

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 462**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 27/00 (2006.01)

A01N 43/24 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2008** **PCT/US2008/051000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2008** **WO08089140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2008** **E 08713751 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 2109641**

54 Título: **Suministro de agentes de bloqueo y/o promoción de etileno**

30 Prioridad:

17.01.2007 US 880748 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

73 Titular/es:

AGROFRESH INC. (100.0%)
400 Arcola Road, P.O. Box 7000
Collegeville, PA 19426, US

72 Inventor/es:

BAIER, GRETCHEN;
NEWSHAM, MARK, D.;
GRAF, IRINA, V.;
SCHMITT, ROBERT, L.;
CHOPIN, LAMY, J., III;
DEGROOT, JACKIE;
WOOSTER, JEFFREY, J. y
DHADIALLA, TARLOCHAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 625 462 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

Suministro de agentes de bloqueo y/o promoción de etileno

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Las realizaciones descritas en el presente documento se refieren en general a sistemas de suministro para agentes bloqueadores de etileno. Más específicamente, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a composiciones que incluyen complejos de agentes bloqueadores de etileno y polímeros solubles en agua o hinchables en agua.

Antecedentes

- 10 El etileno es un regulador importante del crecimiento y desarrollo de plantas, que interactúan con proteínas receptoras de etileno en tejidos vegetales. En las frutas, las verduras y las plantas ornamentales cosechadas, el etileno puede promover el desarrollo del color, la maduración, estimular la dehiscencia en los frutos secos, promover la floración y reducir el alojamiento en los cereales. El etileno también puede ser producido por las plantas en cantidades biológicamente activas en respuesta a diversas tensiones, incluyendo sequía, heladas, acumulación de
15 agua o inundación, anoxia y diversos patógenos. Se sabe que esta producción asociada al estrés por etileno causa muerte celular programada que conduce a la muerte prematura de plantas o partes de plantas, incluyendo, por ejemplo, flores, hojas, frutas y verduras, a través de la unión con ciertos receptores de etileno en la planta. También se sabe que el etileno causa la abscisión de hojas y flores durante ciertas condiciones de crecimiento y estrés, y promueve el amarilleamiento de las hojas y el crecimiento raquítico, así como caída prematura de frutos, flores y
20 hojas. Además, se sabe que el etileno induce o acelera la maduración de las frutas y hortalizas cosechadas, lo que puede resultar en un ablandamiento excesivo y una mayor susceptibilidad a patógenos. Debido a estos efectos inducidos por el etileno, se buscan formas de controlar los efectos del etileno sobre las plantas.

- Los métodos actuales para controlar la vida útil de las plantas, frutas y verduras pueden incluir agentes bloqueadores del etileno (antagonistas de la acción del etileno o su biosíntesis), como se describirá con más detalle
25 a continuación. Además, los métodos para controlar la vida útil que se pueden usar en lugar de o en combinación con el antagonismo a etileno incluyen la cosecha antes de la maduración máxima, el tratamiento con inhibidores de fosfolipasas degradantes de la membrana (por ejemplo, hexanal y lisofosfatidiletanolamina), materiales de empaque que minimizan los deterioros, recubrimientos de cera en el producto o envasado, eliminadores de etileno, exposición al etileno para promover la maduración y modificación genética directa del organismo, entre otros.

- 30 La patente de los Estados Unidos No. 5.518.988 describe el uso de ciclopropano y sus derivados, incluyendo metilciclopropano, como agentes bloqueadores efectivos para la unión al etileno. Sin embargo, un problema importante con estos compuestos es que son típicamente gases inestables que presentan peligro de explosión cuando se comprimen.

- La Patente de los Estados Unidos No. 6.017.849 y la EP1237411 describen la incorporación de estos ciclopropanos gaseosos en un complejo de agente de encapsulación molecular con el fin de estabilizar su reactividad y proporcionar de este modo un medio conveniente y seguro de almacenar, transportar y aplicar o suministrar los compuestos activos a plantas, evitando los problemas que presentan los gases inestables. Para el derivado de ciclopropano más eficaz descrito en la Patente de Estados Unidos No 5.518.988, 1-metilciclopropano ("1-MCP"), el agente de encapsulación molecular preferido es una ciclodextrina, siendo la alfa-ciclodextrina la más preferida. La
40 encapsulación de 1-MCP mejora la estabilidad del producto durante el transporte y el almacenamiento permitiendo que el 1-MCP se suministre en forma de polvo y después se active poniendo en contacto el complejo con agua gaseosa o líquida para liberar el gas 1-MCP. De este modo, la aplicación o suministro de estos compuestos activos a las plantas se logra simplemente añadiendo agua al complejo de agente de encapsulación molecular.

- La Patente de Estados Unidos No 6.313.068 describe la encapsulación de derivados de ciclopropano de cadena más larga en ciclodextrina, entre otros agentes de encapsulación. También se describe el envasado del complejo 1-MCP, en el que el envase preferido está hecho de alcohol polivinílico. Cuando el consumidor está listo para usar el complejo, el consumidor puede disolver el polvo y el paquete en una solución acuosa y exponer la solución resultante a la planta.

- La Patente de Estados Unidos No 6.444.619 y la EP1192859 indican que las formulaciones en polvo sufren una serie de deficiencias que incluyen, por ejemplo, pulverización, dificultad para medir pequeñas cantidades (que pueden requerir que el material sea preenvasado) y dificultad para controlar la liberación del material encapsulado del polvo, y que sería ventajoso moderar la liberación de 1-MCP de modo que muy poco de él se libere durante los primeros minutos después de que el complejo se agregue al agua. Para superar estas deficiencias y moderar la liberación de 1-MCP, la patente US No 6.444.619 y EP1192859 describen que el 1-MCP encapsulado puede aglomerarse a
55 presión para formar comprimidos, obleas, gránulos, briquetas y formas similares.

La patente de los Estados Unidos No. 6.897.185 y la WO2002024171 describen la adición de un agente efervescente con una forma de tableta del complejo 1-MCP para acelerar la liberación de 1-MCP tras la exposición a la humedad. La acción efervescente puede facilitar el estallido del comprimido en un disolvente acuoso, promoviendo con ello la liberación de 1-MCP. La patente de los Estados Unidos No. 6.776.153 y la EP1304035 describen la mejora de la eficacia de la liberación de 1-MCP combinando el complejo 1-MCP con uno o más aditivos generadores de dióxido de carbono (una combinación de ácidos y carbonatos o bicarbonatos, tal como una combinación de ácido cítrico, bicarbonato de sodio y ácido benzoico).

La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2003220201 describe un método para suministrar gas ciclopropeno a plantas en un espacio cerrado. El método de suministro comprende burbujear gas a través de un volumen de agua que contiene una suspensión de un complejo ciclopropeno/ciclodextrina. La acción de burbujeo puede proporcionar la energía para liberar el ciclopropeno de su molécula portadora y luego facilitar el tránsito del ciclopropeno desde el agua a la atmósfera.

La patente de los Estados Unidos No. 6.426.319 y la EP1192858 describen la incorporación de un polímero superabsorbente (SAP) al complejo 1-MCP/ciclodextrina. El SAP puede proporcionar una liberación lenta del ciclopropeno del agente de encapsulación o puede proporcionar la liberación del ciclopropeno con sólo pequeñas cantidades de agua.

La patente US nº 6.548.448 y la EP1236397 describen la incorporación de un compuesto derivado de ciclopropeno con un material de envasado. Los materiales de envasado pueden incluir envases de cartón y plástico, cajas de madera, bolsas de papel, recubrimientos de cera, papel recubierto, películas plásticas y adhesivos. Las composiciones de película de plástico incluyen polietileno, polímeros de acetato de etil vinilo, alcohol polivinílico y poliestireno. Los materiales de envasado incluían (a) una bolsita/paquete dentro del cual el complejo 1-MCP estaba sellado térmicamente, o (b) películas expuestas al vapor de 1-MCP. Cuando el 1-MCP estaba en forma de un complejo, el 1-MCP se liberaba por exposición a la humedad, y cuando el 1-MCP no estaba en forma de un complejo, el 1-MCP se liberaba por simple difusión.

El documento WO2004101668 describe una composición de película de envasado que comprende una base termoplástica, una carga, un inhibidor de la respuesta al etileno y un material transmisor de la humedad. El antagonista de etileno incorporado en la película termoplástica se libera a través de la humedad de una planta contenida en el envase. Las bases termoplásticas descritas incluyen poliolefinas, policarbonatos, poliamidas, copolímeros de etil acetato de vinilo y metilacetato de etilo, y polisulfonas, entre otros. Se utilizó carbonato de calcio como carga y se utilizó polietilenglicol como material transmisor de la humedad.

La patente de los Estados Unidos No. 6.770.600 y la EP1340425 describen sustratos de suministro para el complejo 1-MCP que pueden ser de plástico, papel o tela a partir de fibras naturales o sintéticas. El agente de liberación puede ser un gel, tal como hidroxipropilmetilcelulosa o polivinilpirrolidona, revestido sobre papel, polipropileno, poliéster o polietileno no tejido o películas. El contacto de agua con el gel provoca la liberación de 1-MCP que penetra a través del sustrato poroso. El complejo 1-MCP/ciclodextrina puede incorporarse en geles hidrófilos aplicados como revestimientos, tales como una cinta. La cinta puede ser tirada a través de una cámara de agua o expuesta a la humedad para liberar el 1-MCP. Los geles hidrófilos de la Patente de Estados Unidos Nº 6.770.600 y la EP1340425 se aplican como recubrimientos a un sustrato no soluble, no a películas que se disolverían tras la exposición a suficiente agua.

Otros métodos de suministro incluyen sistemas de dos compartimentos, en los que se proporciona agua en un compartimento y el complejo 1-MCP en el otro. Al romper la separación entre los dos compartimentos, el contenido se mezcla para activar y liberar el 1-MCP.

Los polvos, comprimidos y películas descritos anteriormente pueden presentar problemas de manipulación, y pueden tardar en disolverse o no liberar de forma controlable el 1-MCP. En consecuencia, existe la necesidad de maneras más convenientes, efectivas y eficientes de liberar y suministrar 1-MCP.

Resumen de la invención

En un aspecto, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a una composición que incluye un complejo de agente bloqueador de etileno formado a partir del producto de un agente bloqueador de etileno y un huésped y al menos un polímero soluble en agua o acuoso en el que el complejo de bloqueo de etileno y el al menos un polímero soluble en agua están entremezclados y en el que el por lo menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua se selecciona del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

En un aspecto, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a un proceso de formación de una estructura que incorpora un agente bloqueador de etileno que comprende mezclar un complejo de agente bloqueador de etileno que comprende el producto de un agente bloqueador de etileno y un huésped con al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua para formar una composición, y procesar la composición para formar una estructura, en el que el al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua se selecciona del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y

alcohol polivinílico.

En un aspecto, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a un método para exponer plantas a un agente bloqueador de etileno, comprendiendo el método colocar una composición que comprende un complejo de agente bloqueador de etileno y un polímero degradable próximo a una planta exponiendo el polímero degradable a una condición que efectuará la liberación de un agente bloqueador de etileno del complejo de agente bloqueador de etileno, en el que el polímero degradable es un polímero soluble en agua o hinchable en agua seleccionado del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

Otros aspectos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 compara gráficamente los resultados experimentales para las velocidades de liberación de las películas que comprenden 1-MCP de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento a polvos 1-MCP/alfa-ciclodextrina.

La Figura 2 compara gráficamente los resultados experimentales para las velocidades de liberación de diversas películas, sobres y sustratos que comprenden o están recubiertos con composiciones que comprenden 1-MCP según las realizaciones descritas en el presente documento.

Descripción detallada

En un aspecto, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a composiciones y estructuras útiles para suministrar agentes bloqueadores de etileno. En otros aspectos, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a dispersiones, espumas, revestimientos, películas, espumas y fibras que comprenden complejos de agentes bloqueadores de etileno. En otros aspectos, las realizaciones descritas en el presente documento se refieren a dispersiones, espumas, revestimientos, películas, espumas y fibras o estructuras fibrosas que comprenden complejos de agentes bloqueadores de etileno y polímeros solubles en agua o hinchables en agua.

Algunos de los revestimientos, estructuras y sustratos útiles en las realizaciones descritas en el presente documento pueden formarse a partir de dispersiones, materiales espumosos y espumas. Por ejemplo, los revestimientos o espumas útiles en las realizaciones pueden formarse a partir de espumas o dispersiones espumadas. Como se usa en este documento, los términos "espumación" o "espumado" se refieren a un proceso en el que se incorporan volúmenes sustanciales de aire, u otro gas, en un líquido donde, en algunas realizaciones, al menos 80 por ciento en volumen de la composición resultante (el material espumado) consiste en el componente gaseoso. En otras realizaciones, al menos 85 por ciento en volumen del material espumado consiste en el componente gaseoso; y al menos 90 por ciento en volumen en aun otras realizaciones. El líquido puede ser una solución molecular, una solución micelar, o una dispersión en un medio acuoso u orgánico. En general, el líquido espumado se crea mediante procedimientos mecánicos tales como mezclado de alto cizallamiento en condiciones atmosféricas u opcionalmente inyección de gas en el sistema mientras se mezcla. El término "espuma", tal como se utiliza aquí, se refiere a un líquido que ha sido espumado, como se ha descrito anteriormente, antes de secar o retirar el medio líquido.

El término "material de espuma", como se usa en el presente documento, se refiere a una estructura elástica formada eliminando una porción del medio líquido de una espuma, es decir, al menos una porción, una porción sustancial o todo el medio líquido puede ser retirado. Tal como se usa en el presente documento, el secado y la eliminación se pueden usar indistintamente, y pueden incluir la eliminación térmica y/o mecánica del medio líquido. La formación de materiales de espuma a partir de espumas de acuerdo con realizaciones descritas en la presente invención se puede describir como sigue. Una espuma puede incluir bolsas de vapor dentro de una dispersión, donde la dispersión incluye partículas de polímero en un medio líquido. Cuando el medio líquido se retira de la espuma durante un proceso de secado o eliminación, las partículas de polímero pueden unirse y fundirse creando una película o barras interconectadas alrededor de las burbujas de vapor atrapadas, dando estabilidad a la estructura resultante. La formación de película puede depender de variables que incluyen el punto de fusión de los polímeros dentro de la espuma, la velocidad de eliminación (es decir, velocidad de evaporación) del medio líquido, y composición general de espuma, entre otros. Por ejemplo, a medida que se separa el agua de una espuma formada a partir de una dispersión acuosa, los polímeros contenidos en la dispersión pueden unirse, formando una película, dando estructura y elasticidad a la espuma resultante. En algunas realizaciones, pueden formarse espumas donde la cantidad de líquido residual varía de 0 a 20 por ciento en peso; 0 a 10 por ciento en peso en otras realizaciones; y de 0 a 8 por ciento en otras realizaciones.

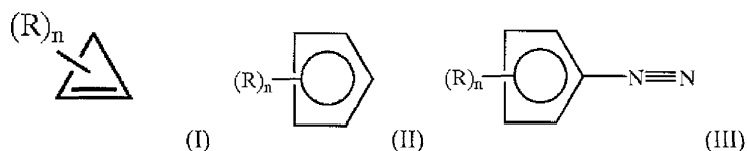
Como se ha descrito anteriormente, las realizaciones de las diversas estructuras y composiciones que contienen o incorporan aditivos de bloqueo de etileno pueden incluir diversos sustratos, incluidas fibras, películas, materiales no tejidos, telas y espumas. Los recubrimientos o estructuras pueden formarse a partir de dispersiones, materiales de espuma y espumas, cada uno de los cuales puede incluir aditivos tales como agentes estabilizadores de la dispersión, tensioactivos espumantes y otros aditivos. Adicionalmente, realizaciones de los recubrimientos y

estructuras descritos en la presente invención incluyen agentes bloqueadores de etileno y complejos de agentes bloqueadores de etileno. Cada uno de estos componentes y métodos para formar las estructuras útiles para suministrar agentes bloqueadores de etileno descritos aquí se describen con más detalle a continuación.

Agentes y complejos de bloqueo de etileno formados a partir de los mismos

- 5 El agente bloqueador de etileno útil en las realizaciones aquí descritas para bloquear el sitio de unión de etileno en plantas incluye todos los compuestos convencionales que inhiben las respuestas de etileno en plantas, tales como, pero sin limitarse a, ciclopentadieno, ciclopropeno, diazociclopentadieno, 1-metilciclopropeno, 3,3-dimetilciclopropeno, metilenociclopropano, trans-cicloocteno, cis-cicloocteno, 2,5-norbornadieno, y derivados de los mismos. Los agentes de bloqueo de etileno pueden incluir también los compuestos que inhiben las respuestas de etileno en las plantas descritas en las siguientes referencias, Patentes de Estados Unidos N° 3.879.188, 5.100.462, 10 5.518.988 y 6.017.849, 6.313.068, 6.426.319, 6.444.619, 6.548.448, 6.562.748, 6.762.153, 6.770.600 y 6.897.185, la publicación de patente PCT WO2004101668 y Sisler y colaboradores, Plant Growth Reg. 9, 157-164, 1990. En algunas realizaciones, el agente para bloquear el sitio de unión de etileno en plantas es 1-metilciclopropeno.

- 15 Los derivados de ciclopropeno, ciclopentadieno y diazociclopentadieno pueden representarse por las siguientes fórmulas (I), (II) y (III), respectivamente:



- 20 donde n es un número entero de 1 a 4. Los grupos R adecuados pueden incluir hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 saturado o insaturado, hidroxi, halógenos y alcoxi C_1 a C_4 , amino y carboxi. El término "alquilo" se define aquí para referirse a grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo.

- En otras realizaciones, los agentes bloqueadores de etileno pueden incluir inhibidores de la biosíntesis de etileno, incluyendo aminoetoxivinilglicina (el ingrediente activo de RETAIN (disponible de Valent Bio-Sciences). Los inhibidores de la biosíntesis de etileno pueden incluir también ácido alfa-amino-isobutírico, (aminooxi)-amino-isobutirato, ácido acético, metoxivinilglicina, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, entre otros.

- 25 En otras realizaciones, los agentes bloqueadores de etileno pueden incluir agentes que previenen la maduración de frutas y verduras o el manchado de frutas y verduras cortadas, incluyendo inhibidores de fosfolipasas degradantes de membranas de frutas y vegetales. Los inhibidores de las fosfolipasas que degradan la membrana de las frutas y vegetales pueden incluir hexanal, lusofofatidiletanolamina y sus derivados. Los inhibidores de fosfolipasas degradantes de membranas de frutas y vegetales también pueden incluir citoquinas, tales como N- (2-cloro-4- 30 piridinil) N-fenil urea, un ingrediente activo de PRESTIGE (disponible en Valent Bio-Sciences).

- Los agentes bloqueadores de etileno descritos anteriormente, incluyendo compuestos que inhiben la respuesta etilénica en plantas, compuestos que inhiben la biosíntesis de etileno, e inhibidores de fosfolipasa, se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más, en composiciones y estructuras descritas en el presente documento. Los 35 agentes adecuados se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N° 6.153.559; 6.514.914; 6.426.105; Y 5.110.341.

- Muchos de los agentes bloqueadores de etileno anteriormente descritos pueden ser gaseosos, incluyendo 1-MCP. Los complejos pueden formarse a partir de los agentes bloqueadores de etileno anteriormente descritos para superar problemas de inestabilidad, manipulación y vida útil, entre otros. Por ejemplo, el 1-MCP es un gas a 40 temperatura ambiente y presión ambiente, y puede estabilizarse por complejación utilizando diversas formas de química huésped-huésped, incluyendo, pero no limitándose a, agentes de encapsulación molecular, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, clatratos, criptandos, polímeros de impresión molecular (MIPS) y pinzas moleculares, entre otros. Los complejos huésped-huésped formados usando estas y otras formas de química huésped-huésped se denominarán aquí complejos de agente bloqueador de etileno.

- En algunas realizaciones, se puede formar un complejo de agente bloqueador de etileno entre un agente de 45 encapsulación molecular y los agentes bloqueadores de etileno anteriormente descritos, muchos de los cuales pueden ser gaseosos. Por ejemplo, el 1-MCP es un gas a temperatura ambiente y presión ambiente, y puede estabilizarse por complejación con un vehículo sólido. Tras la exposición del complejo de agente bloqueador de etileno a la humedad, el vehículo puede disolverse o sufrir un cambio conformacional, liberando el agente bloqueador de etileno gaseoso. Los métodos para formar los complejos de agente bloqueador de etileno útiles en las 50 realizaciones descritas en la presente invención se pueden encontrar en varias de las referencias dadas anteriormente referidas a agentes bloqueadores de etileno.

Un agente de encapsulación molecular es un compuesto que puede tener una estructura de bloqueo y clave, similar a una enzima, por lo que un sustrato encaja selectivamente en el sitio de encapsulación. En algunas realizaciones,

el agente de encapsulación molecular puede ser alfa-ciclodextrina. En otras realizaciones, también pueden usarse agentes de encapsulación molecular tales como éteres de corona, polioxialquilenos, proforinas, polisiloxanos, fosfazenos y zeolitas. En otras realizaciones, los agentes de encapsulación molecular pueden incluir beta-ciclodextrina y gamma-ciclodextrina. El agente complejante preferido puede variar dependiendo del tamaño del sustituyente R, y un experto en la técnica apreciará que se puede usar cualquier mezcla de agentes encapsulantes. En ciertas realizaciones, puede usarse un complejo formado entre 1-MCP y alfa-ciclodextrina.

En algunas realizaciones de las composiciones y estructuras que incorporan los complejos de agente bloqueador de etileno descritos en el presente documento, el agente bloqueador de etileno puede estar presente en el complejo de agente bloqueador de etileno en una cantidad de 0,05 a 0,5 por ciento en peso; de 0,15 a 0,4 por ciento en peso en otras realizaciones; y de 0,2 a 0,35 por ciento en peso en otras realizaciones.

En otras realizaciones, la complejación del agente bloqueador de etileno se puede llevar a cabo utilizando diversos clatratos, compuestos jaula, complejos huésped-huésped, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación y aductos. Estos complejos pueden liberar un agente de bloqueo de etileno atrapado por encima de una temperatura a la que el complejo se vuelve inestable en algunas realizaciones. En otras realizaciones, los intercalados pueden liberar un agente de bloqueo de etileno atrapado durante la deshidratación, o cuando el intercalado cae por debajo de una concentración dada de agua.

En otras realizaciones, se puede formar un complejo de agente bloqueador de etileno usando polímeros con impresión molecular (MIPS) u otros sistemas biomiméticos. MIPS puede incluir polímeros formados en presencia de una molécula que se extrae posteriormente, dejando así atrás cavidades complementarias. Se han desarrollado varios sistemas de polímeros para su uso en tecnología de impresión molecular, incluyendo sistemas basados en poliácido, a base de poliácido, basados en poliestireno y polisiloxanos. Estos sistemas MIPS basados en polímero pueden incluir comonómeros funcionales incluyendo ácidos carboxílicos (tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilbenzoico), ácidos sulfónicos (como ácido acrilamido-metilpropanosulfónico) y bases heteroaromáticas (débiles) tales como vinilpiridina, vinilimidazol, un derivado de ácido iminodiacético y otros. Estos sistemas basados en polímeros están comúnmente reticulados hasta un grado muy alto (70-90%) para conseguir especificidad molecular, y los reticulantes pueden incluir isómeros de divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol (EDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM), triacrilato de pentaeritritol (PETRA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETEA), entre otros.

En otras realizaciones, el agente bloqueador de etileno puede estar encapsulado en un microbalón, microcápsula o microesfera. El compuesto que forma la microencapsulación puede ser total o parcialmente hidrosoluble, hinchable en agua (incluyendo expansión debido a presión osmótica), inestable en temperatura, degradable térmicamente, o combinaciones de los mismos, como se describe a continuación, para liberar el bloqueo del agente de etileno cuando se obtiene o se encuentra una condición de liberación deseada. En otras realizaciones, la microencapsulación puede ser sensible a la presión. Por ejemplo, la microencapsulación puede ser estable a altas presiones y después de lo cual la aplicación, tal como pulverizando un campo, la microencapsulación se vuelve inestable a las presiones atmosféricas, liberando el agente bloqueador de etileno. En otras realizaciones, el agente bloqueador de etileno puede estar encapsulado en un revestimiento de vidrio de polimerización en fase vapor (VPP) que se descompone bajo estrés físico. En otras realizaciones, el agente bloqueador de etileno puede estar contenido en fibras elásticas o fibras bicomponentes elásticas, donde el complejo de agente bloqueador de etileno puede ser liberado o expuesto por la tensión o tensión de las fibras. En otras realizaciones, el agente bloqueador de etileno puede encapsularse en microesferas o células de espumas de células cerradas.

En diversas realizaciones, pueden utilizarse componentes para la liberación controlada o la exposición de los agentes o complejos de bloqueo de etileno al calentar, enfriar, almacenar agua o inundar o condiciones de sequía. En otras realizaciones, los agentes o complejos de bloqueo de etileno pueden ser expuestos o liberados tras la captación o detección de agotamiento mineral, insectos (biosensores), feromonas diversas, patógenos, trazas de insectos (tales como el limo de una babosa o caracol) o similares.

En otras realizaciones, los agentes bloqueadores de etileno y los complejos pueden embeberse en un material o perla de intercambio iónico, zeolitas naturales y zeolitas artificiales. Los materiales de intercambio iónico pueden incluir resinas tales como poliestireno reticulado, y pueden incluir grupos funcionales que incluyen grupos ácido sulfónico (por ejemplo, poliestirenosulfonato de sodio o poliamidas), grupos trimetilamonio (por ejemplo, poliAPTAC), grupos ácido carboxílico y grupos amino (por ejemplo polietilenamina), entre otros.

Como se ha mencionado brevemente arriba, puede ser deseable efectuar la liberación de agentes bloqueadores de etileno a partir de composiciones y estructuras que incorporen el agente bloqueador de etileno o complejos de agente bloqueador de etileno en momentos deseados o bajo ciertas condiciones, tales como sequía, inundación y otros. También puede ser deseado controlar o medir la liberación de los agentes bloqueadores de etileno. Para dar lugar a las características de liberación del agente de bloqueo de etileno deseadas, el agente bloqueador de etileno o el complejo de agente bloqueador de etileno puede mezclarse con una o más composiciones o polímeros degradables o inestables, incluyendo fotosoldizables, hidrosolubles, degradables, degradables con UV, sensibles a la temperatura, o reactivos con agua y polímeros. En algunas realizaciones, pueden usarse polímeros insolubles en agua para controlar la liberación de agentes bloqueadores de etileno a partir de las composiciones y estructuras. En

aún otras realizaciones, las composiciones que incluyen los complejos de agente bloqueador de etileno se pueden formar en dispersiones, espumas, materiales espumados y otras estructuras.

Polímeros degradables (o inestables)

- 5 Las composiciones descritas en el presente documento incluyen al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua seleccionado del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

Los polímeros certificados GRAS adecuados para uso en las estructuras hidrosolubles y hinchables en agua incluyen poli(vinilpirrolidona).

- 10 En algunas realizaciones, la relación de polímero degradable a complejo de agente bloqueador de etileno puede variar de 20: 1 a 1:10 en peso. En otras realizaciones, la relación de polímero degradable a complejo de agente bloqueador de etileno puede ser de 9:1 a 1:1 en peso; y de 3:1 a 1:1 en peso en otras realizaciones. En otras realizaciones, la relación de polímero degradable a complejo de agente bloqueador de etileno puede ser de 1:1 a 1:9; y de 1:1 a 1:3 en aún otras realizaciones.

- 15 En algunas realizaciones, la relación de polímero soluble en agua a complejo de agente bloqueador de etileno puede variar de 20:1 a 1:10 en peso. En otras realizaciones, la relación de polímero soluble en agua a complejo de agente bloqueador de etileno puede ser de 9:1 a 1:1 en peso; y de 3:1 a 1:1 en peso en otras realizaciones. En otras realizaciones, la proporción de polímero soluble en agua respecto al complejo de agente bloqueador de etileno puede ser de 1:1 a 1:9; y de 1:1 a 1:3 en aún otras realizaciones.

- 20 En algunas realizaciones, la proporción de polímero hinchable en agua a complejo de agente bloqueador de etileno puede estar comprendida entre 20:1 y 1:10 en peso. En otras realizaciones, la relación de polímero hinchable en agua a complejo de agente bloqueador de etileno puede ser de 9:1 a 1:1 en peso; y de 3:1 a 1:1 en peso en otras realizaciones. En otras realizaciones, la relación de polímero hinchable en agua a complejo de agente bloqueador de etileno puede ser de 1:1 a 1:9; y de 1:1 a 1:3 en aún otras realizaciones.

Polímeros insolubles en agua

- 25 Las composiciones y películas descritas aquí pueden incluir polímeros insolubles en agua. Los polímeros insolubles en agua útiles en algunas realizaciones pueden incluir homopolímeros, copolímeros, interpolímeros e interpolímeros de múltiples bloques de monómeros olefínicos tales como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno, como se representa típicamente por polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1- Buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-1-buteno y copolímero de propileno-1-buteno. En otras realizaciones, los
- 30 polímeros insolubles en agua pueden incluir copolímeros (incluyendo elastómeros) de una alfa-olefina con un dieno conjugado o no conjugado, como típicamente representado por copolímero de etileno-butadieno y copolímero de etileno-etilideno-norborneno; y poliolefinas (incluyendo elastómeros) tales como copolímeros de dos o más alfa-olefinas con un dieno conjugado o no conjugado, típicamente representado por copolímero de etileno-propileno-butadieno, copolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno, copolímero de etileno-propileno-1,5-hexadieno, y copolímero de etileno-propileno-etilideno-norborneno; Copolímeros de etileno-compuesto de vinilo tales como copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-alcohol vinílico, copolímero de etileno-cloruro de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico o de etileno- (met)acrílico y copolímero de etileno- (met)acrilato; Copolímeros de estireno (incluyendo elastómeros) tales como poliestireno, ABS, copolímero de acrilonitrilo-estireno, copolímero de α -metilestireno-estireno, alcohol estireno-vinílico, estireno-acrilatos tales como estireno-metilacrilato, estireno-butilacrilato, estireno-butadienoacrilato y estireno-butadienos y polímeros de estireno reticulados; y copolímeros de bloque de estireno (incluyendo elastómeros) tales como copolímero de estireno-butadieno e hidratos de los mismos, y copolímero de tres bloques de estireno-isopreno-estireno; compuestos de polivinilo tales como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, acrilato de polimetilo y metacrilato de polimetilo; Poliamidas tales como nylon 6, nylon 6,6 y nylon 12; poliésteres termoplásticos tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno; policarbonato, óxido de polifenileno y similares; y resinas vítreas a base de hidrocarburos, incluyendo polímeros de poli-diciclopentadieno y polímeros relacionados (copolímeros, terpolímeros); monoolefinas saturadas tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo y similares; ésteres vinílicos tales como ésteres de ácidos monocarboxílicos, incluyendo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de dodecilo, acrilato de n-octilo, acrilato de fenilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo y similares; poliuretanos; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, y mezclas de los mismos; resinas producidas por metátesis de apertura de anillo y polimerización por metátesis cruzada y similares. Estas resinas se pueden usar solas o en combinaciones de dos o más.

- 55 Las composiciones que contienen agentes bloqueadores de etileno y los polímeros degradables e insolubles en agua descritos anteriormente se pueden incorporar también en una estructura, tales como tejidos no tejidos, tejidos, sustratos recubiertos, sustratos impregnados y similares. En algunas realizaciones, las composiciones y sustratos pueden incluir los polímeros descritos anteriormente. En otras realizaciones, las estructuras pueden estar formadas a partir de materiales naturales o sintéticos, incluyendo poliolefinas, tales como, polietileno, polipropileno,

polibutileno y similares; Poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), ácido poli(β -málico) (PMLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(p- dioxanona) (PDS), poli(3-hidroxibutirato) (PHB), y similares; poliamidas, tales como nilones (nylon-6, nylon-6,6, nylon-6,12 y otros); poliamidas, tales como KEVLAR®, NOMEX® y similares, TEFLON®, y nilones de poliéster (EP); ésteres celulósicos; éteres celulósicos; nitratos celulósicos; acetatos celulósicos; acetatos butiratos celulósicos; etil celulosa; celulosas regeneradas, tales como viscosa, rayón y similares; algodón; lino; seda; cáñamo; y sus mezclas. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir polímeros tales como etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Las poliolefinas adecuadas pueden incluir polietileno lineal o de baja densidad, polipropileno (incluyendo sus versiones atáctica, isotáctica, sindiotáctica y modificada por impacto) y poli(4-metil-1-penteno). Los polímeros estirénicos adecuados pueden incluir poliestireno, poliestireno modificado con caucho (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), SAN modificado con caucho (ABS o AES) y copolímeros de estireno y anhídrido maleico. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir madera, metal, arcillas, plásticos y otros materiales comúnmente usados para plantar, envasar, transportar, cosechar, encharcar y soportar plantas, frutas, verduras y similares.

Las realizaciones descritas en el presente documento también pueden incluir una fibra polimérica que puede incluir al menos un interpolímero de olefina de múltiples bloques. Los interpolímeros olefínicos multibloque adecuados pueden incluir los descritos en la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 60/818.911, por ejemplo. El término "copolímero de múltiples bloques" o "interpolímero de múltiples bloques" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") unidos preferiblemente de una manera lineal, es decir, un polímero que comprende químicamente unidades diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. En ciertas realizaciones, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en el mismo, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño de cristalita atribuible a un polímero de tal composición, el tipo o grado de tacticidad (isotático o sindiotático), regiorregularidad o regioirregularidad, la cantidad de ramificación, incluyendo ramificación de cadena larga o hiperramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad química o física.

Como otra resina adecuada, pueden usarse los productos de esterificación de un ácido di- o poli-carboxílico y un diol que comprende un difenol. Estas resinas se ilustran en la Patente de Estados Unidos N° 3.590.000. Otros ejemplos específicos de resinas incluyen copolímeros de estireno/metacrilato, y copolímeros de estireno/butadieno; estireno butadienos polimerizados en suspensión; resinas de poliéster obtenidas de la reacción de bisfenol a y óxido de propileno seguido de la reacción del producto resultante con ácido fumárico; y resinas de poliéster ramificadas resultantes de la reacción de dimetiltereftalato, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol y pentaeritritol, acrilatos de estireno y mezclas de los mismos.

Además, realizaciones específicas de la presente descripción pueden emplear polímeros basados en etileno, polímeros basados en propileno, copolímeros de propileno-etileno y copolímeros estirénicos como un componente de una composición. Otras realizaciones de la presente descripción pueden usar resinas de poliéster, incluyendo aquellas que contienen dioles alifáticos tales como UNOXOL 3,4 diol, disponible en The Dow Chemical Company (Midland, MI).

En realizaciones específicas, pueden usarse poliolefinas tales como polipropileno, polietileno, sus copolímeros y mezclas, así como terpolímeros de etileno-propileno-dieno. En algunas realizaciones, los polímeros olefínicos preferidos incluyen polímeros homogéneos, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.645.992 concedida a Elston; polietileno de alta densidad (HDPE), como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.076.698 concedida a Anderson; polietileno lineal de baja densidad heterogéneamente ramificado (LLDPE); polietileno de densidad lineal ultra baja ramificada heterogéneamente (ULDPE); copolímeros de etileno/alfa-olefina linealmente ramificados homogéneamente; polímeros de etileno/alfa-olefinas sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, que pueden prepararse, por ejemplo, mediante los procedimientos descritos en las Patentes de Estados Unidos N° 5.272.236 y 5.278.272, y polímeros y copolímeros de etileno polimerizados por radicales libres de alta presión tales como polietileno de baja densidad (LDPE) o polímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).

Las composiciones de polímeros y sus mezclas, descritas en las Patentes de Estados Unidos N° 6.566.446, 6.545.088, 6.538.070, 6.448.341, 6.316.549, 6.111.023, 5.869.575, 5.844.045 o 5.677.383, también pueden ser adecuadas en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, las mezclas pueden incluir dos diferentes polímeros Ziegler-Natta. En otras realizaciones, las mezclas pueden incluir mezclas de un polímero de Ziegler-Natta y un polímero de metaloceno. En aún otras realizaciones, el polímero usado aquí puede ser una mezcla de dos polímeros de metaloceno diferentes. En otras realizaciones, se pueden usar polímeros catalizadores de sitio único.

En algunas realizaciones, el polímero es un copolímero o interpolímero basado en propileno. En algunas realizaciones particulares, el copolímero o interpolímero de propileno/etileno se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. El término secuencias de propileno sustancialmente isotácticas y términos similares significan que las secuencias tienen una tríada isotáctica (mm) medida por RMN ^{13}C de más de aproximadamente 0,85 en una realización; mayor que aproximadamente 0,90 en otra realización; mayor que

aproximadamente 0,92 en otra realización; y mayor que aproximadamente 0,93 en otra realización más. Las tríadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 5.504.172 y WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de tríada en la cadena molecular de copolímero determinada por los espectros de RMN ¹³C.

- 5 Algunos de los polímeros de poliolefina descritos anteriormente pueden proporcionarse bajo diversos nombres comerciales, incluyendo VISTAMAXX, VISTALON y EXXELOR, disponible en ExxonMobil Corp., y VERSIFY, INFUSE, AFFINITY, ENGAGE, ATTANE, PRIMACOR, ELITE, DOWLEX, INSPIRE, Disponible en The Dow Chemical Co., Midland, MI.

- 10 En algunas realizaciones, la relación de polímero soluble en agua a polímero insoluble en agua puede estar comprendida entre 100:1 y 1:100 en peso. En otras realizaciones, la relación de polímero soluble en agua a polímero insoluble en agua puede variar de 90:1 a 1:90 en peso; de 50: 1 a 1:50 en peso en otras realizaciones; y de 10:1 a 1:10 en aún otras realizaciones.

Polímeros funcionalizados

- 15 Los polímeros, copolímeros, interpolímeros e interpolímeros multibloques solubles en agua, hinchables en agua e insolubles en agua descritos anteriormente pueden ser funcionalizados incorporando al menos un grupo funcional en la estructura polimérica. Ejemplos de grupos funcionales pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos mono- y di-
funcionales etilénicamente insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos mono- y di-
funcionales etilénicamente insaturados, sales de los mismos y ésteres de los mismos. Dichos grupos funcionales pueden injertarse en un
polímero o pueden copolimerizarse con comonómeros adicionales para formar un interpolímero que incluye el
comonómero funcional y opcionalmente otros comonómeros. Los medios para injertar grupos funcionales se
describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 4.762.890, 4.927.888 y 4.950.541. Un grupo
funcional particularmente útil es el anhídrido maleico.

- 25 La cantidad del grupo funcional presente en el polímero funcional puede variar. El grupo funcional puede estar presente en una cantidad de al menos aproximadamente 1 por ciento en peso en algunas realizaciones; al menos
aproximadamente 5 por ciento en peso en otras realizaciones; y al menos aproximadamente 7 por ciento en peso en otras
realizaciones. El grupo funcional puede estar presente en una cantidad menor que aproximadamente 40 por
ciento en peso en algunas realizaciones; Menos de aproximadamente 30 por ciento en peso en otras realizaciones;
y menos de aproximadamente 25 por ciento en peso en aún otras realizaciones.

Aditivos:

- 30 Las dispersiones, espumas, películas y composiciones descritas aquí pueden incluir agentes formadores de película, agentes plastificantes, agentes tensioactivos (es decir, agentes estabilizadores de la dispersión, agentes
emulsionantes, tensioactivos espumantes), agentes espesantes, agentes aglutinantes, ingredientes efervescentes y
agentes formadores de CO₂, agentes formadores de gel, agentes transmisores de agua, polímeros
superabsorbentes, materiales higroscópicos y otros aditivos. En otras realizaciones, las composiciones descritas
aquí pueden incluir otros productos químicos y compuestos aplicados rutinariamente a plantas, incluyendo
insecticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, factores de crecimiento, y similares.

- 40 El ingrediente efervescente se puede incorporar en realizaciones de las composiciones y películas descritas en el presente documento para controlar la liberación del agente para bloquear el sitio de unión de etileno de la
composición en contacto con agua. Puede utilizarse cualquier mezcla de reacción que pueda generar un efecto
efervescente, incluyendo una mezcla de un compuesto alcalino y un compuesto ácido, que puede estar en forma
sólida a temperatura ambiente. Los compuestos ácidos pueden incluir ácido tartárico, ácido cítrico, ácido fumárico,
ácido salicílico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido málico, ácido glicólico, ácido omítúrico y ácido
glucónico. Los compuestos alcalinos pueden incluir NaHCO₃, KHCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaKCO₃, carbonato
de glicol de sodio y sus mezclas. Al contacto de las composiciones o películas descritas en el presente documento
45 con agua, el compuesto alcalino puede reaccionar con el compuesto ácido para generar gas dióxido de carbono.

Algunas realizaciones de las composiciones y películas descritas en el presente documento pueden incluir también plastificantes. Los plastificantes certificados GRAS adecuados pueden incluir, por ejemplo, glicerina, sorbitol, cualquiera de los glicoles, polisorbato 80, trietil titrato, acetil trietil titrato y citrato de tributilo. En otras realizaciones, los plastificantes pueden incluir triacetina, monoacetina y diacetina.

- 50 Se pueden usar agentes espesantes cuando se desea controlar la viscosidad de las composiciones y dispersiones descritas en el presente documento. Los agentes espesantes pueden incluir productos naturales tales como gomas de xantano, o agentes químicos tales como polímeros y geles de poliácridamida. En otras realizaciones, los agentes
espesantes pueden incluir metilcelulosa, carboximetilcelulosa y similares. Los espesantes adecuados también
pueden incluir ALCOGUM™ VEP-II (una designación comercial de Alco Chemical Corporation) y PARAGUM™ 241
(una designación comercial de Para-Chem Southern, Inc.). Otros espesantes adecuados pueden incluir derivados de
celulosa tales como productos METHOCEL™ (una designación comercial de The Dow Chemical Company). Los
55 agentes espesantes también pueden incluir productos naturales tales como gomas de xantano, o agentes químicos

tales como polímeros y geles de poli(acrilamida). Los espesantes se pueden utilizar en cualquier cantidad necesaria para preparar una dispersión de la viscosidad deseada.

En ciertas aplicaciones, puede ser deseable aumentar la humectabilidad de las composiciones mediante la adición de tensioactivos. Ejemplos de tensioactivos no iónicos comestibles que se pueden usar incluyen ésteres de ácidos grasos de polioxietileno sorbitán, ésteres de polioxietileno y alquil de polioxietileno. Un ejemplo de un agente tensioactivo adecuado comercialmente disponible que puede usarse es el polisorbato 80, que es una mezcla de ésteres oleato de sorbitol y anhídridos de sorbitol, que consiste predominantemente en el monoéster, condensado con aproximadamente 20 moles de óxido de etileno. También se puede usar un agente humectante de relleno en algunas realizaciones. Los agentes humectantes de carga útiles incluyen sales de fosfato tales como hexametafosfato de sodio.

Los tensioactivos utilizados pueden incluir uno o más tensioactivos no iónicos. En algunas realizaciones, los tensioactivos pueden incluir mezclas de un éster de ácido graso de polioxietileno sorbitán, un éter de polioxietileno alquil, o un derivado de aceite de ricino de polioxietileno con uno o más polialcoholes. Los polialcoholes pueden incluir propilenglicol, polietilenglicol u otros polialcoholes comúnmente utilizados en productos alimenticios, de alimentos, cosméticos o farmacéuticos. En otras realizaciones, la mezcla puede incluir un éster de ácido graso de polioxietileno sorbitán y glicerol. Otra combinación de tensioactivos puede incluir un primer componente tal como un éster de ácido graso de polioxietileno sorbitán o un copolímero de bloque de alfa-hidromega-hidroxipoli(oxietileno) poli(oxipropileno) poli(oxietileno) y un segundo componente tal como un éter de polioxietileno alquil éter o un derivado de aceite de ricino de polioxietileno. En otras realizaciones, los tensioactivos pueden incluir mono y diglicéridos de ácidos grasos y ésteres de polioxietileno sorbitol, tales como, Atmos 300 y Polisorbato 80. Otros tensioactivos adecuados pueden incluir ácido plúrico, laurilsulfato de sodio y similares.

Mientras que los almidones pueden proporcionar una película con un nivel de tortuosidad inicial, la tortuosidad de una película puede incrementarse adicionalmente y ajustarse a un nivel deseado mediante la adición de un componente soluble en agua tal como sorbitol, un formador de gel, tal como dióxido de silicio, o líquidos que son miscibles con agua, tales como propilenglicol, glicerina, oleato de sorbitán polietilenglicol, o similares.

Los agentes estabilizantes útiles en algunas realizaciones pueden incluir goma de xantano, goma de algarrobo y carragenano. Otros agentes estabilizantes adecuados pueden incluir goma de guar y similares.

Los agentes emulsionantes útiles en algunas realizaciones pueden incluir estearato de trietanolamina, compuestos de amonio cuaternario, acacia, gelatina, lecitina, bentonita, veegum y similares. Los agentes de unión útiles en algunas realizaciones pueden incluir almidones.

En otras realizaciones, pueden usarse agentes colorantes o aditivos de cambio de color. Por ejemplo, pueden usarse colorantes y aditivos de cambio de color de tal manera que las composiciones y estructuras puedan identificarse in situ (en suelo, en envases, etc.). En otras realizaciones, un cambio de color puede indicar que el agente bloqueador de etileno ha sido liberado de las composiciones o estructura.

Dispersiones

Las dispersiones formadas de acuerdo con las realizaciones descritas aquí pueden incluir un medio líquido, un polímero (soluble en agua, hinchable en agua, e insoluble en agua, solo o en combinación), un complejo de agente bloqueador de etileno, un agente estabilizador de dispersión, y opcionalmente espumantes tensioactivos, aditivos y cargas.

Las dispersiones de las resinas poliméricas descritas anteriormente y los complejos de agente bloqueador de etileno pueden usar un agente estabilizante para promover la formación de una dispersión o emulsión estable. En algunas realizaciones, el agente estabilizador de la dispersión puede ser un tensioactivo, un polímero, o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, la resina puede ser un autoestabilizador, de tal manera que un agente estabilizador exógeno adicional no sea necesario. Por ejemplo, un sistema de autoestabilización puede incluir un poliéster parcialmente hidrolizado, donde mediante la combinación de poliéster con una base acuosa, puede producirse una resina de poliéster y una molécula de estabilizador similar a un surfactante. En particular, el agente estabilizante se puede usar como un dispersante, un tensioactivo para espumar la dispersión, o puede servir a ambos propósitos. Además, se pueden usar en combinación uno o más agentes estabilizantes.

En ciertas realizaciones, el agente estabilizador de la dispersión puede ser un polímero polar, que tiene un grupo polar como comonomero o como monómero injertado. En realizaciones preferidas, el agente estabilizante puede incluir una o más poliolefinas polares, que tienen un grupo polar como un comonomero o un monómero injertado. Los polímeros típicos incluyen copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y etileno-ácido metacrílico, tales como los disponibles bajo las marcas comerciales PRIMACOR™ (marca comercial de The Dow Chemical Company), NUCREL™ (marca registrada de El DuPont de Nemours) y ESCOR™ (marca registrada de ExxonMobil) y descrita en las patentes de los Estados Unidos números 4.599.392, 4.988.781 y 5.938.437. Otros polímeros adecuados incluyen copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), metacrilato de etileno-metilo (EMMA) y acrilato de etileno-butilo (EBA). También puede usarse otro copolímero de etileno-ácido carboxílico. Los expertos en la técnica reconocerán que también pueden usarse varios otros polímeros útiles.

Si el grupo polar del polímero es de naturaleza ácida o básica, el polímero estabilizador de dispersión puede neutralizarse parcial o totalmente con un agente neutralizante para formar la sal correspondiente. Las sales pueden ser sales de metal alcalino o amonio del ácido graso, preparadas por neutralización del ácido con la base correspondiente, por ejemplo NaOH, KOH y NH₄OH. Estas sales pueden formarse in situ en la etapa de dispersión, tal como se describe más completamente a continuación. En ciertas realizaciones, la neutralización del agente estabilizador de la dispersión, tal como un ácido graso de cadena larga o EAA, puede ser de 25 a 200% en base molar; de 50 a 110% en una base molar en otras realizaciones. Por ejemplo, para EAA, el agente neutralizante es una base, tal como hidróxido de amonio o hidróxido de potasio, por ejemplo. Otros agentes neutralizantes pueden incluir, por ejemplo, hidróxido de litio o hidróxido de sodio. Los expertos en la técnica apreciarán que la selección de un agente neutralizante apropiado depende de la composición específica formulada y que dicha elección está dentro del conocimiento de los expertos en la técnica.

Otros agentes estabilizadores de la dispersión que se pueden usar incluyen ácidos grasos de cadena larga o sales de ácidos grasos que tienen de 12 a 60 átomos de carbono. En otras realizaciones, la sal de ácido graso o de ácido graso de cadena larga puede tener de 12 a 40 átomos de carbono.

Otros agentes estabilizadores de la dispersión incluyen tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos o tensioactivos no iónicos. Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sulfonatos, carboxilatos y fosfatos. Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen aminas cuaternarias. Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen copolímeros de bloque que contienen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y tensioactivos de silicona. Los tensioactivos útiles como un agente estabilizador de la dispersión pueden ser tensioactivos externos o tensioactivos internos. Los tensioactivos externos son tensioactivos que no se hacen reaccionar químicamente en el polímero durante la preparación de la dispersión. Ejemplos de tensioactivos externos útiles en la presente invención incluyen sales de ácido dodecil benceno sulfónico y sal de ácido laurilsulfónico. Los tensioactivos internos son tensioactivos que se hacen reaccionar químicamente en el polímero durante la preparación de la dispersión. Un ejemplo de un tensioactivo interno útil en la presente invención incluye ácido 2,2-dimetilolpropiónico y sus sales o polioles sulfonados neutralizados con cloruro amónico.

En realizaciones particulares, el agente estabilizante de la dispersión se puede usar en una cantidad que varía de más de cero a aproximadamente 60% en peso basado en la cantidad total del complejo de agente bloqueador de etileno y polímeros (hidrosoluble, hinchable en agua, e insoluble en agua). Con respecto a los polímeros y al agente estabilizante de dispersión, en algunas realizaciones, los polímeros pueden comprender de 30% a 99% (en peso) de la cantidad total de polímero, complejo de agente bloqueador de etileno y agente estabilizador de dispersión en la composición. En otras realizaciones, el polímero puede comprender entre aproximadamente 50% y aproximadamente 80% (en peso) de la cantidad total de polímero, complejo de agente bloqueador de etileno y agente estabilizador de dispersión en la composición. En otras realizaciones, las resinas termoplásticas pueden comprender aproximadamente 70% (en peso) de la cantidad total de polímero, complejo de agente bloqueador de etileno y agente estabilizador de dispersión en la composición. Por ejemplo, se pueden usar ácidos grasos de cadena larga o sales de los mismos de 0,5 a 10% en peso basado en la cantidad de polímero y complejo de agente bloqueador de etileno. En otras realizaciones, pueden usarse copolímeros de etileno-ácido acrílico o de etileno-ácido metacrílico en una cantidad de 0,5 a 60% en peso basado en la cantidad del polímero y complejo de agente bloqueador de etileno. En aún otras realizaciones, las sales de ácido sulfónico pueden usarse en una cantidad de 0,5 a 10% en peso basado en la cantidad de polímero y complejo de agente bloqueador de etileno.

Como se discutió anteriormente, se puede usar más de un agente estabilizante de la dispersión, y se pueden usar combinaciones como un agente estabilizador de la dispersión y como un tensioactivo espumante, por ejemplo. Un experto en la técnica reconocerá que los dispersantes usados para crear una dispersión relativamente estable pueden variar dependiendo de la naturaleza de los polímeros (solubles en agua, capaces de hincharse con agua y insolubles en agua) empleados.

El polímero, el complejo de agente bloqueador de etileno y el agente estabilizador de dispersión pueden dispersarse en un medio líquido. El medio líquido puede incluir medios polares, tales como agua, alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos clorados y similares. El medio líquido también puede incluir medios no polares, tales como hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos, por ejemplo, incluyendo hexano, heptano, pentano, benceno, tolueno y similares.

En algunas realizaciones, se añade suficiente base para neutralizar la dispersión resultante para alcanzar un intervalo de pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 14. En realizaciones particulares, se añade suficiente base para mantener un pH entre aproximadamente 9 a aproximadamente 12. El contenido del medio líquido de la dispersión puede controlarse de manera que el contenido combinado del polímero (soluble en agua, hinchable en agua e insoluble en agua), complejo de agente bloqueador de etileno, y el agente estabilizador de dispersión (combinado denominado "contenido de sólidos") esté entre aproximadamente 1% a aproximadamente 74% en volumen. En otra realización, el contenido en sólidos oscila entre aproximadamente 25% y aproximadamente 74% en volumen. En otra realización más, el contenido de sólidos oscila entre aproximadamente 30% y aproximadamente 50% en peso. En otra realización más, el contenido de sólidos oscila entre aproximadamente 40% y aproximadamente 55% en peso.

Las dispersiones formadas de acuerdo con algunas realizaciones pueden caracterizarse por tener un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5,0 micrómetros. En otras realizaciones, las dispersiones pueden tener un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2 micrómetros. El "tamaño medio de partícula" tal como se utiliza en el presente documento se refiere al tamaño de partícula medio en volumen. Con el fin de medir el tamaño de partícula, se pueden emplear por ejemplo técnicas de difracción por láser. Un tamaño de partícula en esta descripción se refiere al diámetro del polímero en la dispersión. Para partículas de polímero que no son esféricas, el diámetro de la partícula es el promedio de los ejes largos y cortos de la partícula. Los tamaños de partículas se pueden medir en un analizador de tamaño de partícula de difracción láser Beckman-Coulter LS230 u otro dispositivo adecuado.

En una realización específica, un polímero (hidrosoluble, hinchable en agua e insoluble en agua), un complejo de agente bloqueador de etileno, y un agente estabilizador de dispersión se amasan en estado fundido en un extrusor junto con el medio líquido y, si es necesario, un agente neutralizante, tal como amoníaco, hidróxido de potasio, o una combinación de los dos, para formar un compuesto de dispersión. Los expertos en la técnica reconocerán que pueden usarse varios otros agentes neutralizantes. En algunas realizaciones, se pueden añadir una o más cargas después de mezclar los componentes.

Se pueden usar cualesquiera medios de amasado por fusión conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, se puede usar un amasador, un mezclador BANBURY®, un extrusor de un tornillo o un extrusor de tornillo múltiple. Un procedimiento para producir las dispersiones de acuerdo con la presente descripción no está particularmente limitado. Un procedimiento preferido, por ejemplo, es un proceso que comprende amasar por fusión los componentes mencionados anteriormente de acuerdo con la Patente de Estados Unidos N° 5.756.659 y la Publicación de Patente de Estados Unidos N° 20010011118.

Un aparato de extrusión que se puede usar en realizaciones de la descripción puede describirse como sigue. Un extrusor, en ciertas realizaciones, puede acoplarse a un extrusor de doble tornillo, a un regulador de presión de contrapresión, a una bomba de fusión o a una bomba de engranajes. Las cantidades deseadas de polímero y complejo de bloqueo de etileno pueden proporcionarse al extrusor a partir de una tolva de sólidos. Las cantidades deseadas de base y medio líquido inicial pueden proporcionarse al extrusor desde un depósito de base y un depósito de líquido inicial, respectivamente. Se puede usar cualquier bomba adecuada, pero en algunas realizaciones se puede usar una bomba que proporcione un flujo de aproximadamente 150 cc/min a una presión de 240 bar para proporcionar la base y el medio líquido inicial al extrusor. En otras realizaciones, una bomba de inyección de líquido puede proporcionar un flujo de 300 cc/min a 200 bar o 600 cc/min a 133 bar. En algunas realizaciones, la base y el medio líquido inicial se precalientan en un precalentador. Los componentes se amasan en fusión en el extrusor para formar la dispersión.

Al producir la dispersión, los tensioactivos estabilizadores de la dispersión se añaden generalmente a la dispersión junto con otros aditivos deseados cuando la viscosidad es baja y se puede obtener un buen mezclado. A continuación se añaden los agentes estabilizadores de la dispersión seguidos de cualquier carga inorgánica, lo suficientemente lentamente para asegurar una buena dispersión y evitar el aglomerado/aglomeración del material de relleno. Finalmente, se puede añadir un espesante para obtener la viscosidad deseada.

Espumas

Las dispersiones descritas anteriormente se pueden espumar en algunas realizaciones. Para preparar espumas a partir de las dispersiones descritas anteriormente, se usa generalmente un agente espumante gaseoso. Ejemplos de agentes espumantes adecuados incluyen: gases y/o mezclas de gases tales como, por ejemplo, aire, dióxido de carbono, nitrógeno, argón, helio. En algunas realizaciones, se puede usar un agente bloqueador de etileno, tal como 1-MCP, como un gas para espumar. Los agentes de espumación se introducen típicamente por introducción de un gas a presión atmosférica o por encima de ella en una dispersión para formar una espuma homogénea mediante fuerzas mecánicas de cizallamiento durante un tiempo de residencia predeterminado. En la preparación de las espumas, se prefiere mezclar todos los componentes de la dispersión y después mezclar el gas en la mezcla.

La cantidad de aire u otro gas (en el que es deseable un gas adicional o distinto al aire) que puede incorporarse en la espuma puede comprender al menos un 80% en volumen en una realización, al menos un 85% en volumen en otra realización, y al menos un 90% en volumen de la espuma resultante en otra realización más. Inicialmente, todos los componentes que se van a usar en la fabricación de la espuma se pueden mezclar juntos con agitación suave para evitar atrapar aire.

Una vez que todos los ingredientes están bien mezclados, la mezcla puede estar expuesta a una mezcla mecánica de alto cizallamiento. Durante esta etapa, la viscosidad a granel de la mezcla puede aumentar a medida que más aire es atrapado dentro de la fase acuosa continua hasta que se forma una espuma rígida no fluida. El tiempo de mezclado necesario para obtener espumas de una densidad deseada puede variar con la cantidad y tipo de agente tensioactivo estabilizador de espuma y la cantidad de cizalladura mecánica. Cualquier dispositivo mezclador mecánico capaz de hinchar aire en una dispersión acuosa espesa, tal como mezclador de cocina/mezclador manual, mezclador Hobart equipado con un látigo de alambre o, a mayor escala, un espumador Twin COWIE & RIDING™ (Cowie Riding Ltd.), o se puede utilizar un equipo como un espumador OAKES™ o FIRESTONE®. Los espumantes

comerciales también pueden permitir que se inyecte aire en su cabezal mezclador de alto cizallamiento para obtener espuma de densidad muy baja (menos de 50 g/l). En espumas comerciales, se puede añadir aire directamente al cabezal mezclador para ayudar en el desarrollo de espuma de baja densidad. La velocidad del dispositivo espumante puede aumentarse o disminuirse para alcanzar una densidad de espuma deseada.

- 5 Las espumas que comprenden los polímeros descritos anteriormente y los complejos de agente bloqueador de etileno también pueden formarse como se describe en la solicitud PCT PCT/US2004/027593, presentada el 25 de agosto de 2004 y publicada como WO2005/021622. En otras realizaciones, los polímeros también pueden estar reticulados por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida, irradiación gamma, radiación ultravioleta u otras técnicas de reticulación. Los polímeros también pueden ser modificados químicamente, por ejemplo mediante injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

- 10 Los tensioactivos útiles para preparar espumas se denominan en el presente documento agentes tensioactivos por espumación. Un tensioactivo espumante puede promover la formación de una espuma estable y puede permitir que el gas utilizado en la formación de espuma se disperse de forma homogénea y eficiente en la dispersión formulada.
- 15 El tensioactivo espumante puede ayudar en la producción de un producto espumado compuesto no espumoso después del secado.

- La creación y estabilización de la espuma durante las etapas de espumación y secado se puede conseguir mediante la adición de un tensioactivo estabilizador de la espuma a la dispersión cuando se crea inicialmente la espuma. Además, estos tensioactivos también se pueden usar para mejorar la humectación de espumas secas, si se desea.
- 20 Los tensioactivos espumantes adecuados pueden seleccionarse entre tensioactivos catiónicos, no iónicos y aniónicos. En algunas realizaciones, los agentes tensioactivos de espumación pueden incluir los agentes estabilizadores de la dispersión como se ha descrito anteriormente.

- En algunas realizaciones, el tensioactivo espumante puede ser éteres de alquilcelulosa, éteres de hidroxialquilcelulosa, éteres de hidroxialquilalquilcelulosa, goma de guar, goma de xantano y resinas de polioxietileno de al menos 20.000 de peso molecular, o combinaciones de los mismos. Otros tensioactivos espumantes adecuados pueden seleccionarse entre tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos o tensioactivos no iónicos. Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen aminas cuaternarias, sales de amina primaria, sales de diamina y aminas etoxiladas. Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen copolímeros de bloque que contienen óxido de etileno, tensioactivos de silicona, etoxilatos de alquilfenol y etoxilatos de alcoholes lineales y secundarios de grupos alquilo que contienen más de 8 átomos de carbono.
- 25
- 30

- Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen aminas cuaternarias, sales de amina primaria, sales de diamina y aminas etoxiladas. Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen copolímeros de bloque que contienen óxido de etileno, tensioactivos de silicona, etoxilatos de alquilfenol y etoxilatos de alcoholes lineales y secundarios de grupos alquilo que contienen más de 8 átomos de carbono.

- 35 Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sulfonatos, carboxilatos y fosfatos. En una realización, los tensioactivos aniónicos útiles en la preparación de la espuma a partir de la dispersión acuosa pueden seleccionarse entre sales de ácidos carboxílicos y ésteres amidas de ácidos grasos carboxílicos, preferiblemente ácidos grasos que comprenden de 12 a 36 átomos de carbono, por ejemplo ácido esteárico o láurico, palmítico, mirístico, oleico, linoleico, ricinoleico, erúxico y similares.

- 40 En algunas realizaciones, el tensioactivo puede incluir tensioactivos anfóteros tales como aminopropionatos, sulfonatos anfóteros, betaínas, anfotéricos basados en imidazolina y sultaínas, entre otros. Por ejemplo, el tensioactivo puede derivarse de una imidazolina y puede ser la forma de acetato (que contiene la sal) o la forma de propionato (sin sal). Ejemplos de tensioactivos anfóteros adecuados incluyen tensioactivos tales como la laurimidopropilbetaína, laurimino dipropionato de sodio, cocoamidopropilhidroxil sultaína, alquiléter hidroxipropil sultaína, capriloamfo hidroxipropil sulfonato de sodio, capriloamfo dipropionato de sodio, cocoanfoacetato de sodio, cocoanfodiato de disodio, cocoanfopropionato de sodio, imododipropionato de octilo de disodio, cocoanfodihidroxipropil sulfonato de sodio, lauril iminodipropionato de disodio, estearoamfoacetato de sodio y iminodipropionato de sebo de disodio, entre otros. También se pueden usar otros tensioactivos anfóteros conocidos en la técnica.
- 45

- 50 En algunas realizaciones, el tensioactivo espumante puede utilizarse en una cantidad tal que la espuma resultante, tal como se describe más adelante, puede contener de 0,01 a 10,0 por ciento en peso de tensioactivo espumante basado en el peso en seco del polímero. En otras realizaciones, la espuma puede contener de 0,02 a 3,0 por ciento en peso de agente tensioactivo espumante basado en el peso seco del polímero; de 0,03 a 2,5 por ciento en peso basado en el peso seco del polímero en otras realizaciones; y de 0,05 a 10,0 por ciento en peso basado en el peso en seco del polímero en otras realizaciones. En varias otras realizaciones, el tensioactivo espumante puede estar presente en la espuma en una cantidad que varía desde un límite inferior de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 o 0,05 por ciento en peso basado en el peso en seco del polímero hasta un límite superior de 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0 ó 10,0 por ciento en peso basado en el peso seco del polímero, en cualquier combinación de límites superiores e inferiores dados.
- 55

Además de los tensioactivos espumantes mencionados anteriormente, se pueden usar otros tensioactivos que no afectan perjudicialmente a la espumación o estabilidad de la espuma. En particular, se pueden usar tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos adicionales en combinación con los tensioactivos mencionados anteriormente.

Estructuras

- 5 Las composiciones que incluyen polímeros hidrosolubles y/o hinchables en agua y un complejo de agente bloqueador de etileno, opcionalmente con uno o más polímeros insolubles en agua y otros aditivos, descritos aquí pueden formarse en varias estructuras, tales como películas, dispersiones, espumas, materiales espumados, fibras, polvos, escamas, gránulos o similares. En algunas realizaciones, las estructuras pueden estar formadas por moldeo por compresión, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, hilado en seco, hilado por fusión, hilado en húmedo, fundición en solución, secado por pulverización, hilado por solución, soplado de película, calandrado, moldeo por rotación, moldeo por inyección de polvo, tixomoldeo, y otros diversos métodos para formar películas, espumas, fibras, polvos, escamas, pellas, tuberías, tubos y otras estructuras deseables.

- 15 Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede preparar una película formando una solución de recubrimiento, recubriéndola sobre un material portador adecuado, secándola y cortándola en trozos de un tamaño y forma adecuados para la aplicación prevista de la película. En algunas realizaciones, el medio líquido usado para formar la solución de revestimiento puede ser aceptable para productos alimenticios, de servicio alimenticio, cosméticos y farmacéuticos. Ejemplos, sin limitación, de medios líquidos compatibles incluyen agua, alcohol etílico, alcohol isopropílico, o mezclas de los mismos. La solución puede recubrirse sobre un sustrato adecuado, secarse y cortarse en trozos de un tamaño y forma adecuados para la aplicación prevista. Una variedad de métodos de revestimiento, tales como varilla Meyer, cuchillo sobre rollo, huecogrado o rollo inverso se pueden usar para recubrir y secar en horno la película. Los sustratos adecuados incluyen papel kraft no siliconado, película de polietileno-tereftalato no siliconado, película de polietileno no siliconada, o similares. Dependiendo de la aplicación pretendida y de las propiedades deseadas del producto final, el espesor de la película puede variar. El grosor puede depender de la concentración de sólidos (polímeros solubles en agua, polímeros hinchables en agua, polímeros insolubles en agua y complejos de agentes bloqueadores de etileno) en la solución de recubrimiento, el espacio en el cabezal de revestimiento y la velocidad de la banda. El grosor de la película puede variar entre 10 y 250 micrómetros en algunas realizaciones; entre 100 y 1000 micras en otras realizaciones. En otras realizaciones, pueden formarse láminas, en las que el espesor puede estar comprendido entre 0,01 y 3,0 cm. Las películas o láminas secas se pueden cortar en piezas que son adecuadas para la aplicación prevista. Las técnicas para cortar las películas o láminas secas son conocidas por el experto y pueden incluir matrices de rodillos, cuchillas de corte plano o similares.

- 35 En otras realizaciones, las composiciones que incluyen polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua y un complejo de agente bloqueador de etileno, opcionalmente con uno o más polímeros insolubles en agua y otros aditivos, descritos aquí pueden extrudirse en hojas o películas, o pueden formarse en películas sopladas, fibras, espumas, materiales espumados, fibras, polvos, escamas, gránulos, recubrimientos por extrusión o similares. Las estructuras discretas, tales como gránulos, escamas y polvos, son ventajosas para su uso en aplicaciones que requieren una dosificación medible o controlable del agente bloqueador de etileno. Las películas y láminas también pueden proporcionar una dosificación medible y controlable debido a la capacidad del usuario para seleccionar una longitud deseada de película o lámina. Adicionalmente, las estructuras discretas pueden ser ventajosas para diversos métodos disbursales, tales como donde los gránulos se dispersan a lo largo de un campo durante la siembra o antes de la cosecha, por ejemplo.

Substratos

- 45 En otras realizaciones, las composiciones que incluyen polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua y un complejo de agente bloqueador de etileno, opcionalmente con uno o más polímeros insolubles en agua y otros aditivos, descritos aquí pueden recubrirse, impregnarse, dispuestos en, contenidos en, o mezclados con diversos sustratos. Las composiciones pueden formar o estar contenidas en una capa externa de una estructura multicapa en algunas realizaciones. Las composiciones pueden formarse o estar contenidas en una capa interna o núcleo de una estructura multicapa en otras realizaciones. Las composiciones pueden formar o estar contenidas en fibras o una porción de fibras que se pueden usar para formar una banda fibrosa en otras realizaciones.

- 50 En algunas realizaciones, los sustratos descritos en el presente documento pueden formarse a partir de los polímeros solubles en agua, hidrófilos e insolubles en agua anteriormente descritos. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir las superficies de semillas, plantas, frutas, verduras, pastos, cereales, frutos secos, viñas, arroz y similares, para los que se desea la inhibición del etileno. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir la suciedad o tierra en la que las plantas están enraizadas. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir mantillo, fertilizantes sólidos, STYROFOAM (comúnmente usado para "sumergir en maceta"), u otros componentes sólidos típicamente añadidos al suelo o utilizados como cubierta de suelo. En otras formas de realización, los sustratos pueden incluir mechas, recipientes, cajas, películas y otros materiales comúnmente usados para cultivar, soportar, almacenar, empaquetar o enviar plantas, frutas, verduras, hierbas, cereales, frutos secos, viñas, arroz y similares, para lo cual se puede desear la inhibición de etileno. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir películas, telas, tejidos y telas de control de malas hierbas comúnmente colocadas sobre, encima o en el suelo en las que se desarrollan las plantas descritas anteriormente.

En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir arenas, otros granos minerales, guijarros y otras estructuras que se encuentran comúnmente en el suelo. Por ejemplo, las composiciones descritas anteriormente incluyendo polímeros y complejos de agente bloqueador de etileno pueden usarse para recubrir arena. Estas arenas recubiertas de polímero pueden entonces ser fácilmente desembolsadas sobre un campo o añadidas a un recipiente o una maceta, por ejemplo.

En algunas realizaciones, los sustratos pueden incluir películas y/o tejidos fibrosos tejidos, anudados y no tejidos. En otras realizaciones, los sustratos pueden estar formados a partir de, impregnados con, o recubiertos con las dispersiones y espumas mencionadas anteriormente.

En algunas realizaciones, los sustratos pueden estar formados a partir de fibras tales como fibras sintéticas, fibras naturales o combinaciones de las mismas. Las fibras sintéticas incluyen, por ejemplo, poliéster, acrílico, poliamida, poliolefina, poliaramida, poliuretano, celulosa regenerada y mezclas de los mismos. Los poliésteres pueden incluir, por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de politrifenileno, tereftalato de polibutileno, ácido polilático y combinaciones de los mismos. Las poliamidas pueden incluir, por ejemplo, nilón 6, nilón 6,6, y combinaciones de los mismos. Las poliolefinas pueden incluir, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y interpolímeros multibloques basados en propileno, y homopolímeros, copolímeros, e interpolímeros multibloques basados en etileno, y combinaciones de los mismos. Las poliaramidas pueden incluir, por ejemplo, poli-p-fenileneteraftalamida (KEVLAR®), poli-m-fenileneteraftalamida (NOMEX®), y combinaciones de los mismos. Las fibras naturales pueden incluir, por ejemplo, lana, algodón, lino, y mezclas de los mismos.

El sustrato puede estar formado a partir de fibras o hilados de cualquier tamaño, incluyendo fibras microdenier e hilos (fibras o hilos que tienen menos de un denier por filamento). La tela puede estar compuesta de fibras tales como fibra cortada, fibra de filamento, fibra hilada o combinaciones de las mismas. El sustrato puede ser de cualquier variedad, incluyendo pero no limitado a, tejido, tejido de punto, tela no tejida, o combinaciones de los mismos.

Los sustratos que se pueden usar en las realizaciones descritas en la presente invención pueden incluir componentes, fibras, películas, espumas y textiles tejidos o no tejidos, naturales o sintéticos. Los no tejidos pueden incluir tejidos no tejidos elásticos y telas no tejidas blandas. En otras realizaciones, los sustratos pueden incluir tejidos u otros tejidos, películas porosas y otros no tejidos, incluyendo sustratos recubiertos. En ciertas realizaciones, el sustrato puede ser un textil blando, tal como un material no tejido blando o elástico, tal como una poliolefina elastomérica o un poliuretano, por ejemplo. Los tejidos y/o tejidos hechos a partir de fibras microdeniers también pueden proporcionar el rendimiento de sustrato deseado.

En algunas realizaciones, los no tejidos pueden estar basados en fibras de monocomponente de poliolefina, tales como polietileno o polipropileno. En otras realizaciones, se pueden usar fibras bicomponentes, por ejemplo, donde el núcleo está basado en un polipropileno y la funda puede estar basada en polietileno. Debe entenderse que las fibras utilizadas en las realizaciones del sustrato pueden ser continuas o no continuas, tales como fibras cortadas.

En otras realizaciones, se pueden formar tejidos no tejidos elásticos adecuados a partir de uno o más polímeros "elastoméricos". El término "elastómero" se refiere generalmente a polímeros que, cuando se someten a un alargamiento, se deforman o se extienden dentro de su límite elástico. Por ejemplo, los tejidos unidos por hilatura formados a partir de filamentos elastoméricos tienen típicamente un alargamiento recuperable promedio cuadrado medio cuadrático de al menos aproximadamente 75% basado en los valores de elongación recuperables de la dirección de la máquina y de la dirección transversal de la tela después de un alargamiento del 30% del tejido y un tirón. Ventajosamente, los tejidos unidos por hilatura formados a partir de filamentos elastoméricos tienen típicamente un alargamiento recuperable promedio cuadrático medio cuadrado de al menos aproximadamente 65% basado en los valores de elongación recuperables de la dirección de la máquina y de la dirección transversal de la tela después del 50% de alargamiento de la tela y una tracción.

En otras realizaciones, se pueden utilizar películas perforadas como una capa o capas de las estructuras o laminados compuestos descritos en el presente documento. El uso de películas perforadas puede aumentar la resistencia de la estructura. Adicionalmente, las películas perforadas pueden proporcionar una trayectoria de espesor a través de la cual el agua y el agente bloqueador de etileno, una vez liberados, pueden difundir. Las descripciones de películas perforadas se pueden encontrar en WO200080341A1 y en las Patentes de Estados Unidos números 3.929.135 y 4.324.246. Las películas perforadas pueden incluir películas poliméricas delgadas con pequeñas aberturas espaciadas uniformemente a través del ancho de la película.

Las formas de realización de las estructuras que incorporan un complejo de agente bloqueador de etileno pueden formarse recubriendo o impregnando un sustrato con dispersiones, espumas o espumas formadas a partir de los polímeros y complejos de agente bloqueador de etileno descritos anteriormente. Las composiciones poliméricas, dispersiones, espumas y materiales espumados que contienen un complejo de agente bloqueador de etileno pueden aplicarse a un sustrato mediante laminado, recubrimiento por pulverización, cepillado, colada u otras técnicas de recubrimiento. En otras realizaciones, los revestimientos pueden formarse recubriendo un sustrato con espuma o espumas formadas a partir de la dispersión descrita anteriormente.

Cuando se recubren sustratos de acuerdo con la presente descripción, las espumas o dispersiones que contienen los complejos de agente bloqueador de etileno pueden aplicarse al sustrato por vía tópica o pueden incorporarse al sustrato por premezcla con las fibras que se utilizan para formar el sustrato. Por ejemplo, en una realización, la dispersión puede pulverizarse sobre el sustrato. Cuando la dispersión que contiene los complejos de agente bloqueador de etileno se aplica al sustrato, la dispersión puede aplicarse uniformemente sobre el área superficial de la banda o puede aplicarse según un patrón particular.

Cuando se aplica tópicamente a un sustrato, la composición de agente bloqueador de etileno puede pulverizarse sobre el sustrato, extrudirse sobre el sustrato o imprimirse sobre el sustrato. Cuando se extrude sobre el sustrato, se puede usar cualquier dispositivo de extrusión adecuado, tal como un extrusor de capa de ranura o un extrusor de colorante soplado en estado fundido. Cuando se imprime sobre el sustrato, se puede utilizar cualquier dispositivo de impresión adecuado. Por ejemplo, se puede usar una impresora de chorro de tinta o un dispositivo de impresión por huecograbado.

La dispersión que contiene los complejos de agente bloqueador de etileno puede incorporarse en cualquier punto en el proceso de fabricación del sustrato. El punto durante el proceso en el que la dispersión se incorpora en el sustrato puede depender de las propiedades finales deseadas del producto. Por ejemplo, las dispersiones se pueden incorporar por adición directa de la dispersión a una suspensión fibrosa, tal como por inyección de la dispersión en una suspensión. Cuando se combina con la suspensión fibrosa, también puede estar presente un auxiliar de retención dentro de la dispersión.

En otras realizaciones, puede aplicarse una dispersión o pulverización de espuma a un sustrato o un sustrato de banda fibrosa. Por ejemplo, se pueden montar boquillas de pulverización sobre una banda móvil para aplicar una dosis deseada de las dispersiones o espumas a una banda fibrosa. También se pueden usar nebulizadores para aplicar una niebla ligera de la dispersión a una superficie de una banda de sustrato. En otras realizaciones, se pueden usar boquillas de pulverización para aplicar una dosis deseada de las dispersiones o espumas a sustratos incluyendo plantas.

En otras realizaciones, la dispersión puede imprimirse sobre un sustrato, tal como por impresión por transferencia, impresión por huecograbado, impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión digital de cualquier tipo, y similares. En otras realizaciones, la dispersión puede recubrirse sobre una o ambas superficies de un sustrato, tal como por revestimiento con cuchilla, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento de corta duración, revestimiento fundido y similares. En algunas realizaciones, un revestimiento o impresión que contiene un complejo de agente bloqueador de etileno puede separarse selectivamente de porciones de una estructura revestida.

En otras realizaciones, la dispersión puede extrudirse sobre la superficie de una banda de papel. Por ejemplo, la extrusión de dispersiones se describe en la publicación PCT, WO 2001/12414, publicada el 22 de febrero de 2001.

En otras realizaciones, la dispersión se puede aplicar a fibras individualizadas utilizadas para formar un sustrato. Por ejemplo, las fibras trituradas o secadas instantáneamente pueden arrastrarse en una corriente de aire combinada con un aerosol o pulverización de una dispersión que contiene un polímero degradable y un complejo de agente bloqueador de etileno para tratar fibras individuales antes de su incorporación en un producto no tejido u otro producto fibroso.

En otra realización, la dispersión puede calentarse antes o durante la aplicación a una banda de papel. El calentamiento de la composición puede disminuir la viscosidad para facilitar la aplicación. Por ejemplo, la dispersión puede calentarse a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C.

En otras realizaciones, un sustrato se puede impregnar con una solución o suspensión, en el que la dispersión penetra una distancia significativa en el espesor del sustrato, tal como al menos aproximadamente el 20% del espesor de la banda, más específicamente al menos Aproximadamente el 30% y más específicamente al menos aproximadamente el 70% del espesor de la banda, incluyendo la penetración completa de la banda en toda la extensión de su espesor.

En otras realizaciones, la dispersión puede aplicarse a un sustrato usando una aplicación de espuma (por ejemplo, acabado de espuma), ya sea para aplicación tópica o para impregnación de la dispersión en el sustrato bajo la influencia de un diferencial de presión (por ejemplo, vacío-impregnación asistida de la espuma). Los principios de aplicación de espuma de aditivos tales como agentes aglutinantes se describen en las patentes de Estados Unidos números 4.297.860 y 4.773.110.

En aún otras realizaciones, la dispersión puede aplicarse mediante relleno de una solución del compuesto de dispersión en un sustrato existente. También se puede usar la alimentación de fluido de rodillo del compuesto de dispersión para su aplicación al sustrato.

En otras realizaciones, la aplicación del compuesto de dispersión mediante pulverización u otros medios a un sustrato, cinta o tela en movimiento, que a su vez contacta con el sustrato para aplicar la dispersión al sustrato, tal como se describe en la publicación PCT WO 01/49937 de S. Eichhorn, "Un método para aplicar productos químicos

de tratamiento a un producto plano a base de fibra a través de un cinturón giratorio y productos planos fabricados usando dicho método", publicada el 12 de junio de 2001.

5 En otras realizaciones, la dispersión puede aplicarse después de que el sustrato ha sido fabricado. Es decir, una dispersión formada de acuerdo con realizaciones de la presente invención se puede añadir a un producto formado previamente, como por ejemplo un convertidor de papel. Las dispersiones se pueden incorporar, recubrir o impregnar durante un "proceso en línea", que es durante la fabricación del sustrato, o en una aplicación fuera de línea.

10 En algunas realizaciones, las láminas poliméricas pueden formarse por recubrimiento por extrusión, donde la dispersión o espuma que contiene el complejo de agente bloqueador de etileno puede ser extruida directamente sobre el sustrato deseado.

15 En otras realizaciones, las láminas poliméricas pueden estar formadas por revestimiento en rollo (cuchilla rascadora). La dispersión o espuma se puede aplicar a una cinta continua de sustrato usando una cuchilla rascadora a una altura fija por encima del sustrato. La dispersión o espuma que se alimenta continuamente a un lado de la hoja crea una piscina constante de material. El sustrato móvil debajo de la cuchilla se arrastra de esta piscina de material con el espesor del revestimiento resultante que se fija por la altura de la cuchilla. Se pueden añadir capas adicionales de sustrato o espuma según sea necesario. La estructura resultante puede ser entonces secada para eliminar la humedad y para ayudar a la adhesión.

20 En otras realizaciones, las láminas recubiertas con los complejos de agente bloqueador de etileno pueden formarse por revestimiento por pulverización. La dispersión o espuma puede pulverizarse sobre un sustrato deseado y posteriormente secarse.

En otras realizaciones, las láminas poliméricas pueden estar formadas por revestimiento de cortina. La dispersión o espuma se puede aplicar por deposición directa sobre una cinta o sustrato móvil. El espesor del revestimiento se controla mediante la velocidad de alimentación de la dispersión o espuma y la velocidad del sustrato por debajo de la cortina.

25 En otras realizaciones, las láminas que contienen complejos de agente bloqueador de etileno pueden formarse por aplicación por lotes. Las dispersiones o espumas pueden aplicarse manualmente a una superficie de sustrato. La superficie puede entonces ser nivelada usando una cuchilla y barras de dosificación de espesor deseado. El cuchillo se mueve a través de las barras de medición eliminando el exceso de material de recubrimiento de la superficie creando una altura uniforme.

30 Otras técnicas de procesamiento pueden incluir termoconformación, estampado en relieve, hidroentrelazamiento, aglutinación de aire, exposición al calor infrarrojo y adición de fibras de superficie, tales como técnicas de flocadura.

35 Después de que la dispersión o espuma se aplica a un sustrato, el material puede tratarse de tal manera que se elimine sustancialmente toda el agua presente en la dispersión o la espuma, dando como resultado un sustrato recubierto o impregnado. La eliminación del agua se realiza generalmente mediante el uso de una fuente de energía adecuada, tal como un horno de infrarrojos, un horno convencional, microondas o placas de calentamiento. El secado puede ser a temperatura ambiente, o en un horno a temperaturas de 50°C a 200°C. La cantidad de dispersión o espuma utilizada para recubrir o impregnar un textil puede variar ampliamente, dependiendo de las características del textil, del tipo de complejo de agente bloqueador de etileno, del tipo de polímeros utilizados y del peso y grosor deseados del recubrimiento.

40 En una realización, los revestimientos y espumas descritos en el presente documento pueden prepararse a partir de las dispersiones o espumas eliminando al menos una porción del elemento líquido/acuoso de la dispersión o espuma. En otras realizaciones, los revestimientos pueden prepararse a partir de las dispersiones o espumas eliminando al menos una mayoría del elemento líquido/acuoso de la espuma. En otras realizaciones, los recubrimientos pueden prepararse eliminando sustancialmente todo el elemento líquido/acuoso. En varias realizaciones, más del 30 por ciento en peso, más del 50 por ciento en peso, más del 80 por ciento en peso, más del 90 por ciento en peso, más del 95 por ciento en peso, más del 98 por ciento en peso, o más de 99 por ciento en peso del líquido/puede eliminarse el elemento acuoso. En una realización, las dispersiones o espumas pueden secarse por calentamiento en un horno de secado al aire forzado, a temperaturas seleccionadas para un secado óptimo. En una realización, la dispersión o sustrato recubierto de espuma se puede calentar a una temperatura entre aproximadamente 60° y 120°C. En algunas realizaciones, se forman espumas al secarse las espumas.

55 Como la naturaleza de los polímeros usados en las composiciones que contienen complejos de agentes bloqueadores de etileno permite, el procesamiento puede llevarse a cabo a la temperatura más alta posible para eliminar agua lo más rápidamente posible de la dispersión o espuma sin destruir la viscosidad del polímero o polímero, y sin causar un colapso significativo (por ejemplo, más del 30 por ciento en volumen) de la espuma parcialmente secada. En otra realización, la temperatura de secado puede seleccionarse de manera que no exceda la temperatura del punto de fusión del polímero o mezcla de polímeros. En una realización, puede ser deseable secar las dispersiones o espumas a una temperatura que se aproxima, pero no excede el intervalo de fusión de los

polímeros o mezclas de polímeros. En otra realización, puede ser deseable alcanzar una temperatura en la que las regiones amorfas en la resina polimérica comienzan a coalescer mientras se pseudoreticulan con el sustrato.

Algunas realizaciones del revestimiento pueden tener un espesor medio que varía de aproximadamente 0,05 mm a 10 mm o más; de aproximadamente 0,1 mm a 6 mm en otras realizaciones; y de 0,2 mm a 2,5 mm en otras realizaciones. Otras realizaciones del revestimiento pueden tener un espesor medio que varía de 0,05 mm a 2,0 mm; y de 1 a 1,5 mm en otras realizaciones. Los artículos que comprenden realizaciones del revestimiento pueden incluir al menos una capa de recubrimiento que tiene un espesor medio que varía de 0,1 cm a 2,5 cm; de 0,5 cm a 2,0 cm en otras realizaciones; y de 1,0 cm a 1,5 cm en otras realizaciones. En otras realizaciones, uno o más recubrimientos se pueden laminar a un sustrato, tal como una película no tejida o una película polimérica.

El secado de las dispersiones y espuma para formar los revestimientos deseados se puede llevar a cabo en modo discontinuo o continuo. Dispositivos que incluyen, por ejemplo, hornos convencionales de secado por aire forzado o bancos de lámparas de calentamiento por infrarrojos o dispositivos de calentamiento dieléctrico, por ejemplo, radio (normalmente operados en bandas de frecuencias permitidas en el intervalo entre 1-100 MHz) y microondas (normalmente operados en bandas de frecuencias permitidas en el intervalo entre 400 y 2500 MHz), se pueden emplear fuentes de generación de energía de frecuencia, que recubren un túnel o cámara en la que se puede colocar o transportar la espuma de dispersión, de manera continua, para el secado. Una combinación de tales fuentes de energía de secado se puede usar, simultánea o secuencialmente, para secar una espuma o dispersión para formar un recubrimiento. En una realización, el secado puede incluir el uso simultáneo de un dispositivo dieléctrico y un horno de secado al aire forzado. La temperatura de la operación de secado puede seleccionarse de acuerdo con la naturaleza y el intervalo de fusión del polímero (determinado por DSC) empleado para preparar el recubrimiento. Las bandas de frecuencia de calentamiento dieléctrico, permitidas para uso industrial en varios países, se designan con mayor detalle en la referencia "Foundations of Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields", Rousy, G y Pierce, J. A. (1995). En algunas realizaciones, puede usarse un secado asistido por vacío, tal como cuando el complejo de agente bloqueador de etileno o la composición o polímero degradable es sensible a la temperatura, por ejemplo.

En algunas realizaciones, el sustrato puede ser un sustrato no tejido poroso o con aberturas, donde el espacio poroso puede transmitir agua y el agente bloqueador de etileno liberado. En otras realizaciones, el sustrato o no tejido puede ser calendarizado, proporcionando una trayectoria para la transmisión de espesor de paso.

Los complejos de agente bloqueador de etileno y los polímeros descritos anteriormente también se pueden incorporar en fibras multicomponente o bicomponentes. Las fibras de múltiples componentes o bicomponente pueden incluir fibras que tienen una o más regiones o dominios poliméricos distintos que encapsulan o contienen una o más regiones que incluyen una composición que comprende el complejo de agente bloqueador de etileno. El polímero y las regiones que contienen complejos de agente de bloqueo de etileno pueden estar dispuestos en zonas substancialmente distintas a través de la sección transversal de las fibras de múltiples componentes o bicomponente, y normalmente se extienden continuamente a lo largo de la longitud de la fibra de dos componentes. En algunas realizaciones, un interior de las fibras multicomponentes puede incluir una composición que incluya un complejo de agente bloqueador de etileno, y una región externa de la fibra multicomponente puede incluir uno o más de los componentes hidrohinchables, hidrosolubles y polímeros insolubles en agua descritos anteriormente.

La configuración de una fibra de múltiples componentes o de dos componentes puede ser, por ejemplo, una disposición de envoltura/núcleo, una disposición de "islas en el mar", una disposición lado a lado, u otras configuraciones para una disposición multi- o fibras bicomponentes, tales como las descritas en las Patentes de Estados Unidos N° 6.225.243, 6.140.442, 5.382.400, 5.336.552 y 5.108.820.

Se puede utilizar cualquier proceso que proporcione la extrusión de fibras y filamentos de múltiples componentes, tal como el expuesto en la Patente de Estados Unidos N° 5.290.626, para formar las fibras de múltiples componentes útiles en las realizaciones descritas en el presente documento. Los métodos para fabricar fibras multicomponentes son bien conocidos y no necesitan ser descritos aquí en detalle. Generalmente, las fibras multicomponentes pueden prepararse usando procedimientos y aparatos convencionales de hilatura de fibras textiles multicomponentes y utilizando técnicas de estirado mecánico como se conoce en la técnica. Las condiciones de procesamiento para la extrusión en fusión y la formación de fibras pueden variar dependiendo de los polímeros usados para formar las fibras, y pueden ser determinadas por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones pueden formarse fibras bicomponentes mediante procesos de soplado con fusión o rotación con fusión.

El diámetro total de las fibras utilizadas en las realizaciones descritas en el presente documento puede variar ampliamente. El denier de fibra, sin embargo, se puede ajustar para adaptarse a las capacidades del artículo acabado. El diámetro de la fibra puede ser medido e informado en una variedad de modas. Generalmente, el diámetro de la fibra se mide en denier por filamento. Denier es un término textil que se define como los gramos de la fibra por 9000 metros de longitud de esa fibra. El monofilamento se refiere generalmente a una hebra extrudida que tiene un denier por filamento mayor que 15, usualmente mayor que 30. La fibra fina de denier se refiere generalmente a fibra que tiene un denier de aproximadamente 15 o menos. Microdenier (o microfibras) se refiere generalmente a fibra que tiene un diámetro no mayor que aproximadamente 100 micrómetros. Las fibras útiles en las realizaciones descritas en el presente documento pueden incluir fibras que tienen un diámetro correspondiente a

fibras de monofilamento, de denier fino y de microdenier. En algunas realizaciones, el diámetro de la fibra puede estar comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20.000 denier/filamento. El grosor de la vaina, el diámetro del núcleo o el espesor de las capas intermedias se pueden seleccionar basándose en el diámetro o denier de filamento deseado, así como las características deseadas de liberación del agente bloqueador de etileno.

- 5 La forma de la fibra no está limitada. Por ejemplo, en algunas realizaciones las fibras pueden tener una forma de sección transversal circular o elíptica. En otras realizaciones, las fibras pueden tener formas diferentes, tales como una forma trilobular, o una forma plana (es decir, "similar a una cinta"). Las fibras de múltiples componentes descritas en el presente documento no están limitadas por la forma de la fibra.

- 10 En otras realizaciones, las composiciones que contienen un complejo de agente bloqueador de etileno y los polímeros solubles en agua, hidrófilos e insolubles en agua anteriormente descritos anteriormente pueden ser utilizados para formar películas y espumas multicomponentes. También se pueden formar películas y espumas adecuadas a partir de los polímeros utilizados para formar las fibras descritas anteriormente. Similar al proceso de formación de fibras, se pueden formar espumas multicapa, películas y películas microcapilares coextruyendo una composición que contiene un complejo de agente bloqueador de etileno y al menos un polímero. Puede formarse una película multicapa, por ejemplo, en el que una capa interior o exterior de la estructura de película multicapa incluye las composiciones que contienen un complejo de agente bloqueador de etileno. En algunas realizaciones, una composición que contiene un complejo de agente bloqueador de etileno puede intercalarse entre dos capas poliméricas, formando una lámina multicapa.

Características de liberación

- 20 La velocidad de liberación del agente bloqueador de etileno a partir de las estructuras descritas en el presente documento puede controlarse de diversas maneras, como es conocido por los expertos en la técnica. La velocidad de liberación puede verse afectada, por ejemplo, variando la concentración del agente bloqueador de etileno o del complejo de agente bloqueador de etileno dentro de las composiciones y estructuras descritas en el presente documento, variando el espesor o relación de aspecto de una película soluble en agua que comprende el bloqueo del agente de etileno, variando los pesos moleculares de los diversos polímeros utilizados en las estructuras, o variando la relación de polímeros hidrófilos a hidrófobos utilizados en las composiciones y estructuras. En otras realizaciones, la velocidad de liberación puede estar influenciada por la cantidad de polímeros degradables por UV o térmicamente inestables, agentes activados por la sequía, agentes de transmisión o absorción de agua, ingredientes efervescentes y otros aditivos.

- 30 La velocidad de liberación o cantidad de liberación en algunas realizaciones también se puede controlar seleccionando un tamaño deseado de las estructuras descritas en el presente documento. Por ejemplo, un usuario puede seleccionar una longitud más corta de película o tela que contiene el complejo de agente bloqueador de etileno para una liberación más pequeña de agente bloqueador de etileno, o una longitud más larga para una mayor liberación de agente bloqueador de etileno. En otras realizaciones, la velocidad de liberación se puede influir basándose en la velocidad en la que los componentes hidrosolubles o hinchables en agua utilizados en la formación de las estructuras descritas en el presente documento se disuelven o se hinchan en agua. En otras realizaciones, la velocidad de liberación puede verse afectada por la velocidad a la que el agua se difunde a través de la estructura y la ubicación del complejo de agente bloqueador de etileno dentro de la estructura.

- 40 En algunas realizaciones, se puede obtener una liberación inicial del agente bloqueador de etileno en cuestión de segundos o minutos de las estructuras descritas en el presente documento en contacto con agua o la aparición de otros eventos de degradación o liberación. En otras realizaciones, una liberación inicial del agente bloqueador de etileno puede retrasarse durante varias horas. En otras realizaciones, una liberación inicial del agente bloqueador de etileno puede retrasarse durante varios días, semanas o meses desde el momento de suministro de la estructura al área de liberación designada, tal como cuando la liberación se basa en la sequía o las condiciones de inundación. En algunas realizaciones, la liberación controlada de agentes bloqueadores de etileno tras la aparición de un evento de liberación se puede obtener variando las propiedades del polímero, espesores, concentraciones y otras variables mencionadas anteriormente y conocidas por los expertos en la técnica.

- 50 Diversas aplicaciones para las que se pueden usar agentes bloqueadores de etileno pueden requerir diferentes cantidades de dosificación de agente bloqueador de etileno. Como se ha descrito anteriormente, las estructuras y películas descritas en el presente documento pueden proporcionar ventajosamente una dosificación selectiva. Otras aplicaciones pueden requerir diferentes dosis de agente bloqueador de etileno para ser suministradas en diversos momentos. Las estructuras y composiciones descritas en el presente documento pueden proporcionar diversos modos de degradación, permitiendo múltiples liberaciones o velocidades de liberación múltiples. Por ejemplo, las estructuras pueden proporcionar una liberación inicial de agente bloqueador de etileno al contacto con agua, y una segunda liberación de agente bloqueador de etileno tras la degradación UV. En algunas realizaciones, las composiciones y estructuras descritas en el presente documento pueden proporcionar una liberación inicial o una liberación de alta concentración de agente bloqueador de etileno, seguido por una liberación de baja concentración a lo largo del tiempo. En otras realizaciones, las composiciones y estructuras descritas en el presente documento pueden proporcionar una liberación inicial de baja concentración a lo largo del tiempo, seguido por una liberación de alta concentración en un momento o condición dado.

En algunas realizaciones, las estructuras que incorporan complejos de agente bloqueador de etileno descritos en el presente documento pueden tener múltiples tiempos de liberación. Por ejemplo, las estructuras pueden incluir una composición que incluye un polímero soluble en agua y un complejo de agente bloqueador de etileno, y otra composición que incluye un polímero foto- o degradable por UV y un complejo de agente bloqueador de etileno.

Como otro ejemplo, las películas o fibras multicomponentes pueden incluir múltiples capas que tienen mecanismos de activación diferentes.

En otras realizaciones, las estructuras que incorporan complejos de agente bloqueador de etileno descritos en el presente documento pueden tener múltiples velocidades de liberación. Por ejemplo, las estructuras pueden incluir dos composiciones que tienen polímeros solubles en agua, donde los polímeros solubles en agua tienen diferentes grados de solubilidad en agua.

En otras realizaciones, las estructuras que incorporan complejos de agente bloqueador de etileno pueden tener capas o secciones que comprenden diferentes concentraciones de polímeros insolubles en agua, permeabilidades al agua, concentraciones de aditivos (incluyendo ingredientes efervescentes e ingredientes que transmiten el agua tales como SAPs), perforación, calandrado, relaciones de aspecto o diferencias en otras propiedades que pueden influir en las velocidades de liberación del agente bloqueador de etileno de la composición.

Agentes generadores de etileno

En algunas realizaciones, las composiciones y estructuras descritas en el presente documento pueden incluir agentes generadores de etileno. Se pueden usar agentes generadores de etileno, tales como ethephon, para promover la maduración, coloración de la fruta y otros efectos como se ha descrito anteriormente con respecto a las respuestas de etileno.

Los agentes generadores de etileno o complejos de agentes generadores de etileno pueden incorporarse en las composiciones y estructuras descritas en el presente documento. Por ejemplo, una estructura de múltiples componentes, tal como una película multicapa o una fibra multicomponente, puede incluir agentes bloqueadores de etileno en una capa y agentes generadores de etileno en otra capa. De esta manera, los mecanismos de liberación controlada, como se ha descrito anteriormente, pueden permitir que se proporcionen agentes bloqueadores de etileno cuando se desea inhibir los efectos del etileno, y se pueden proporcionar agentes generadores de etileno cuando se desea la maduración o coloración de los frutos por ejemplo.

Por consiguiente, en ciertas realizaciones se contempla que se pueden usar combinaciones de agentes de bloqueo de liberación controlada y agentes generadores, en combinación con diversos polímeros degradables. Por ejemplo, en una realización, los agentes bloqueadores de etileno pueden colocarse en un polímero degradable por UV, mientras que los agentes generadores de etileno pueden colocarse en un polímero degradable en agua, de modo que mientras se exponen a la luz, una planta no madurará ni crecerá, pero una vez que se agregue agua, se reanudará el crecimiento/maduración.

Usos finales

Además de los diversos usos descritos anteriormente, las películas y otras estructuras o sustratos descritos en el presente documento que contienen complejos de agente bloqueador de etileno pueden usarse como un revestimiento interno en materiales de envasado, pueden insertarse en un recipiente tal como sería una bolsita, puede ser utilizado como una alternativa a los métodos actuales de administración de fumigación de un almacén (típicamente una tableta lanzada en un cubo de agua). Las dispersiones y las espumas descritas en este documento pueden ser pulverizadas o distribuidas a través de sistemas de riego, utilizadas para mantener los campos de golf verdes, puestas en cubiertas de plátano durante la cosecha, pueden ser suministradas a través de espolvoreadoras de cultivos y otras. En otras realizaciones, las composiciones pueden usarse para aumentar la caída de flores en una etapa deseada para evitar la necesidad de poda. En otras realizaciones, se pueden impregnar guantes u otros aparatos para recoger o cosechar con composiciones que contienen complejos de agente bloqueador de etileno de manera que la maduración adicional de la cosecha se inhiba al menos parcialmente.

Las películas y estructuras descritas en el presente documento que incorporan un complejo de agente bloqueador de etileno pueden usarse para prevenir numerosas respuestas de etileno, tales como las descritas en la Patente de los Estados Unidos N° 5.518.988 y N° 3.879.188. Las respuestas de etileno pueden iniciarse por fuentes exógenas o endógenas de etileno. Las respuestas al etileno incluyen, por ejemplo, la maduración y/o la senescencia de flores, frutas y verduras; la ausencia de follaje, flores y frutos; la maduración y/o acortamiento de la vida de las plantas ornamentales, tales como plantas en maceta, flores cortadas, arbustos y plántulas dormidas; la inhibición del crecimiento en algunas plantas tales como la planta de guisantes; y la estimulación del crecimiento de plantas en algunas plantas como la planta de arroz.

Verduras que pueden ser tratadas para inhibir la senescencia incluyen verduras de hoja verde tales como lechuga (por ejemplo, *Lactuca sativa*), espinaca (*Spinacia oleracea*) y repollo (*Brassica oleracea*, diversas raíces tales como patatas (*Solanum tuberosum*), zanahorias (*Daucus*), bulbos como las cebollas (*Allium* sp.), las hierbas como la albahaca (*Ocimum basilicum*), el orégano (*Origanum vulgare*) y el eneldo (*Anethum graveolens*), así como la soja

(*Glycine max*), las judías lima (*Phaseolus limensis*) *Lathyrus* sp.), maíz (*Zea mays*), brócoli (*Brassica oleracea italica*), coliflor (*Brassica oleracea botrytis*) y espárragos (*Asparagus Officinalis*).

Frutas que se pueden tratar para inhibir la maduración incluyen tomates (*Lycopersicon esculentum*), manzanas (*Malus domestica*), plátanos (*Musa sapientum*), peras (*Pyrus communis*), papaya (*Carica papaya*), mangos (*Mangifera indica*), melocotones (*Prunus armeniaca*), nectarinas (*Prunus persica nectarina*), naranjas (*Citrus* sp.), limones (*Citrus limonia*), limas (*Citrus aurantifolia*), pomelos (*Citrus paradisi*), mandarinas (*Citrus nobilis deliciosa*) kiwis (*Actinidia Chinensis*), melones tales como *cantalupensis* y melocotones (*C. melo*), piña (*Aranea comosus*), caqui (*Diospyros* sp.) Y frambuesas (*Fragaria* o *Rubus ursinus*), arándanos (*Vaccinium* Sp.), judías verdes (*Phaseolus vulgaris*), miembros del género *Cucumis* como el pepino (*C. sativus*) y los aguacates (*Persea Americana*).

Plantas ornamentales que pueden ser tratadas para inhibir la senescencia y/o para prolongar la vida y apariencia de la flor (tales como el retraso del marchitamiento), incluyen ornamentales en macetas y flores cortadas. Plantas ornamentales en maceta y las flores cortadas que pueden ser tratadas con los métodos de la presente invención incluyen azalea (*Rhododendron* spp.), hortensia (*Macrophylla hydrangea*), hibisco (*Hibiscus rosasanensis*), dragoncillo (*Antirrhinum* sp.), Poinsettia (*Euphorbia pulcherima*), cactus (por ejemplo, *Cactaceae schlumbergera truncata*), begonias (*Begonia* sp.), Tulipanes (*Tulipa* sp.), narcisos (*Narcissus* sp.), petunias (*Petunia Hybrida*), clavel (*Dianthus caryophyllus*) lirio (por ejemplo *Lilium* sp.), gladiolo (*Gladiolus* sp.), alstroemeria (*Alstroemeria brasiliensis*), anémona (por ejemplo, *Anemone bland*), aquilea (*Aquilegia* sp.), aralia (por ejemplo, *Aralia chinesis*), áster (por ejemplo, *Aster carolinianus*), buganvilla (*Bougainvillea* sp.) camelia (*Camellia* sp.) campanilla (*Campanula* sp.), cresta de gallo (*Celosia* sp.), falsetón (*Chamaecyparis* sp.), crisantemo (*Chrysanthemum* sp.), clematis (*Clematis* sp.), ciclamen (*Cyclamen* sp.), freesia (por ejemplo, *Freesia refracta*) y orquídeas de la familia *Orchidaceae*.

Plantas que se pueden tratar para inhibir la abscisión del follaje, las flores y los frutos incluyen algodón (*Gossypium* Spp.), manzanas, peras, cerezas (*Prunus avium*), pecanas (*Carva illinoensis*), uvas (*Vitis vinifera*), aceitunas, (por ejemplo, *Olea europaea*), café (*Coffea arabica*), judías (*Phaseolus vulgaris*) e higo llorón (*Ficus benjamina*), así como plántulas latentes tales como diversos árboles frutales como manzana, plantas ornamentales, arbustos y plántulas de árboles.

En otras realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento pueden usarse para suministrar agentes bloqueadores de etileno a flora marina u oceánica. Por ejemplo, los agentes de bloqueo de etileno pueden usarse en el cultivo de algas, para controlar el crecimiento de algas, y con otras variedades de plantas marinas o oceánicas.

En otras realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento pueden usarse para administrar agentes de bloqueo de etileno a granos y gramíneas, incluyendo pastos de gramíneas, gramíneas ornamentales, hierbas de césped, granos de semillas y cereales y pastos y otros tipos de granos y gramíneas. Granos y gramíneas pueden incluir centeno, trigo, arroz, avena, cebada, pasto bahía (*Paspalum Notatum*), gramíneas, pasto de Bermuda, tallo azul, grama azul, pasto de búfalo, césped tapete, pasto centípedo, festuca, festuca roja rastrera, grama, pasto indio, festuca dura, Pasto azul Kentucky, Gramíneas perennes, pasto de San Agustín, festuca alta, pasto aguja, hierba de zoysia, bromegro, pasto canario, pasto de orquídea, hierba de caña de plumas (variedades de *Calamagrostis*), festuca azul, hierba de arroz indio (*Oryzopsis hymenoides*), hierba de avena azul (*Helictotrichon sempervirens*), hierba de Junio (*Koeleria macrantha* o *K. cristata*), pasto sedoso (*Nassella tenuissima*), gramíneas de la pampa (*Cortaderia* sp.), especies de *Miscanthus*, hierbas de la fuente (*Pennisetum* sp.), hierba de abedul bulbosa (*Arrhenatherum elatius bulbosum* 'Variegatum') miembros de la familia Rush (*Juncus* sp.), la familia cattail (*Typha* sp.), y otros.

Además, los arbustos que pueden ser tratados para inhibir la abscisión del follaje incluyen ligustro (*Ligustrum* sp.), Fotina (*photina* sp.), acebo (*Ilex* sp.), helechos de la familia *polypodiaceae*, schefflera (*Schefflera* sp.), agonácea (*Aglaonema* sp.), cotoneaster (*Cotoneaster* sp.), bérbero (*Berberis* sp.), mirto de cera (*Myrica* sp.), abelia (*Abelia* sp.), acacia (*Acacia* sp.) y bromelias de la familia *Bromeliaceae*.

Ejemplos comparativos

Muestra 1: Polímero POLYOX WSR N80 (un poli(óxido de etileno) no iónico soluble en agua disponible en The Dow Chemical Co., Midland, MI) en forma de polvo, que tiene una viscosidad en solución especificada por viscosímetro Brookfield de 65-115 cPs al 5%, se mezcló en seco con ETHYLBLOC (una forma en polvo de un complejo de 1-MCP con alfa-ciclodextrina, que contenía aproximadamente 0,14 por ciento en peso de 1-MCP, disponible en FLORALIFE, Inc.) en un peso de 3: 1 proporción. El polvo resultante se moldeó por compresión a 140°C para formar una película, a partir de la cual se cortaron tiras de 11 mm x 30 mm, dando como resultado aproximadamente 10 mg de ETHYLBLOC por tira.

Muestra 2: Polímero POLYOX WSR N80 (un poli(óxido de etileno) soluble en agua no iónico disponible en The Dow Chemical Co., Midland, MI) en forma de polvo se mezcló en seco con ETHYLBLOC (un polvo disponible de FLORALIFE, Inc., un complejo de 1-MCP con alfa-ciclodextrina que contiene aproximadamente 0,14 por ciento en peso de 1-MCP) en una relación en peso de 9: 1. El polvo resultante se moldeó por compresión a 140°C para formar

una película, a partir de la cual se cortaron tiras de 11 mm x 30 mm, dando como resultado aproximadamente 10 mg de ETHYLBLOC por tira. Las tiras de la Muestra 2 eran más gruesas que en la Muestra 1, dando como resultado aproximadamente la misma carga de ETHYLBLOC.

5 Se comparó la liberación de 1-MCP de las películas solubles en agua que contenían 1-MCP resultante con la liberación de 1-MCP a partir de polvos de ETHYLBLOC. El método de análisis utilizado fue el análisis mediante cromatografía de gases con espacio de cabeza usando un detector de ionización de llama. El calentador en el horno se apagó, con la temperatura de lectura en el horno de 28-29°C, mientras que la temperatura ambiente era de alrededor de 22°C.

10 Las dimensiones de los viales de espacio de cabeza eran: 18 mm por 60 mm, siendo la abertura en el cuello del vial 12 mm. Por lo tanto, las muestras se dimensionaron 11 mm x 30 mm para ajustarse. Cada muestra se preparó de manera que contenía aproximadamente 10 mg de ETHYLBLOC. La prueba de la muestra se realizó sumergiendo la muestra en agua, o colocando la muestra en presencia de vapor de agua.

15 La liberación de 1-MCP a partir del ETHYLBLOC en polvo, como muestra de control, o de las muestras de película (muestras 1 y 2) por inmersión de agua se realizó sumergiendo las muestras (ya sea 10 mg de ETHYLBLOC o 11 por 30 mm de película) en agua en un frasco de espacio de cabeza de 22 ml. Los viales de espacio de cabeza se colocaron en el horno de muestreo, y la medición se tomó después de 15 minutos.

20 Para medir la liberación de 1-MCP del ETHYLBLOC en polvo, como una muestra de control, debido a la exposición a la humedad, se pesaron 10 mg de ETHYLBLOC en un vial de espacio de cabeza de 22 ml. A continuación, se dispensó 1,0 ml de agua en un vial de dos milímetros de inyección automática. El vial de 2 ml con agua se bajó a continuación en el vial del espacio de cabeza con un par de pinzas y el vial del espacio de cabeza se cerró herméticamente. Este procedimiento impidió la inmersión del ETHYLBLOC en agua, pero debido a que el vial de 2 mL no estaba tapado, el ETHYLBLOC estaría expuesto al vapor de agua.

25 Para medir la liberación de 1-MCP de las películas debido a la exposición a la humedad, las muestras de película se colocaron en un vial de espacio de cabeza de 22 ml. A continuación, el frasco de dosificadores automáticos de 2 mL lleno de 1 mL de agua se bajó cuidadosamente en el vial del espacio de cabeza con un par de pinzas y el vial del espacio de cabeza se cerró herméticamente. Se tuvo el cuidado de asegurar que la muestra no entrara en contacto directo con agua. Los viales de espacio de cabeza que contenían muestras de vapor se colocaron en el horno de muestreo y la medición del análisis de espacio de cabeza se tomó después de un período de tiempo dado. Cada vial fue muestreado una vez, es decir, se usó un nuevo vial para obtener cada punto de datos para estudios de liberación en tiempo.

30 La concentración de 1-MCP se estimó utilizando ciclopenteno para calibrar el detector. El procedimiento fue calibrar el cromatógrafo de gases preparando viales que contenían 1-3 µL de una solución de 0,01 g/mL de ciclopenteno en hexano. Esta solución se evapora completamente en el vial del espacio de cabeza a temperatura ambiente para dar una cantidad conocida de vapor de ciclopenteno.

35 Los resultados del análisis del espacio de cabeza se resumen en la Figura 1 y en las Tablas 1-4.

Tabla 1. Resultados de inmersión en agua

Muestra	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
ETHYLBLOC (análisis #1)	26
ETHYLBLOC (análisis #2)	28
Muestra 1 (3:1 POLYOX : ETHYLBLOC)	19.6
Muestra 2 (9:1 POLYOX : ETHYLBLOC)	9.8

Tabla 2. Resultados de exposición a la humedad para ETHYLBLOC

Tiempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
0.2	0.3
0.5	0.4
24 (análisis #1)	10.3
24 (análisis #2)	9.3

43 (análisis #1)	15.1
43 (análisis #2)	15.8

Tabla 3. Resultados de exposición a la humedad para la muestra 1.

Tiempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
1.5	2.7
24 (análisis #1)	30.2
24 (análisis #2)	32.2
48	20.7

Tabla 4. Resultados de exposición a la humedad para la muestra 2

Tiempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
5 (análisis #1)	2.2
5 (análisis #2)	2.9
16 (análisis #1)	29.5
16 (análisis #2)	19.3
49 (análisis #1)	27.9
49 (análisis #2)	30.9

5

Los resultados anteriores indican que la formación de una película soluble en agua que contiene un complejo de 1-MCP puede permitir la liberación de 1-MCP tras la exposición a la humedad o inmersión en agua. Para la exposición a la humedad; las películas solubles en agua que contienen el complejo 1-MCP pueden liberar 1-MCP 1,5 a 2 veces más rápido que las muestras de control del complejo 1-MCP como un polvo. Después de la exposición a agua líquida, el complejo 1-MCP como polvo liberó el 1-MCP más rápidamente, sin embargo varias formulaciones de películas pueden proporcionar una velocidad de liberación más rápida, proporcionando así la velocidad de liberación aumentada, si se desea, junto con una manipulación mejorada.

10

El uso de una película soluble en agua que incorpora directamente el complejo de agente bloqueador de etileno puede proporcionar un suministro más conveniente y eficiente, menos etapas de procesamiento y un mayor control sobre la liberación del agente bloqueador de etileno en comparación con la técnica anterior, que utiliza el complejo como polvo directamente, comprime el polvo en una tableta, encierra el polvo dentro de una bolsita hecha de polímeros insolubles en agua o solubles, incorpora (como un complejo o como 1-MCP gas) en una película hidrófoba, o incorpora el complejo en un gel sobre un sustrato insoluble. Además, las películas pueden prever operaciones a pequeña escala, incluido el envasado individual.

15

También se investigó la liberación de 1-MCP a partir de una bolsita. Se formó una bolsita usando un tejido de polipropileno no tejido (material no tejido 5D49 PP, una lámina fina porosa de polipropileno homopolímero unido por hilatura, disponible en The Dow Chemical Co., Midland, MI). Las láminas no tejidas se cortaron en trozos rectangulares de 10 mm por 30 mm. Se colocaron dos de las piezas una encima de otra y se doblaron por la mitad, creando un bolsillo de doble capa (para minimizar la pérdida de polvo o la exposición a través de una bolsita de una sola capa). Se sellaron dos bordes del bolsillo con un sellador IMPULSE, luego se colocaron 10 mg de ETHYLBLOC dentro del bolsillo y se selló el borde final.

20

25

Se realizaron análisis de espacio en la cabeza para saquitos sumergidos en agua y expuestos a humedad. Cuando las bolsas se sumergieron en agua, se liberó más del 90 por ciento del 1-MCP que contenían. Cuando se exponen a humedad, los resultados de la liberación de 1-MCP se dan en la Tabla 5

30

Tabla 5. Saquitos expuestos a la humedad.

Tiempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
4 (análisis #1)	5.66
4 (análisis #2)	6.14
48 (análisis #1)	23.3
48 (análisis #2)	23.3

La figura 2 ilustra gráficamente los resultados experimentales para las velocidades de liberación de varias películas, saquitos y sustratos que comprenden o recubrieron composiciones que comprenden ETHYLBLOC ("EB") según las realizaciones descritas en el presente documento. Estos resultados ilustran varias composiciones, incluyendo polímeros solubles en agua (películas POLYOX, películas de poli(alcohol vinílico)), así como sustratos permeables al agua (bolsita no tejida), entre otros, en comparación con la liberación de 1-MCP de ETHYLBLOC "EB") en polvo o comprimidos cuando se exponen a la humedad. Estos resultados indican que la elección del polímero y el método de administración son medios efectivos para variar las características de liberación en el tiempo del agente bloqueador de etileno de la composición.

Al generar los datos para la Figura 2, se utilizaron los siguientes materiales:

Se adquirió la cera de parafina IGI 1240A de IGI, Inc. El material no tejido 5D49 PP se obtuvo de The Dow Chemical Company (Midland, MI). Se trata de una lámina fina porosa de un tejido de polipropileno homopolímero unido por hilatura, con el peso del tejido por área de 17 g/m². POLYOX WSR N80 se obtuvo de The Dow Chemical Company (Midland, MI). VERSIFY Los polímeros DE2400 y AFFINITY 8150 se obtuvieron de The Dow Chemical Company (Midland, MI) como gránulos.

La preparación de los prototipos se realizó en condiciones atmosféricas; No se utilizó una caja seca. La exposición del ETHYLBLOC al agua, a la humedad ya la temperatura se minimizó preparando las muestras lo más rápidamente posible y al completarse inmediatamente almacenando en un recipiente sellado que contenía aire ambiente.

Preparación de prototipos de cartón recubiertos de cera:

Se rompieron 0,13 g de cera de parafina sólida en trozos pequeños y se distribuyeron uniformemente sobre un trozo de cartón ondulado de 10 mm x 30 mm de tamaño. La muestra de cartón se colocó sobre una placa caliente y se calentó a aprox. 70 ° C para permitir que la parafina se fundiera. 10 mg de ETHYLBLOC fueron asperjados uniformemente sobre la parte superior de la parafina fundida, y la muestra se retiró de la placa caliente para enfriar.

Preparación de las bolsitas:

Se cortaron láminas no tejidas en trozos rectangulares de 10 mm x 30 mm de tamaño. 2 de estas piezas fueron colocadas una encima de otra, y dobladas por la mitad, para crear el bolsillo de doble capa. Se colocaron 10 mg de ETHYLBLOC dentro del bolsillo y se sellaron los bordes con un sellador Impulse.

Preparación de muestras de película

Grupo 1

El polímero POLYOX WSR N80 en forma de polvo se mezcló completamente en seco con ETHYLBLOC en una proporción de 3: 1. El polvo resultante se comprimió a 93 ° C bajo presión. Se cortaron las tiras de 10 mm x 30 mm de la película resultante.

El polímero VERSIFY DE2400 en forma de gránulos se mezcló en seco con ETHYLBLOC en una proporción de 3: 1. La mezcla resultante se comprimió a 93 ° C bajo presión. Se cortaron las tiras de 10 mm x 30 mm de la película resultante.

El polímero AFFINITY 8150 en forma de gránulos se mezcló en seco con ETHYLBLOC en una proporción de 3: 1. La mezcla resultante se comprimió a 140 ° C bajo presión. Se cortaron las tiras de 10 mm x 30 mm de la película resultante.

Grupo 2

El polímero POLYOX WSR N80 en forma de polvo se mezcló en seco con ETHYLBLOC en una proporción de 9: 1. El polvo resultante se comprimió a 140°C bajo presión. Se cortaron las tiras de 10 mm x 30 mm de la película resultante.

El polímero VERSIFY DE2400 en forma de gránulo se mezcló con ETHYLBLOC en una proporción de 9: 1. La mezcla resultante se comprimió a 93°C bajo presión se cortaron las tiras de 10 mm x 30 mm de la película resultante.

- 5 El polímero AFFINITY 8150 en forma de gránulos se mezcló en seco con ETHYLBLOC en una proporción de 9:1. La mezcla resultante se comprimió a 93°C bajo presión. Se cortaron las tiras de 10 mm x 30 mm de la película resultante.

Todas estas muestras se sumergieron en agua y los datos registrados que forman la base de la figura 2.

- 10 Ventajosamente, las realizaciones descritas en este documento pueden proporcionar la incorporación directa del complejo de agente bloqueador de etileno en una película soluble en agua que ofrece una o más de las siguientes ventajas (1) dosificación completamente variable, (2) manipulación fácil y segura y (3) características de liberación óptimas o controlables. En algunas realizaciones, por ejemplo, el usuario puede arrancar simplemente la cantidad necesaria y no estar limitado a cantidades discretas (tabletas, bolsitas, etc.). La incorporación de agentes bloqueadores de etileno, tales como 1-MCP, en una película permite un ligero retraso en la liberación de 1-MCP cuando el agua inicial penetra en la película. Esto es deseable para minimizar la exposición del trabajador tanto al vapor de 1-MCP como al complejo de agente bloqueador de etileno. Adicionalmente, la gran área superficie proporcionada por las películas puede dar una liberación grande del agente bloqueador de etileno una vez que la película ha sido inicialmente penetrada. Las películas hidrófilas también pueden permitir una liberación más rápida que una pastilla sólida o una película hidrófoba, transportando agua al complejo sin necesidad de aditivos. Adicionalmente, las películas y otras estructuras y sustratos que incorporan complejos de agentes bloqueadores de etileno descritos en la presente invención pueden proporcionar el bloqueo de etileno deseado y pueden evitar la necesidad de una etapa de tratamiento separada, tal como fumigación de almacenes.

- 25 Ventajosamente, las películas hidrosolubles o parcialmente hidrosolubles o hinchables en agua pueden proporcionar una alternativa a la manipulación de polvo o pastillas directamente. Además, las películas solubles en agua pueden ser suficientemente hidrófilas y de una relación de aspecto suficiente para que los aditivos tales como SAP o ingredientes efervescentes no sean necesarios para aumentar la eficacia de la liberación del agente bloqueador de etileno.

- 30 Aunque la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, que tienen el beneficio de esta descripción, apreciarán que pueden idearse otras realizaciones que no se salgan del alcance de la invención como se describe en esta. Por consiguiente, el alcance de la invención debe estar limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas.

Reivindicaciones

1. Una composición que comprende:

un complejo de agente bloqueador de etileno que comprende el producto de un agente bloqueador de etileno y un huésped; y

5 al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua;

en donde el complejo de agente bloqueador de etileno y el al menos un polímero soluble en agua están entremezclados, y

10 en donde el al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua se selecciona del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que

(a) el agente bloqueador de etileno comprende al menos uno de entre un inhibidor de etileno, un inhibidor de biosíntesis de etileno y un inhibidor de fosfolipasa, en el que el inhibidor de etileno es preferiblemente 1-metilciclopropeno, o

15 (b) el huésped comprende al menos uno de un agente de encapsulación molecular, un compuesto de inclusión, un compuesto de intercalación, un clatrato, un criptando, un polímero impreso molecularmente y una pinza molecular, donde el agente de encapsulación molecular preferiblemente comprende alfa-ciclodextrina.

3. La composición de la reivindicación 1, que comprende además

(a) un agente generador de etileno, o

20 (b) un polímero insoluble en agua, o

(c) al menos uno de un herbicida, un fungicida, un factor de crecimiento, un insecticida y un fertilizante, o

(d) agua.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que

25 (a) el complejo de agente bloqueador de etileno comprende de 0,05 a 0,5 por ciento en peso de agente bloqueador de etileno, o

(b) una relación del polímero soluble en agua al complejo de agente bloqueador de etileno varía de 20: 1 a 1: 3 en peso, o

(c) una relación de polímero soluble en agua a polímero insoluble en agua varía entre 50: 1 y 1:50.

30 5. Una película, una película multicapa, una fibra, una fibra multicomponente, una dispersión, una emulsión, un revestimiento, un material espumante, una espuma, un material no tejido, un gránulo o una escama que comprende la composición de la reivindicación 1.

6. Un revestimiento o espuma que comprende la dispersión de la reivindicación 5.

7. Un revestimiento o espuma que comprende el material espumante de la reivindicación 6, en la que la espuma se ha secado al menos parcialmente.

35 8. Una estructura de múltiples componentes que comprende:

un primer componente que comprende un complejo de agente bloqueador de etileno y al menos un polímero degradable, en el que el complejo de agente bloqueador de etileno comprende un agente bloqueador de etileno y un huésped; y

un segundo componente que comprende

40 (i) un complejo de agente bloqueador de etileno y al menos un polímero degradable, en el que el complejo de agente bloqueador de etileno comprende un agente bloqueador de etileno y un huésped, o

(ii) un agente generador de etileno y al menos un polímero degradable;

en donde el primer componente está dispuesto sobre el segundo componente, y

en donde el al menos un polímero degradable es un polímero soluble en agua o hinchable en agua seleccionado del

grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

9. La estructura multicomponente de la reivindicación 8, en la que el segundo componente comprende un complejo de agente bloqueador de etileno y al menos un polímero degradable, y en el que

5 (a) la estructura multicomponente se selecciona del grupo que consiste en películas multicapa y fibras multicomponentes, o

(b) el al menos un polímero degradable en la primera estructura es diferente del al menos un polímero degradable en la segunda estructura, o

10 (c) una velocidad de liberación del agente bloqueador de etileno de la primera estructura es diferente de una velocidad de liberación del agente bloqueador de etileno desde la segunda estructura, o

(d) un mecanismo de liberación para la liberación del agente bloqueador de etileno desde la primera estructura es diferente de un mecanismo de liberación para la liberación del agente bloqueador de etileno desde la segunda estructura.

10. Un proceso de formación de una estructura que incorpora un agente de bloqueador de etileno que comprende:

15 mezclar un complejo de agente bloqueador de etileno que comprende el producto de un agente bloqueador de etileno y un huésped con al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua para formar una composición y procesar la composición para formar una estructura,

20 en el que el al menos un polímero soluble en agua o hinchable en agua se selecciona del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el procesamiento comprende

(a) al menos uno de moldeo por compresión, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, hilado en seco, hilado por fusión, hilado en húmedo, colada en solución, secado por pulverización, hilatura en solución, soplado de película, calandrado, moldeo por rotación, moldeo por inyección de polvo, tixomoldeo o

25 (b) formar una dispersión que comprende la composición, y revestir o impregnar un sustrato con la dispersión, o

(c) formar una dispersión que comprende la composición, espumar la dispersión, retirar al menos una porción de un medio líquido de la dispersión, y opcionalmente revestir o impregnar un sustrato con la dispersión espumada,

o

30 (d) extrudir la composición para formar una fibra o un componente de una fibra multicomponente,

en donde el sustrato comprende preferiblemente al menos uno de entre una tela tejida, no tejida, una película, una semilla, una planta, arena, mantillo, una fruta, un vegetal, un grano, un metal, papel y madera.

12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que

(a) el agente bloqueador de etileno comprende 1-metilciclopropeno, o

35 (b) la composición comprende además un polímero insoluble en agua.

13. Un método para exponer plantas a un agente bloqueador de etileno, comprendiendo el método:

colocar una composición que comprende un complejo de agente bloqueador de etileno y un polímero degradable próximo a una planta;

40 exponer el polímero degradable a una condición que afecte la liberación de un agente bloqueador de etileno del complejo de agente bloqueador de etileno,

en donde el polímero degradable es un polímero hidrosoluble o hinchable en agua seleccionado del grupo que consiste en dietilaminoacetato de polivinilacetato, ftalato de acetato de polivinilo, goma laca, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico.

45 14. El método de la reivindicación 13, en el que la exposición comprende poner en contacto la composición con agua líquida o vapor de agua.

Figura 1

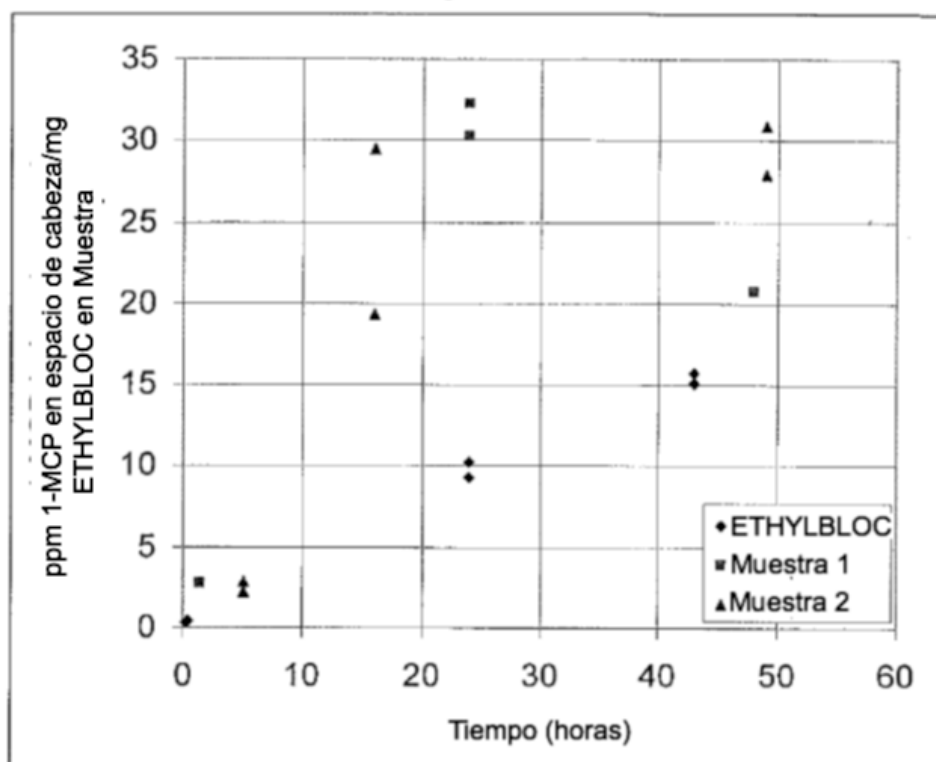


Figura 2

