I, R^1 es independientemente hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , R^2 es independientemente hidrógeno o un alquilo C_{1-16} y R^3 y R^4 son independientemente hidrógeno o un alquilo C_{1-16} con la condición de que al menos uno de R^1 o R^2 sea metilo.



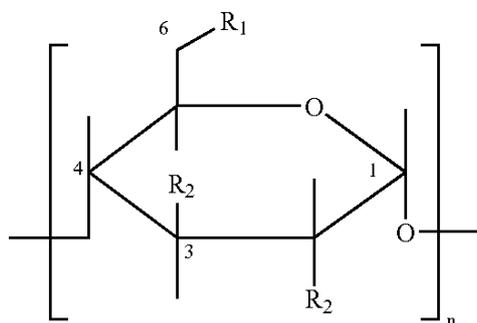
Ciclodextrina

- 20 La ciclodextrina (CD) es un oligómero cíclico de unidades de α -D-glucopiranosido formadas por la acción de ciertas enzimas tales como ciclodextrina glicosiltransferasa (CGTasa). Estas ciclodextrinas (alfa, beta, gamma) están disponibles comercialmente y consisten en seis, siete y ocho monómeros de glucosa unidos a α -1,4-, respectivamente. La configuración molecular tridimensional más estable para estos oligosacáridos es un toroide con la mayor y menor apertura del toroide presentando grupos hidroxilo primarios y secundarios. El acoplamiento específico de los monómeros de glucosa le da a la CD una estructura molecular rígida, cónica y truncada con un interior vacío de un volumen específico. Esta cavidad interna, que es lipófila (es decir, es atractiva para los materiales de hidrocarburos cuando se la compara con el exterior) es un rasgo estructural clave de la ciclodextrina, proporcionando la capacidad de formar complejos con moléculas (por ejemplo aromáticos, alcoholes, haluros y haluros de hidrógeno, ácidos carboxílicos y sus ésteres, etc.). La molécula en complejo debe satisfacer el criterio de tamaño de caber al menos parcialmente en la cavidad interna de ciclodextrina, resultando en un complejo de inclusión.

PROPIEDADES TÍPICAS DE CICLODEXTRINA

| PROPIEDADES DE CD | α -CD | β -CD | γ -CD |
|---|--------------|-------------|------------------------|
| Grado de polimerización (n=) | 6 | 7 | 8 |
| Tamaño molecular (A°) | | | |
| diámetro interno | 5,7 | 7,8 | 9,5 |
| diámetro externo | 13,7 | 15,3 | 16,9 |
| altura | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Rotación específica $[\alpha]_D^{25}$ | +150,5 | +162,5 | +177,4 |
| Color del complejo de yodo | Azul | Amarillo | Amarillento Castaño |
| Solubilidad en agua destilada (g/100 mL) 25° C. | 14,50 | 1,85 | 23,20 |

5 El anillo de oligosacárido forma un toro, como un cono truncado, con grupos hidroxilo primarios de cada residuo de glucosa que yace en un extremo angosto del toro. Los grupos hidroxilo de glucopiranososa secundaria se ubican en el extremo ancho. La molécula de ciclodextrina precursora, y derivados útiles, pueden representarse por la siguiente fórmula (los carbonos de anillo muestran numeración convencional) en la cual las uniones vacantes representan el resto de la molécula cíclica:



10 El tamaño de cavidad interna de la CD (es decir, α , β , γ) puede considerarse y la modificación de grupo funcional puede ser adecuada para cambiar las características del polímero a granel deseado y del polímero de superficie además de formar un complejo de inclusión con volátiles o impurezas objetivo. Para lograr un resultado específico, puede ser necesario más de un tamaño de cavidad y grupo funcional.

15 De acuerdo con la presente divulgación, el material de ciclodextrina es un compuesto que contiene como un complejo de inclusión del compuesto inhibidor o antagonista, formado dentro del poro central de cada resto de ciclodextrina en la composición del polímero de la invención. Como resultado de la inclusión del compuesto inhibidor olefínico en el poro central de la molécula de ciclodextrina, cualquier composición de polímero que contiene un resto de ciclodextrina puede contener una gran fracción del resto de ciclodextrina con el inhibidor olefínico como un complejo de inclusión dentro del poro central del anillo de ciclodextrina. En ciertas invenciones, el poro central se usa como una ubicación de unión para permeación pero, en esta invención, el poro central se usa como una ubicación de almacenamiento para el inhibidor o antagonista olefínico que puede liberarse controladamente de la composición de polímero para controlar la maduración en el producto o materiales del producto.

Derivados de ciclodextrina

25 Además en la presente se describe una composición termoplástica que contiene un derivado de ciclodextrina. El derivado de ciclodextrina es compatible con el material de polímero. El derivado de ciclodextrina puede combinarse con el inhibidor olefínico de tal modo que el inhibidor olefínico se forme como un complejo de inclusión dentro del poro central. Dichos materiales de polímero que contienen la ciclodextrina sustituida pueden usarse en un método de liberación controlada del inhibidor olefínico de la composición en el control o reducción de la maduración del producto o materiales del producto. Los métodos de fabricación del polímero con una ciclodextrina que tiene el

inhibidor olefínico son sustancialmente similares a las composiciones de polímero que contienen el resto de ciclodextrina. Además, las composiciones de polímero que contienen el material de ciclodextrina sustituido con el inhibidor olefínico pueden usarse en métodos de liberación controlada del inhibidor olefínico usando etapas de proceso sustancialmente similares.

- 5 Las moléculas de CD tienen disponible para la reacción con una poliolefina funcionalizada el hidroxilo primario en la posición seis del resto de glucosa, y en el hidroxilo secundario en las posiciones dos y tres. Dada la geometría de la molécula de CD, y la química de los sustituyentes de anillo, todos los grupos hidroxilo no son iguales en reactividad. Sin embargo, con cuidado y condiciones de reacción efectiva, las moléculas CD secas pueden hacerse reaccionar para obtener CD sustituida. También puede injertarse si se desea CD con sustituyentes seleccionados (es decir
10 solamente sustituidos en el hidroxilo primario o sustituidos selectivamente solo en uno de los grupos hidroxilo). La síntesis dirigida de una molécula derivada con dos sustituyentes diferentes o tres sustituyentes diferentes también es posible. Estos sustituyentes pueden colocarse aleatoriamente o dirigidos a un hidroxilo específico. Además, los derivados de alcohol de CD (por ejemplo hidroxietilo e hidroxipropilo) y los derivados de amino pueden hacerse reaccionar para realizar una CD injertada.
- 15 El esquema preparatorio preferido para producir un material de CD que tiene compatibilidad con resina de polivinilo implica reacciones en los hidroxilos primarios o secundarios de la molécula de CD. Se pretende que una funcionalidad de hidroxilo de la CD reaccione con el componente reactivo del sustituyente que forma compuesto para formar un producto de reacción de ciclodextrina sustituida. La formación de una unión en los hidroxilos primarios o secundarios de la molécula de CD implica reacciones bien conocidas. Los grupos -OH primarios de las
20 moléculas de ciclodextrina se hacen reaccionar más fácilmente que los grupos secundarios. Sin embargo, la molécula puede sustituirse en prácticamente cualquier posición para formar composiciones útiles. En términos generales, encontramos que puede usarse un amplio rango de restos sustituyentes pendientes en la molécula. Estas moléculas de ciclodextrina derivadas pueden incluir ciclodextrina alquilada, ciclodextrina hidrocarbilo-amino y otros. El resto sustituyente debería incluir una región que proporciona compatibilidad al material derivado.
- 25 Los derivados amino y azido de ciclodextrina que tienen polímero termoplástico pendiente que contiene restos pueden usarse en la lámina, película o recipiente de la invención. La molécula de ciclodextrina derivada de sulfonilo puede usarse para generar el derivado de amino de la molécula de ciclodextrina sustituida con grupo sulfonilo a través del desplazamiento nucleofílico del grupo sulfonato por un ión de azida (N_3^{-1}). Los derivados de azido se convierten posteriormente en compuestos amino sustituidos por reducción. Dichos derivados pueden fabricarse en
30 grupos de amina sustituida simétrica (los derivados con dos o más grupos amino o azido simétricamente dispuestos en la molécula de ciclodextrina o como una molécula de ciclodextrina derivada de amina o azida sustituida simétricamente). Debido a la reacción de desplazamiento nucleofílico que produce los grupos que contienen nitrógeno, el grupo hidroxilo primario en el átomo 6-carbono es el sitio más probable para la introducción de un grupo que contiene nitrógeno. Ejemplos de grupos que contienen nitrógeno que pueden ser útiles en la invención incluyen grupos acetilamino (-NHAc), alquilamino incluyendo metilamino, etilamino, butilamino, isobutilamino, isopropilamino, hexilamino y otros sustituyentes de alquilamino. Los sustituyentes amino o alquilamino pueden además ser reactivos con otros compuestos que reaccionan con el átomo de nitrógeno para derivar adicionalmente el grupo amino. Otros sustituyentes que contienen nitrógeno posibles incluyen dialquilamino tal como dimetilamino, dietilamino, piperidino y piperizino.
- 35 La molécula de ciclodextrina puede sustituirse con núcleos heterocíclicos incluyendo grupos imidazol pendientes, histidina, grupos imidazol, grupos piridino y piridino sustituidos.

Polímeros de polivinilo modificados con ciclodextrina

- La ciclodextrina se usa como parte de un polímero termoplástico, en donde la ciclodextrina es un grupo pendiente en la estructura principal de polímero. Los polímeros modificados con ciclodextrina, incluyendo polímeros finales tales
45 como una resina de poliolefina, se preparan injertando covalentemente un resto de ciclodextrina en una poliolefina o combinación de poliolefinas. Además en la presente se describe que un injerto puede lograrse haciendo reaccionar un grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo de ciclodextrina (CD), con un grupo funcional, tal como un epóxido, cloruro ácido o un resto anhídrido, en el polímero o combinación para formar una unión entre la ciclodextrina y la poliolefina. De acuerdo con la presente invención, un grupo funcional de anhídrido se usa para formar un producto de reacción, en donde un hidroxilo primario en la ciclodextrina reacciona con un resto de anhídrido maleico de la resina bajo condiciones que convierten sustancialmente todos los grupos anhídrido a un medio éster.
- 50

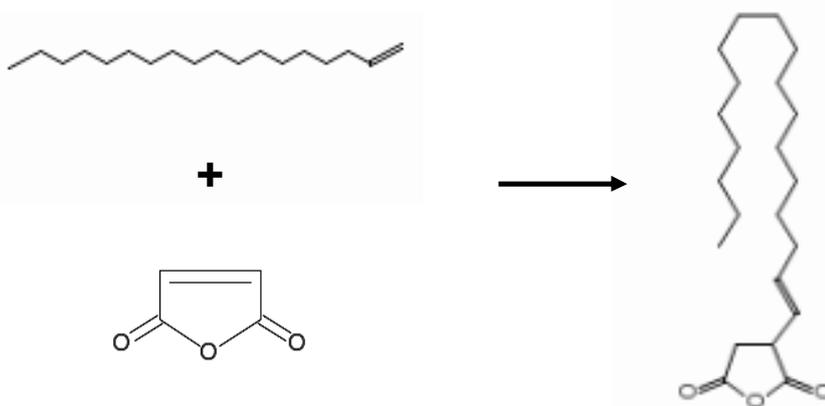
- Los polímeros modificados y las composiciones de polímero injertadas con ciclodextrina de acuerdo con la presente divulgación son útiles en fibras, telas tejidas o no tejidas, estructuras extrudidas o moldeadas tales como películas finas, laminados, películas semirrígidas y recipientes rígidos. Por ejemplo, estas estructuras proporcionan
55 propiedades funcionales para una estructura de envasado, inserto, cierre u otro componente de envasado. Los polímeros que pueden contener un resto de ciclodextrina en la estructura principal del polímero pueden tomar un número de formas. El polímero puede ser un polímero lineal que tiene unidades repetidas derivadas de la estructura de ciclodextrina. El polímero puede tener residuos alternativos derivados de ciclodextrina y uno o más monómeros, típicamente en un formato de policondensación. Además, el polímero puede tomar la forma de un polímero posterior o un polímero formado por la reticulación extensiva de la molécula de ciclodextrina en una estructura altamente
- 60

reticulada. La ciclodextrina puede reticularse con 1-cloro-2,3-epoxipropeno para formar una estructura de ciclodextrina altamente reticulada. Un tubo lineal de ciclodextrinas puede realizarse condensando la ciclodextrina en un tubo lineal en donde en la estructura de polímero, la ciclodextrina se forma como la subida de una "escalera" en un formato estructural. Los polímeros de ciclodextrina lineales y altamente ramificados pueden estar hechos por la policondensación de ciclodextrinas con un compuesto epoxi tal como etilclorohidrina para formar un copolímero de etilclorohidrina de ciclodextrina. Las composiciones lineales pueden estar hechas haciendo reaccionar moléculas de ciclodextrina con amino etilos y luego condensando con reactivos de policondensación como se muestra en Hwang et al., "Effects of Structure of β -Cyclodextrin-Containing Polymers on Gene Delivery," *Bioconjugate Chem.*, 2001, 12(2), pp. 280-290.

Las realizaciones de acuerdo con la presente divulgación también incluyen un gránulo con una dimensión principal menor que aproximadamente 10 mm y un peso de aproximadamente 20 a 50 mg, por lo cual el gránulo comprende composiciones de la presente divulgación como se describió anteriormente.

Realizaciones adicionales incluyen un recipiente que comprende un volumen cerrado rodeado por una red de poliolefina, la red está compuesta de composiciones como se describe anteriormente, tal como recipientes que son útiles, por ejemplo, en el envasado de alimentos. Adicionalmente, las fibras y películas preparadas a partir de las composiciones de la presente divulgación también están incluidas de acuerdo con la presente divulgación.

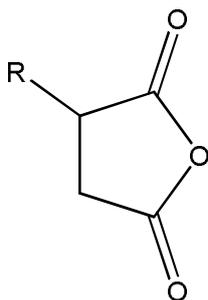
La adición de anhídrido maleico a una alfa olefina normal genera un anhídrido succínico de alqueno. La reacción "eno" es una adición de sustitución indirecta. Implica la reacción de una olefina con un hidrógeno alílico (eno) con un enófilo, por ejemplo, anhídrido maleico. La reacción resulta en una nueva formación de unión entre dos carbonos insaturados y el hidrógeno alílico se transfiere al anhídrido maleico a través de un estado de transición cíclico. La reacción puede realizarse usando un rango de alfa olefinas normales de 1-buteno a C_{30+} cera de alfa olefina normal. La molécula de anhídrido maleico proporciona la funcionalidad de anhídrido reactivo al anhídrido succínico de alqueno, mientras que la porción de alquilo de cadena larga proporciona las propiedades hidrófobas.



Los materiales de anhídrido succínico de alqueno están disponibles comercialmente, tales como derivados de anhídrido maleico, y comprenden productos con una estructura principal de alqueno que comienza en C_8 y avanza hasta C_{18} . Cambiando la naturaleza del alqueno de inicio (es decir cadena recta vs. forma isomerizada) las propiedades físico-químicas del anhídrido succínico de alqueno resultantes (por ejemplo forma sólida vs. forma líquida a temperatura ambiente) pueden modificarse. Los materiales útiles comercialmente disponibles incluyen: anhídrido dodecenil succínico, anhídrido n-tetradecenil succínico, anhídrido hexadecenil succínico, anhídrido iso-hexadecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico y anhídrido tetrapropenil succínico. Las cadenas de polimetileno se muestran en una conformación específica a efectos de conveniencia y no concuerdan con estas estructuras en la composición de la invención.

Los ácidos y anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo son ácidos y anhídridos carboxílicos de alto peso molecular preferidos. Estos ácidos y anhídridos pueden prepararse haciendo reaccionar anhídrido maleico con una olefina o un hidrocarburo clorado tal como una poliolefina clorada. La reacción implica solamente calentar los dos reactivos a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C , o aproximadamente 100°C a 200°C .

El producto de esta reacción es un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo en donde el sustituyente se deriva de la olefina o hidrocarburo clorado. El producto puede hidrogenarse para eliminar toda o una porción de cualquier unión covalente insaturada etilénicamente mediante procedimientos de hidrogenación estándar, si se desea. Los anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo pueden hidrolizarse mediante el tratamiento con agua o vapor al ácido correspondiente. Los ácidos y anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo de alto peso molecular pueden representarse por la fórmula:



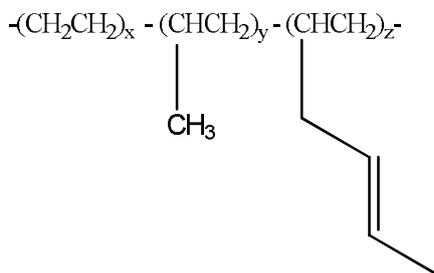
En donde R es el sustituyente de hidrocarbilo. Preferiblemente R contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 átomos de carbono, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 500 átomos de carbono, o de aproximadamente 18 a aproximadamente 500 átomos de carbono.

5 Resinas termoplásticas

Pueden usarse en la invención poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, así como copolímeros de etileno propileno y otros monómeros de alfa olefina.

10 La funcionalización de poliolefina comercial se logra usando vías de solución, fusión y estado sólido conocidas en la técnica. El proceso covalentemente une monómeros en polímeros de vinilo o en polímeros de poliolefina incluyendo copolímeros de olefinas con otros monómeros, tales como monómeros de vinilo. Las poliolefinas útiles en realizaciones modificadas de acuerdo con la divulgación incluyen poli(etileno) o PE, poli(propileno) o PP, poli(etileno-co-propileno) o PEP, copolímero de etileno/metil acrilato y copolímero de etileno/etil acrilato. Las poliolefinas se modifican funcionalmente con compuestos insaturados tales como anhídrido maleico. Se puede usar cualquier grado de envasado de un polímero.

15 Las poliolefinas y las poliolefinas funcionalizadas tienen muchas aplicaciones industriales, tales como resinas adhesivas de coextrusión en películas multi-capa y frascos para la industria alimenticia, compatibilizadores para manipular polímeros y resinas adhesivas para tanques de combustible de plástico para la industria automotriz, flexibilización y compatibilización de polímeros libres de halógeno para cables y para materiales de relleno usados en la construcción de techos. Las poliolefinas funcionalizadas también pueden encontrar aplicación en recipientes para el contacto con los alimentos. Las poliolefinas funcionalizadas útiles en la presente divulgación son polietileno y polipropileno maleatado (OREVAC™ y LOTRYL™ disponibles de Arkema, Filadelfia, Pensilvania, resinas PLEXAR® disponibles de EQUISTAR, Rotterdam, Holanda, resina ADMER® de Mitsui Chemicals, Tokio, Japón, resinas FUSABOND® de DuPont, Wilmington, Delaware, resinas OPTIM™ de MĀNAS, India y EXXELOR™ de Exxon/Mobil, Houston, Texas). Además en la presente se describen EP, EVA y EPDM funcionalizados (tales como polímeros de etileno-propileno-butadieno o etileno-propileno-1,4-hexadieno) copolímeros de etileno-octeno. Las poliolefinas funcionalizadas útiles en la presente divulgación son los terpolímeros de anhídrido maleico de etileno-n butil acrilato y anhídrido maleico de etileno-etilacrilato. Además en la presente se describen copolímeros de etileno-glicidil metacrilato y similares. El copolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno puede representarse como:



30 en donde x se selecciona para obtener aproximadamente 70 a 90 % en peso de etileno, y se selecciona para obtener aproximadamente 10 a 30% en peso de propileno y z se selecciona para obtener hasta aproximadamente 5% en peso de 1,4-hexadieno. Las uniones vacantes se unen a grupos similares, H, o grupos finales.

Otras poliolefinas que se conocen en la técnica pueden usarse en composiciones de la presente invención para impartir un procesamiento deseable o características de producto final. Por ejemplo, puede agregarse polibuteno para aumentar la resistencia de la fibra. Otras olefinas que pueden agregarse para producir copolímeros o combinaciones incluyen alfa olefinas tales como 1-hexeno y 1-octeno para impartir flexibilidad.

35 Las composiciones de acuerdo con la presente divulgación pueden prepararse usando una extrusión reactiva alimentando una ciclodextrina seca, o derivado de la misma, (<0,10% de humedad), una poliolefina funcionalizada y opcionalmente una segunda poliolefina, en un extrusor a temperaturas de tal modo que la ciclodextrina reaccione

con la poliolefina funcionalizada a medida que el polímero fundido y la ciclodextrina se transporten a través del extrusor para formar un producto de reacción que contenga por ejemplo un grupo de éster que una covalentemente la ciclodextrina a la poliolefina. La relación entre la poliolefina funcionalizada y poliolefina no funcionalizada puede ajustarse para un proceso de aplicación y conversión específico.

- 5 La presente invención se dirige a un producto de reacción estequiométrico de una ciclodextrina (CD) y un anhídrido, resultando en un polímero modificado especialmente adecuado como un lote principal que puede mezclarse posteriormente con uno o más polímeros termoplásticos no funcionalizados y elastómeros termoplásticos en una relación de peso de una (1) parte de la composición del lote principal a diez (10) a veinte (20) partes de polímero no funcionalizado. Un material funcionalizado de ácido maleico, ácido fumárico o anhídrido maleico es útil para unir CD a la poliolefina. La relación estequiométrica para el injerto de fusión se calcula en un régimen de gramo-mol (gramo-fórmula-peso) donde un (1) gramo-mol de CD (forma α , β o γ) es equivalente a un (1) gramo-mol del anhídrido injertado, glicidil y resto de ácido carboxílico.

- 15 Las estructuras de la invención pueden obtenerse recubriendo un líquido que contiene el compuesto de ciclodextrina y el 1-MCP en complejo en un sustrato. El sustrato a recubrirse puede estar en cualquier forma, tal como una película flexible, red, material no tejido o tejido o espuma. Se puede usar cualquiera de los sustratos mencionados anteriormente pero los sustratos preferidos con películas y fibra en la forma de tela tejida o no tejida. El sustrato puede ser poroso o no poroso y puede estar hecho de materiales tales como plástico, papel o tela de fibra natural o sintética.

- 20 La composición de recubrimiento contiene la ciclodextrina injertada en una solución, dispersión o suspensión recubribles. El recubrimiento puede realizarse combinando materiales de recubrimiento en una fase líquida. Dichos líquidos pueden contener materiales acuosos o líquidos no acuosos o una fase acuosa que contiene co-disolventes solubles en agua que no forman complejos (por ejemplo glicol éteres). Se prefieren los recubrimientos acuosos dado los bajos costos y facilidad de fabricación. Como se describe en otra parte el contenido de humedad del recubrimiento final es importante para controlar las características de liberación de 1-MCP. El recubrimiento de disolvente puede realizarse y tener la ventaja de no contener cantidades sustanciales de agua que requieren una etapa de secado. Muchos disolventes requieren ciclos más cortos y más fríos de secado.

- 25 El recubrimiento puede realizarse dispersando o disolviendo los constituyentes de recubrimiento en la fase líquida y mezclando hasta que sea uniforme. Dichas composiciones de recubrimiento contienen una porción principal de la fase líquida típicamente de aproximadamente 50 a 70% en peso de líquido. El recubrimiento puede contener aproximadamente 0,1 a 20% en peso de la ciclodextrina. Dependiendo de la cantidad de ciclodextrina en el compuesto de ciclodextrina, la composición de recubrimiento puede contener aproximadamente 5 a 40% en peso del compuesto de ciclodextrina. La ciclodextrina se introduce típicamente en la composición de recubrimiento en la forma de particulado pequeño o dispersión de partícula pequeña. Dichas partículas pequeñas pueden formarse antes de la adición a la fase líquida pero también pueden formarse mecánicamente luego de la adición.

- 35 Dichas composiciones de recubrimiento comprenden típicamente polímeros de vinilo adaptados a efectos de recubrimiento. Dichos polímeros se formulan típicamente en soluciones acuosas que también pueden contener materiales de disolvente de secado rápido. Composiciones de recubrimiento típicas comprenden homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. incluyendo copolímeros de acetato, acrílico, estirénico, de polisacáridos, de acrilamida/acrilato, y carboximetilcelulosa y otros sistemas de polímero; adyuvantes o excipientes, tales como agente gelificante, incluyendo compuestos naturales tales como carragenina y gelatina, extensores, aglutinantes, lubricantes, tensioactivos y/o dispersantes, agentes humectantes, agentes de esparcimiento, agentes de dispersión, autoadhesivos, adhesivos, antiespumantes, espesantes, agentes emulsionantes, agentes inorgánicos tales como cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de litio, cloruro de zinc, nitrato de magnesio y nitrato de aluminio; y combinaciones y mezclas de los mismos.

- 45 Una formulación de recubrimiento acuosa típica puede contener lo siguiente:

| | |
|-------------------------|--------|
| Agua | 40-80% |
| Aglutinante (EVA o SBA) | 20-40% |
| Pigmento | 0-40% |

Tensioactivos, agentes niveladores, antiespumantes, estabilizadores

- 50 Una formulación de recubrimiento basada en disolventes típica puede contener lo siguiente:

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Disolvente | 40-80% |
| Co-disolvente | 0-5% |
| Aglutinante (numerosos polímeros) | 20-40% |
| Pigmento | 0-40% |

Agentes niveladores, estabilizadores

El término material de "producto" se usa en un sentido genérico en la presente, e incluye materiales vegetales generadores de respiración viva y generadores de etileno. Se incluyen plantas con tallo maderoso tales como árboles y arbustos. Las plantas a tratarse por los métodos descritos en la presente incluyen plantas enteras y cualquier porción de las mismas, tales como cultivos de campo, plantas en maceta, flores cortadas (tallos y flores) y frutas y verduras cosechados. Estos incluyen cualquier planta que madura o envejece debido a la presencia de o la generación de etileno como una hormona de maduración. La presente invención puede emplearse para modificar una variedad de respuestas de etileno diferentes. Las respuestas de etileno pueden iniciarse mediante fuentes exógenas o endógenas de etileno. Las respuestas de etileno incluyen, por ejemplo, la maduración y/o envejecimiento de flores, frutas y verduras, abscisión de follaje, flores y frutas, la prolongación de la vida de ornamentales tales como plantas en maceta, flores cortadas, arbustos y almácigos inactivos, en algunas plantas (por ejemplo guisante) la inhibición del crecimiento, y en otras plantas (por ejemplo arroz) la estimulación del crecimiento. Las respuestas de etileno adicionales o las respuestas de tipo de etileno que pueden inhibirse mediante los compuestos activos de la presente invención incluyen pero no se limitan a actividad de auxina, inhibición del crecimiento terminal, control de dominancia apical, aumento en la ramificación, aumento en el macollamiento, cambio de las composiciones bioquímicas de las plantas, (tales como aumento del área de la hoja relativa al área del tallo), aborto o inhibición del florecimiento y desarrollo de la semilla, efectos de encamado, estimulación de la germinación de semilla y rotura de inactividad y efectos de hormona o epinastía.

Los vegetales pueden tratarse mediante el método de la presente invención para inhibir la maduración y/o envejecimiento incluyendo vegetales verdes tales como lechuga, espinaca y repollo. Se incluyen varias raíces tales como papas y zanahorias. Las plantas de bulbos, tales como tulipanes, chalotes, cebollas; hierbas tales como albahaca, orégano, eneldo; así como soja, frijol de lima, guisante, maíz, brócoli, coliflor y espárrago. Las frutas incluyen tomates, manzanas, bananas, peras, papaya, mangos, duraznos, damascos, nectarinas; cítricos incluyendo naranja, limón, lima, pomelo, tangerinas; otras frutas tales como kivi; melones tales como cantalupo, melón, ananá, caqui; varias frutas pequeñas incluyendo bayas tales como frutillas, moras y frambuesas; frijoles verdes, pepino y palta. La invención puede ayudar a las plantas ornamentales que tienen rasgos ornamentales de flor, hoja, tallo (bambú) tales como flores en maceta o cortadas. Se incluyen azalea, hortensia, hibisco, boca de dragón, pastora, cactus, begonias, rosas, tulipanes, narcisos, petunias, clavel, lirio, gladiolo, lirio del Perú, anémona, columbina, aralia, áster, buganvilla, camelia, campánula, moco de pavo, crisantemo, clemátide, ciclamen, fresa y orquídeas. Las plantas que pueden tratarse mediante el método de la presente invención incluyen algodón, manzanas, peras, cerezas, pecán, uvas, aceitunas, café, frijol verde e higo, así como almácigos inactivos tales como varios árboles frutales, incluyendo manzano, plantas ornamentales, arbustos y almácigos de árbol. Además, pueden tratarse arbustos mediante el método de la presente invención, incluyendo ligustro, photinia, acebo, helecho, cheflera, aglaonema, cotoneaster, berberi, cera de mirica, abelia, acacia y bromeliáceas. También se incluyen plantas vivas o que respiran y material vegetal sin materiales comestibles u ornamentales, incluyendo brotes, material de plantación, material de injerto, semillas, bulbos, esquejes de tallos, flores, etc.

El siguiente ejemplo de sección contiene ejemplos de materiales termoplásticos en la forma de película y fibra y también contiene datos que muestran las propiedades del material termoplástico con respecto al uso del compuesto inhibidor alternativo. En estos datos el compuesto 1-buteno se usa como un compuesto modelo. Este compuesto se usa dado que es un material barato que puede imitar las propiedades de 1-MCP en la introducción del material inhibidor en los materiales termoplásticos de la invención y puede imitar las propiedades de liberación del material bajo condiciones de uso.

En los materiales de polímero de la invención los componentes pueden usarse en los siguientes niveles dependiendo de la formación de un lote principal o el material de polímero combinado final, la naturaleza de la red y el producto contenido.

Composiciones de polímero

(en base al material del lote principal o el material combinado final)

| Componente | % Peso | % Peso | % Peso |
|---------------------------|------------|----------|----------|
| Inhibidor | 0,0001 a 3 | 0,02 a 2 | 0,01 a 1 |
| Ciclodextrina | 0,1 a 20 | 0,3 a 10 | 0,5 a 7 |
| Polímero injertado con CD | 1 a 65 | 2 a 50 | 5 a 45 |
| Polímero | 1 a 90 | 1 a 80 | 5 a 70 |

Ejemplos y datos

Ejemplo de fibra 1:

Fibra de filamentos producida en una línea de tela de filamentos Reifenhauer de 1 metro teniendo un peso de base de 21,4 gm / metro cuadrado y fibras de 20µ y teniendo:

1,5% α-ciclodextrina injertada en la combinación de poliolefina (Cavamax W6A lote 60F203 fabricada por Wacker Chemie)

5 5,0% Fusabond 411D lote VR30087227 fabricado por DuPont

5,0% Fusabond 353D lote VR30091736 fabricado por DuPont

2,8% Poli B 0300M fabricado por Basell

86% resina de poliolefina (Polipropileno 3155 fabricado por ExxonMobil)

10 Muestra de fibra testigo 1: Fibra de filamentos SB producida en una línea de filamentos Reifenhauer de 1 metro teniendo un peso de base de 21,4 gm- m², fibras de 20µ.

100% polipropileno 3155 (ExxonMobil)

Ejemplo de película 2:

Estructura de polietileno soplado coextrudido de tres capas – grosor 6 mil.

Capas sellantes externas (2 mil cada una):

15 2% α-ciclodextrina injertada en la poliolefina (Cavamax W6A lote 60F203 fabricado por Wacker Chemie)
21,5% Integrate NE542-013 fabricada por Equistar.
38,2% Affinity PF1140G fabricado por Dow Plastics.
38,3% Exact 8852G fabricado por ExxonMobil.

Núcleo (2 mil): polietileno Mobil LGA 105 de baja densidad.

20 Ejemplo de película 2:

Estructura de polietileno soplado coextrudido de tres capas – grosor 6 mil.

Capas sellantes externas (2 mil cada una):

25 2% α-ciclodextrina injertada en la combinación de poliolefina (Cavamax W6A lote 60F203 fabricado por Wacker Chemie)
50% Affinity PF1140G fabricado por Dow Plastics.
50% Exact 8852G fabricado por ExxonMobil.

Núcleo (2 mil): Mobil LGA 105 polietileno de baja densidad.

Ejemplo de recubrimiento 1:

| | | |
|----|--|--------|
| | Agua desionizada | 85,75% |
| 30 | Emulsión Airflex®920 (Air Products and Chemicals, Inc; Allentown, PA18195) | 9,50% |
| | Pluronic 31R1 fabricado por BASF. | 0,75% |
| | α-ciclodextrina (Cavamax W6F fabricada por Wacker Chemie) | 4,00% |

Procedimiento de producción de muestra de película y fibra de filamentos

35 Primer juego de muestra: Cada una de las muestras del ejemplo 2 de película y las muestras del ejemplo 2 de la película testigo se cortaron en láminas de 4" x 4".

Segundo juego de muestra: Las muestras del ejemplo 1 de fibra de filamentos y muestras del ejemplo 1 de fibra control se cortaron en láminas de 8,3" x 8,3".

Se encontró que el primer juego de película tiene un contenido de humedad de 0,13%. La película se almacenó previamente en un ambiente de almacenamiento a 20°C y 50% de humedad durante más de 6 semanas.

40 Se encontró que el primer juego de fibra tiene un contenido de humedad de 0,17%. La fibra se almacenó en un espacio de depósito en temperatura y humedad sin controlar durante más de 6 semanas.

El segundo juego de muestras se colocó en un horno de vacío para secarse. El vacío se mantuvo a más de 0,1 mm-Hg durante un período de 24 horas a una temperatura de 100°C para la fibra y 60°C para las películas. Las muestras

secas de película y fibra tuvieron un contenido de humedad de <0,08%.

Para el primer juego de muestras y el segundo juego de muestras, 75 de cada uno de los cuatro tipos de láminas se colocaron en bolsas de muestra de gas Tedlar de 3 litros separadas. Las bolsas Tedlar, que se cortaron para insertar las láminas, se resellaron luego usando un sellador de calor directo luego de que las láminas estuvieron en su lugar.

- 5 Una vez sellado se eliminó todo el aire restante atrapado en las bolsas Tedlar con una jeringa de vidrio a través de los accesorios de acero inoxidable incorporados en las bolsas. Las bolsas evacuadas se inyectaron luego con 150 mL de 99,0% gas 1-buteno. El 1-buteno se usó como un sustituto de 1-MCP dado que ambos compuestos tienen capacidad inhibitoria de generación de etileno, tamaño molecular similar, cuatro átomos de carbono y una unión olefínica.
- 10 En el caso de la bolsa con las muestras del ejemplo 2 de película, esta cantidad de gas se traduce en una relación molar entre 1-buteno y α -CD de 4,5:1. En el caso de la bolsa con las muestras del ejemplo 1, esta cantidad de gas se traduce en una relación molar entre 1-buteno y α -CD de 5,9:1. Se desea que la sobresaturación de 1-buteno fomente la complejación. Las bolsas Tedlar y sus contenidos luego se colocaron en un recipiente de presión de 5 L. El recipiente de presión se presurizó mediante la introducción de nitrógeno a 120 ± 5 psig a 20°C . El recipiente se mantuvo a esta presión y temperatura durante un período de 24 horas. Luego de 24 horas de presurización, las
- 15 bolsas Tedlar se retiraron del recipiente; las láminas se eliminaron de las bolsas y se expusieron a condiciones ambiente (20°C y 50% HR) para cantidades de tiempo en el rango de una hora a una semana.

Procedimiento de producción de muestras para la fibra recubierta fundida soplada

- 20 Las muestras de fibra fundida soplada (MB) que no contenían CD se cortaron en láminas de 6" x 6". Estas láminas se recubrieron con un recubrimiento que contenía CD o un recubrimiento testigo que tenía contenido cero de CD. Ambos recubrimientos fueron 85,76% agua, 9,52% emulsión Airflex[®] 920 y 0,75% tensioactivo Pluronic. La emulsión Airflex[®] 920 es 55% sólidos y contiene polímeros de vinil acetato, agua y 7732-18-5 biocida. La Pluronic está hecha específicamente del copolímero tri-bloque poli(propilenglicol)-*bloque*-poli(etilenglicol)-*bloque*-poli(propilenglicol) y tiene un HLB (balance hidrófilo lipófilo) de 1. El recubrimiento que contiene CD tenía un contenido de alfa ciclodextrina de 4,00%. El recubrimiento testigo tenía un contenido de D-(+) maltosa monohidrato de 4,00%.

- 25 Los recubrimientos se aplicaron a la fibra hasta que la muestra de la fibra se humedeció completamente. Inmediatamente luego que se aplicó el recubrimiento, las muestras se colgaron para secarse en condiciones ambiente. Las muestras de fibra se invirtieron periódicamente de modo que el recubrimiento se secase de forma pareja a lo largo de la superficie de la fibra. Una vez que se secaron al tacto, las muestras de fibra se colocaron en el
- 30 horno de vacío para secarse. El vacío se mantuvo a <0,1 mmHg durante un período de 24 horas a una temperatura de 100°C . Las muestras secas de fibra tenían un contenido de humedad de <0,18%.

- 35 50 de las láminas testigo y de fibra sopladas fundidas recubiertas con CD se colocaron luego en dos bolsas Tedlar separadas. Las bolsas Tedlar, que se cortaron para insertar las láminas, se resellaron luego usando un sellador de calor directo luego de que las láminas estuvieron en su lugar. Una vez sellado se eliminó todo el aire restante atrapado en las bolsas Tedlar con una jeringa de vidrio a través de los accesorios de acero inoxidable incorporados en las bolsas. Las bolsas evacuadas se inyectaron luego con 100 mL de 99,0% gas 1-buteno. Esta cantidad de gas se traduce en una relación molar entre 1-buteno y α -CD de 4,5:1. Las bolsas Tedlar y sus contenidos se colocaron luego en un recipiente de presión de 5 L. El recipiente de presión se presurizó con nitrógeno a 120 ± 5 psig. El
- 40 recipiente se mantuvo a esta presión durante un período de 24 horas. Luego de la presurización, las bolsas Tedlar se retiraron del recipiente; las láminas se retiraron de las bolsas y se expusieron a condiciones de atmósfera ambiente (20°C y 50% HR) durante 24 y 48 horas antes del análisis.

Método de prueba analítico

- 45 El método de prueba de adsorción estática se explica más fácilmente en términos de un sustrato de prueba (una lámina de película o fibra) rodeado por un volumen fijo (por ejemplo un volumen mantenido dentro de un frasco de vidrio sellado). El sustrato y el volumen de prueba estaban inicialmente libres del soluto de prueba (inhibidor de 1-buteno) dentro del frasco de volumen cerrado. En el tiempo cero, un peso específico del sustrato de prueba se colocó dentro del frasco de vidrio sellado (frasco de suero de 250 mL con sello de tapa de rosca de silicona con cara de Teflon). Las concentraciones de 1-buteno en el espacio libre se midieron en diferentes intervalos de tiempo siguiendo la introducción del sustrato de prueba en el frasco. La concentración de espacio libre de 1-buteno que
- 50 rodea la estructura de prueba se cuantificó usando cromatografía de gas.

- Se usó una cromatografía de gas (HP 5890) operada con detección de ionización de llama (FID), una válvula de muestreo de calor de seis puertos con 1 mL de bucle de muestreo y software de recolección de datos (HP ChemStation A06.03-509) para medir la concentración de espacio libre de 1-buteno. La concentración de espacio libre estática se determinó en muestras de prueba usando una curva de calibración de 1-buteno de cinco puntos
- 55 medida en μL de 1-buteno por volumen de frasco de 250 mL y presentada como $\mu\text{L}/\text{L}$ o partes por millón (vol./vol).

Los sustratos de prueba se colocaron en un frasco de suero de 250 mL con septos de silicona de cara de Teflon[®]. El frasco de suero se mantuvo a temperatura ambiente (20°C) durante el intervalo de prueba. En cada intervalo de muestreo, el espacio libre del frasco de suero se muestreó eliminando 1 mL de gas del frasco de muestra usando

una interfaz (Valco #DC6WE) de válvula de muestreo de gas manual de seis puertos de Valco Instrument directamente en la columna de GC.

HP 5890 GC

Temperaturas de zona:

| | |
|-------------------------|---------------------|
| | Punto de referencia |
| Válvula de seis puertos | 120°C |
| Detector (FID) | 150°C |

Zona superior:

Tiempo de equib. 0,00 min.

Programa de horno:

Punto de referencia

Temp. isotérmica: 150°C

Tiempo inicial: 1,20 min.

Tiempo de ejecución (min): 1,20 min.

5 El estándar de trabajo de 1-buteno se preparó diluyendo 10 mL de 99,0% de gas 1-buteno puro (Scotty Gas #BUTENE01) en una bolsa de muestreo de gas Tedlar[®] que contenía 1 litro de aire. La concentración estándar de trabajo de 1-buteno fue 10.226 µL/L (PPM).

10 Los estándares de calibración se prepararon en cinco niveles de concentración inyectando a través de una jeringa ajustada de gas de 250 µL (Hamilton Gastight[®] #1725) 50, 100, 200, 300 y 400 µL del estándar de trabajo en frascos de suero de 250 mL equipados con septos de silicona con cara de Teflon[®]. Se usó el software ChemStation para calcular un factor de respuesta de 1-buteno usando una ecuación de regresión lineal. El coeficiente de correlación de curva estándar de 1-buteno fue 0,999.

15 El sustrato de prueba se colocó en un frasco de suero de 250 mL y se dejó solo durante una hora en condiciones de temperatura ambiente (20°C). Luego de este período de una hora el espacio libre se analizó para obtener una concentración de espacio libre de 1-buteno. El espacio libre se analizó mediante GC/FID. Por otra parte, hubo poca desorción o fue inexistente del sustrato de prueba en la primera hora debido a la falta de humedad en el espacio libre del frasco.

20 Luego de que se tomó la muestra de espacio libre, se inyectaron 50 µL de agua desionizada en el frasco para crear una atmósfera húmeda 100% dentro del frasco. Se tuvo cuidado de que el agua líquida no entrara en contacto con la película o muestra de fibra. El vapor de agua en el volumen se equilibró en todo el volumen. Una hora luego de la inyección del agua se analizó una segunda muestra de espacio libre. Se analizó una muestra de espacio libre final 24 horas luego de la inyección de agua. Las muestras se analizan en cuadruplicado y los valores se promedian. La desorción se determina por la diferencia de la concentración de 1-buteno inicialmente medida a 1 hora y los tiempos de muestreo de espacio libre posteriores.

Datos de desorción de 1-buteno con y sin humidificación para muestras de fibra de filamentos (SB) en función de la exposición atmosférica

25

Tabla 1

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | Testigo SB seco (ppm 1-buteno) | Testigo SB humedecido 1 hr (ppm 1-buteno) | Testigo SB humedecido 24 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB seca (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB seca 1 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|--------------------------------|---|--|---|--|---|
| 1 | 3,36 | 4,07 | 5,63 | 24,32 | 32,12 | 37,71 |
| 4 | 0,70 | 0,77 | 1,92 | 1,89 | 5,96 | 10,24 |
| 6 | 0,24 | 0,39 | 1,42 | 0,78 | 4,00 | 8,05 |
| 24 | 0,32 | 0,33 | 0,74 | 0,74 | 3,02 | 5,93 |
| 48 | 0,00 | 0,19 | 0,49 | 0,19 | 2,09 | 3,39 |
| 72 | 0,00 | 0,10 | 0,70 | 0,16 | 1,77 | 2,98 |
| 144 | 0,00 | 0,20 | 0,16 | 0,00 | 1,41 | 1,86 |

Nota: La fibra SB se secó inmediatamente antes de la presurización de 1-buteno.

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de de frascos de 250 mL que contienen láminas de fibra SB que están secas, humedecidas 1 hora y humedecidas 24 horas. Las láminas de fibra se expusieron a la atmósfera (20°C y 50% HR) para longitudes variables de tiempo luego de la exposición presurizada a 1-buteno. El contenido de humedad de las muestras fue <0,08% antes de la presurización de 1-buteno. En las muestras humedecidas de la invención la liberación del compuesto modelo de 1-buteno se logró a través de 144 horas o 6 días. En un gran contraste con las muestras testigo que no contienen inhibidor y las muestras secas, ambas no mantuvieron una liberación efectiva en comparación con los ejemplos de la invención.

Datos de desorción de 1-buteno con y sin humidificación para muestras de película en función de la exposición atmosférica

Tabla 2

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | Película testigo seca (ppm 1-buteno) | Película testigo humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | Película testigo humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 2 de película seca (ppm 1-buteno) | Ejemplo 2 de película humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 2 de película humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|--|---|
| 1 | 2,43 | 2,42 | 2,53 | 19,48 | 28,72 | 29,62 |
| 4 | 0,27 | 0,19 | 0,35 | 1,14 | 8,99 | 10,14 |
| 6 | 0,00 | 0,15 | 0,25 | 0,59 | 7,44 | 9,07 |
| 24 | 0,00 | 0,11 | 0,14 | 0,59 | 5,28 | 6,35 |
| 48 | 0,00 | 0,07 | 0,16 | 0,08 | 3,69 | 4,59 |
| 72 | 0,00 | 0,03 | 0,16 | 0,15 | 3,11 | 3,63 |
| 144 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,13 | 2,19 |

Nota: La película se secó por vacío inmediatamente antes de la presurización de 1-buteno.

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de de frascos de 250 mL que contienen láminas de película que están secas, humedecidas 1 hora y humedecidas 24 horas. Las laminas de fibra se expusieron a la atmósfera (20°C y 50% HR) para longitudes variables de tiempo luego de la exposición presurizada a 1-buteno. El contenido de humedad de las muestras fue <0,08% antes de la presurización de 1-buteno. En las muestras humedecidas de la invención la liberación del compuesto modelo de 1-buteno se logró a través de 144 horas o 6 días. En un gran contraste con las muestras testigo que no contienen inhibidor y las muestras secas, ambas no mantuvieron una liberación efectiva en comparación con los ejemplos de la invención.

Datos de desorción de 1-buteno con y sin humidificación para fibra de filamentos (SB) almacenada en atmósfera sin controlar durante seis semanas en función de la exposición atmosférica

Tabla 3

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | SB testigo seca (ppm 1-buteno) | SB testigo humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | SB testigo humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB seca (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|--------------------------------|---|--|---|--|---|
| 4 | 3,68 | 4,98 | 8,90 | 5,70 | 8,21 | 13,99 |
| 24 | 0,25 | 0,31 | 0,39 | 0,28 | 0,32 | 0,11 |
| 48 | 0,25 | 0,13 | N/A | 0,20 | 0,12 | N/A |

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de de frascos de 250 mL que contienen láminas de fibra SB que están secas, humedecidas 1 hora y humedecidas 24 horas. Las laminas de fibra se expusieron a la atmósfera (20°C y 50% HR) para longitudes variables de tiempo luego de la exposición presurizada a 1-buteno. El contenido de humedad de las muestras fue 0,17% antes de la presurización de 1-buteno.

Datos de desorción de 1-buteno con y sin humidificación para película almacenada en una atmósfera

controlada de 50% de humedad durante seis semanas en función de la exposición atmosférica

Tabla 4

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | Película testigo seca (ppm 1-buteno) | Película testigo humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | Película testigo humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 2 de película seca (ppm 1-buteno) | Ejemplo 2 de película humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 2 de película humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|--|---|
| 24 | 0,17 | 0,09 | 0,21 | 0,34 | 5,01 | 5,57 |
| 96 | 0,35 | 0,27 | 0,29 | 0,33 | 4,55 | 6,22 |
| 144 | 0,64 | 0,35 | 0,38 | 1,03 | 3,54 | 4,83 |
| 288 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,00 | 2,99 | 3,73 |

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de frascos de 250 mL que contienen láminas de película que están secas, humedecidas 1 hora y humedecidas 24 horas. Las láminas de película se expusieron a la atmósfera (20°C y 50% HR) para longitudes variables de tiempo luego de la exposición presurizada a 1-buteno. El contenido de humedad de las muestras fue 0,13% antes de la presurización de 1-buteno. En las muestras humedecidas de la invención la liberación del compuesto modelo de 1-buteno se logró a través de 288 horas o 12 días. En un gran contraste con las muestras testigo que no contienen inhibidor y las muestras secas, ambas no mantuvieron una liberación efectiva en comparación con los ejemplos de la invención.

10 **Comparación de desorción de 1-buteno de fibra SB con 1-buteno en complejo a 120 psig y 0 psig en función del tiempo de exposición atmosférica.**

Tabla 5

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | Ejemplo 1 de fibra SB 120 psig, 6 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB 120 psig, 24 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB 0 psig, 24 hr (ppm 1-buteno) | Ejemplo 1 de fibra SB 0 psig, 48 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|---|--|--|--|
| 1 | - | 3,02 | 0,39 | 0,51 |
| 24 | - | 5,93 | 0,78 | 0,74 |

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de frascos de 250 mL que contienen fibra expuesta a 1-buteno a 120 psig durante 6 horas y 24 horas, fibra expuesta a 1-buteno a 0 psig durante 24 horas y 48 horas. En cada caso 75 láminas de redes de fibra de 8,3 x 8,3 por 3 litros de bolsa Tedlar con 150 ml de gas 1-buteno a STP. El contenido de humedad de fibra fue < 0,17% antes de la complejación. Los materiales realizados a una presión más alta liberaron una mayor cantidad de inhibidor.

20 **Comparación de desorción de 1-buteno de película con 1-buteno en complejo a 120 psig y 0 psig en función del tiempo de exposición atmosférica.**

Tabla 6

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | Ej. 2 de película 120 psig, 6 hr (ppm 1-buteno) | Ej. 2 de película 120 psig, 24 hr (ppm 1-buteno) | Ej. 2 de película 0 psig, 24 hr (ppm 1-buteno) | Ej. 2 de película 0 psig, 48 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|---|--|--|--|
| 1 | - | 5,28 | 1,02 | 1,64 |
| 24 | - | 6,35 | 1,25 | 2,05 |

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de frascos de 250 mL que contienen película expuesta a 1-buteno a 120 psig durante 6 horas y 24 horas, fibra expuesta a 1-buteno a 0 psig durante 24 horas y 48 horas. En cada caso 75 láminas de película de 4,0 x 4,0 por 3 litros de bolsa Tedlar con 150 ml de gas 1-buteno a STP. El contenido de humedad de película fue < 0,13% antes de la complejación. Los materiales realizados a una presión más alta liberaron una mayor cantidad de inhibidor.

25 **Datos de desorción de 1-buteno con y sin humidificación para muestras de fibra soplada fundida (MB) en función de la exposición atmosférica**

Tabla 7

| Tiempo de exposición atmosférica (hr) | MB recubierta con testigo seca (ppm 1-buteno) | MB recubierta con testigo humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | MB recubierta con testigo humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) | MB recubierta con CD seca (ppm 1-buteno) | MB recubierta con CD humedecida 1 hr (ppm 1-buteno) | MB recubierta con CD humedecida 24 hr (ppm 1-buteno) |
|---------------------------------------|---|--|---|--|---|--|
| 24 | 0,39 | 0,58 | 1,02 | 0,58 | 4,08 | 11,8 |
| 48 | 0,09 | 0,17 | 0,72 | 0,23 | 2,06 | 8,45 |

Estos datos muestran la cantidad promedio de 1-buteno en el espacio libre de 250 mL de frascos que contienen láminas de fibra soplada fundida recubierta que están secas, humedecidas 1 hora, y humedecidas 24 horas. Las láminas de fibra se expusieron a la atmósfera durante 24 y 48 horas luego de exposición presurizada a 1-buteno. El contenido de humedad de las muestras fue <0,18% antes de la presurización de 1-buteno durante 24 horas. En las muestras humedecidas de las muestras de MB recubiertas con la invención la liberación de 1-buteno fue mayor que la que se logra con fibra de filamentos o película para el mismo período de tiempo de exposición atmosférica de 24 y 48 horas de exposición atmosférica de 20°C y 50% de humedad relativa (HR). En un gran contraste con las muestras testigo que no contienen inhibidor y las muestras secas, ambas no mantuvieron una liberación efectiva en comparación con los ejemplos soplados fundidos recubiertos de la invención.

En resumen, estos datos muestran que un espacio cerrado humedecido que contiene la composición de la invención puede conducir a la liberación de una cantidad efectiva del compuesto inhibidor olefínico para un período extendido de tiempo de hasta doce días de exposición atmosférica de 20°C y 50% HR. Los datos muestran adicionalmente que los datos respaldan la liberación efectiva del compuesto olefínico en complejo de la película, fibra y fibra recubierta en una humedad relativa alta lograda durante el almacenamiento de productos.

Descripción de la película

Ejemplo de película 3

Película soplada de tres capas, Co-Ex 6mil

Capas externas: cada capa 2 mil comprendiendo:

20 2,0% α -ciclodextrina Cavamax W6A lote 60F203 injertada en la combinación de poliolefina (Wacker Chemie)

21,5% Integrate NE542-013

38,2% Affinity PF1140G (Dow Plastics)

38,3% Affinity 8852G (Dow Plastics)

Núcleo: LDPE 2 mil Mobil LGA 105

25 Procedimiento para extraer gas de 1-MCP y preparación de muestra

El 1-metilciclopropeno (1-MCP) se recibió en la forma de un complejo con polvo de ciclodextrina. Se estimó que el polvo contenía 5% en peso de 1-MCP. Para extraer el 1-MCP, se colocaron 500 g del polvo en una bolsa Tedlar de 3 L junto con un sobre que contenía 50 mL de agua desionizada. La bolsa se selló y el aire de laboratorio se evacuó del mismo. Una vez sellado y evacuado, el sobre de agua se abrió, poniendo el agua en contacto con el polvo. El MCP-1 gaseoso se produce del complejo CD/1-MCP cuando se expone a una alta humedad. Luego de un período de tiempo, la bolsa se llenó con gas 1-MCP. Luego se extrajeron 150 mL de 1-MCP gaseoso de la bolsa a través de la jeringa y se inyectaron en otra bolsa Tedlar de 3 L sellada y evacuada que contenía 75 láminas de película. Esta bolsa luego se colocó en un recipiente de presión. El recipiente se presurizó a 120 ± 5 psig. El recipiente se mantuvo a esta presión durante 40 horas. Luego de este período, las películas se retiraron del recipiente y la bolsa y se establecieron en una atmósfera de laboratorio controlada (20 °C, 50% HR) o un desecador.

Procedimiento de prueba

1. Película expuesta a una atmósfera de laboratorio o almacenada en un desecador - 6, 24, 168 horas.
2. Una muestra de película por frasco de 250 ml
3. El espacio libre de frasco se muestreó cuando estaba seco, se humedeció 1 hr y se humedeció 24 hr.

40 Luego de almacenarse en la atmósfera de laboratorio o desecador para la cantidad de tiempo deseada, se colocó una muestra de película en un frasco de 250 mL. El frasco se dejó asentar durante 1 hora a 20°C. Luego, se colocó una 1 mL alícuota del espacio libre en una columna PLOT de sílice fundido. Luego de que se tomó la muestra de espacio libre, se inyectaron 50 μ L de agua desionizada en el frasco para crear una atmósfera húmeda 100% dentro del frasco. Se tuvo cuidado para que el agua no entrara en contacto directo con la muestra. Una hora luego de la inyección del agua se analizó una segunda muestra de espacio libre. Se analizó una muestra de espacio libre final 45 24 horas luego de la inyección de agua. Las cromatografías de gas generadas se usaron para determinar el contenido de 1-MCP en el frasco.

Datos para película presurizada con 1-MCP

Tabla 1. La cantidad promedio de 1-MCP en el espacio libre de de frascos de 250 mL que contienen láminas de película del ejemplo 2 presurizada de 1-MCP que está seco, humedecido 1 hora y humedecido 24 horas. El contenido de humedad de la película fue <0,08% antes de la presurización de 1-MCP.

| Tiempo de exposición (hr) | Ej. 2 Expuesto a lab seco (ppm 1-MCP) | Ej. 2 Expuesto a lab humedecido 1 hr (ppm 1-MCP) | Ej. 2 Expuesto a lab humedecido 24 hr (ppm 1-MCP) | Ej. 2 Expuesto a disecador seco (ppm 1-MCP) | Ej. 2 Expuesto a disecador humedecido 1 hr (ppm 1-MCP) | Ej. 2 Expuesto a disecador humedecido 24 hr (ppm 1-MCP) |
|---------------------------|---------------------------------------|--|---|---|--|---|
| 6 | 0,00 | 0,97 | 1,02 | 0,00 | 1,20 | 1,23 |
| 24 | 0,00 | 0,93 | 0,94 | 0,00 | 1,13 | 1,11 |
| 168 | 0,00 | 0,97 | 1,00 | 0,00 | 1,35 | 1,23 |

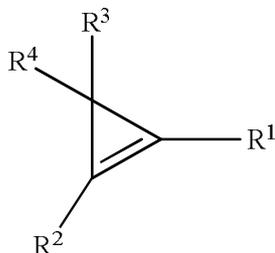
5 Los datos muestran adicionalmente la importancia de usar materiales termoplásticos secos y de recubrimiento para introducir el compuesto inhibidor en el interior del poro central de un compuesto de ciclodextrina a presión aumentada.

Lo anterior divulga realizaciones de la invención. En la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, "aproximadamente" modificando, por ejemplo, la cantidad de un ingrediente en una composición, concentración, volumen, temperatura de proceso, tiempo de proceso, rendimiento, tasa de flujo, presión y valores similares y rangos de los mismos, empleados para describir las realizaciones de la divulgación, se refiere a una variación en la cantidad numérica que pueda ocurrir, por ejemplo, a través de los procedimientos de medición y manipulación típicos usados para realizar compuestos, composiciones, concentrados o usar formulaciones; a través del error inadvertido en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, fuente o pureza de materiales de inicio o ingredientes usados para llevar a cabo los métodos y consideraciones próximas similares. El término "aproximadamente" también abarca cantidades que difieren debido al envejecimiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular, y cantidades que difieren debido a la mezcla o procesamiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular. Cuando se modifican con el término "aproximadamente" las reivindicaciones adjuntas a la presente incluyen equivalentes para estas cantidades. "Opcional" u "opcionalmente" significa que la circunstancia o evento descrito posteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye instancias donde el evento o circunstancia ocurre e instancias en las que no. La presente invención puede comprender adecuadamente, consistir en, o consistir específicamente en cualquiera de los elementos divulgados o descritos. Por lo tanto, la invención divulgada ilustrativamente en la presente puede realizarse adecuadamente en ausencia de cualquier elemento que no se divulga específicamente en la presente. El uso del singular típicamente incluye y al menos no excluye el plural.

25 La memoria descriptiva, figuras, ejemplos y datos proporcionan una explicación detallada de la invención. Sin embargo, la invención puede tomar la forma de no tejidos, fibras, películas, láminas, frascos, tapas y otras realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición termoplástica que comprende una poliolefina modificada, comprendiendo la poliolefina modificada 0,1% a 20% en peso de un resto de ciclodextrina injertado en una poliolefina modificada con anhídrido maleico, en donde las estructuras de poro central del resto de ciclodextrina comprenden 0,0001 a 3% en peso de un inhibidor olefínico de una generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor:



en donde R^1 es hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , R^2 es hidrógeno o un alquilo C_{1-16} , y R^3 y R^4 son hidrógeno o un alquilo C_{1-16} con la condición de que al menos uno de R^1 o R^2 sea metilo.

2. La composición de la reivindicación 1 en donde el inhibidor olefínico es 1-metil ciclopropeno.
3. La composición de la reivindicación 2 en donde 0,005 a 10% de las estructuras de poro central en la ciclodextrina están ocupadas por 1-metil ciclopropeno.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que comprende 1 a 85% en peso de una poliolefina y 0,1 a 65% en peso de una poliolefina modificada; en donde la poliolefina comprende un índice de fusión de 0,5 a 1500 g-10 min⁻¹ y la poliolefina modificada deriva de un polímero que tiene un índice de fusión de 0,7 a 800 g-10 min⁻¹.
5. Una fibra que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
6. La fibra de la reivindicación 5 que tiene un diámetro de 0,2 a 50 micrones.
7. Un envase que comprende una película o un material de envasado rígido o semirrígido que forma un espacio cerrado, en donde al menos una porción del envase comprende una composición de las reivindicaciones 1-4.
8. Un componente de envasado que comprende una composición de las reivindicaciones 1-4, comprendiendo el componente de envasado un cierre o inserto de envasado.
9. Un laminado que comprende una composición de las reivindicaciones 1-4.
10. Una red de polímero que comprende un recubrimiento, una tela tejida o no tejida, una película flexible, una película o lámina rígida o semirrígida, un componente de envasado termoformado u otro extrudido, moldeado por inyección u otra estructura de película o lámina, comprendiendo la red de polímero la composición de las reivindicaciones 1-4.
11. Un método para formar una composición termoplástica, comprendiendo el método:
- (i) formar una poliolefina modificada que comprende 0,1% a 20% en peso de un resto de ciclodextrina injertado en una poliolefina modificada con anhídrido maleico,
 - (ii) poner en contacto la poliolefina modificada con 0,5 a 10 moles de un inhibidor olefínico de generación de etileno en productos por mol de ciclodextrina en un espacio cerrado que tiene menos de 1% de humedad relativa, y
 - (iii) aplicar presión dentro del espacio cerrado de 1 a 5 atmósferas a una temperatura de 0°C a 100°C.
12. El método de la reivindicación 11 en donde el inhibidor olefínico es 1-metil ciclopropeno.
13. El método de la reivindicación 11 en donde la temperatura y la presión se mantienen durante 24 horas.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11-13 que comprende además combinar la poliolefina modificada con un material de polímero termoplástico libre de restos de ciclodextrina.
15. Uso de la fibra de las reivindicaciones 5-6, el envase de la reivindicación 7, el componente de envasado de la reivindicación 8, el laminado de la reivindicación 9 o la red de polímero de la reivindicación 10 para generar una cantidad inhibidora de etileno uniforme del inhibidor olefínico.