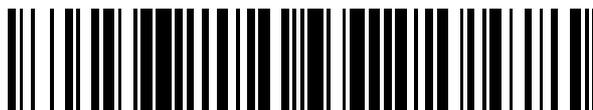


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 955**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/22** (2006.01)

**A01N 25/02** (2006.01)

**A01N 27/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2013 PCT/US2013/072124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14085518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2013 E 13828965 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2938189**

54 Título: **Composiciones de liberación controlada y métodos para su uso**

30 Prioridad:

**30.11.2012 US 201261732103 P**

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

**20.03.2018**

73 Titular/es:

**KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC. (100.0%)  
2300 Winchester Road  
Neenah, Wisconsin 54956, US**

72 Inventor/es:

**WOOD, WILLARD E. y  
YAHIAOUI, ALI**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 659 955 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de liberación controlada y métodos para su uso

**REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS**

5 La presente solicitud reivindica la prioridad de Yahiaoui, A., solicitud de patente provisional de Estados Unidos No. 61/732103, presentada el 30 de noviembre de 2012.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 En la técnica se necesita de manera sustancial una mejor maduración vegetal y prevención de la degradación. En particular, la presión ante la urbanización mundial, la actividad fabril y el crecimiento de la población exigen el desarrollo de nuevas tecnologías para aumentar la eficacia y el rendimiento de los recursos naturales invertidos en la administración de alimentos a la población mundial en crecimiento. En Estados Unidos, por ejemplo, se estima que entre el 8% y el 16% de las pérdidas de ganancias de los productos frescos se deben al deterioro y a la reducción que se estiman en entre 8.000 y 28.000 millones de dólares del sistema en general. Esta pérdida se traduce en recursos significativos desperdiciados, por ejemplo, el uso de pesticidas, fertilizantes y herbicidas; el uso de la tierra y del agua; el transporte, que incluye el uso de petróleo y gas; y recursos asociados con el almacenamiento de los productos. La pérdida de estos y otros recursos se debe a las ineficacias en la producción y la administración que permiten el desperdicio significativo de frutas y verduras antes de que estos productos clave lleguen al consumidor. El Estudio de Factibilidad del Centro de las Naciones Unidas para la Ingeniería y la Maquinaria Agrícolas para Asia y el Pacífico en la Aplicación de Tecnología Ecológica para el Desarrollo Agrícola Sustentable establece:

20 "La tecnología es un medio para conectar la sustentabilidad con mejor productividad, donde la productividad de los recursos naturales se mantiene de manera eficiente mediante la planificación, la conservación y explotación cuidadosas de recursos como el suelo, el agua, las plantas y los animales".

(Feasibility Study on the Application of Green Technology for Sustainable Agriculture Development, United Nations Asian and Centre for Agricultural Engineering and Machinery, <http://www.unapcaem.org/publication/GreenTech.pdf>, p. 20.) El cambio climático aumenta los intereses por la tecnología agrícola a medida que crece la población y disminuye la cantidad de tierra cultivable. Más bocas para alimentar, sumadas a menos tierra cultivable y el cambio en los patrones de las precipitaciones significa una mayor demanda de tecnología que le permite a los agricultores hacer más con menos. La Comisión Europea anunció recientemente una iniciativa para optimizar el envasado de alimentos sin comprometer la seguridad con el objeto de reducir los desperdicios de comida (Harrington, R., "Packaging placed centre stage in European food waste strategy," <http://www.foodqualitynews.com/Public-Concerns/Packaging-placed-centre-stage-in-European-food-waste-strategy>). La iniciativa es una respuesta a los hallazgos recientes de que se desperdician hasta 179kg de alimentos por persona por año. El plan enfatiza la necesidad de innovación, como el "envasado activo" o el "envasado inteligente" como un aspecto de la solución. La tecnología que trata el problema del desperdicio de frutas y verduras es sumamente importante como tecnología "verde" que reduce el desperdicio de alimentos y sus recursos asociados aumentando la eficacia efectiva de la tierra cultivable.

40 La vida útil de los productos o materiales, que incluyen plantas enteras y partes de estas, como por ejemplo, frutas, verduras, tubérculos, bulbos, flores cortadas y otras plantas transpirables o materiales de plantas, se determina típicamente, al menos en parte, mediante la cantidad de un etileno generado por el material vegetal transpirable. El etileno es una hormona de maduración vegetal. La maduración de la planta se inicia, mantiene o acelera a cualquier concentración apreciable de etileno en y alrededor del material vegetal vivo, dependiendo de la concentración. Los productos básicos hortícolas sensibles e insensibles al etileno (productos y ornamentales) se categorizan como climatéricos o no climatéricos sobre la base del patrón de producción de etileno y la respuesta al etileno agregado externamente. Los cultivos climatéricos responden al etileno mediante la inducción temprana de un aumento en la respiración y la maduración acelerada en una forma dependiente de la concentración. Los cultivos no climatéricos maduran sin etileno y queman la respiración. Sin embargo, algunos cultivos no climatéricos son sensibles al etileno exógeno, que puede reducir significativamente la vida útil posterior a la cosecha. Los productos no climatéricos albergan varios receptores de etileno que son activos. Por lo tanto, la exposición de los productos no climatéricos al etileno exógeno puede disparar trastornos fisiológicos disminuyendo la vida útil y la calidad. Véase, Burg et al., *Plant Physiol.* (1967) 42 144-152 y en general, Fritz et al., patente de Estados Unidos No. 3,879,188. Se han realizado muchos intentos para remover el etileno de la atmósfera ambiental que rodea los productos o para remover el etileno del ámbito de almacenamiento para aumentar la vida útil. Se entiende que se logra una menor concentración de etileno a través de una disminución en el estímulo de un receptor de etileno específico en plantas. Muchos compuestos diferentes al etileno interactúan con este receptor: algunos imitan la acción del etileno; otros evitan que el etileno se una y por ende contrarrestan esta acción.

Muchos compuestos que actúan como un agonista o inhibidor bloquean la acción del etileno ligándose con el sitio de unión del etileno. Estos compuestos pueden utilizarse para contrarrestar la acción del etileno. Desafortunadamente, suelen salir del sitio de unión tras un período de varias horas, lo que deriva en una reducción más larga de la

inhibición. Véase E. Sisler and C. Wood, *Plant Growth Reg.* 7, 181-191 (1988). Por lo tanto, un problema con dichos compuestos es que la exposición debe ser continua si el efecto va a durar más de unas pocas horas. Se ha demostrado que el ciclopentadieno es un agente bloqueador efectivo para la unión del etileno. Véase E. Sisler et al., *Plant Growth Reg.* 9, 157-164 (1990). Por ende, los métodos para combatir la respuesta del etileno en plantas con diazociclopentadieno y sus derivados se divulgan en la patente de Estados Unidos No. 5,100,462 de Sisler et al. La patente de Estados Unidos No. 5,518,988 de Sisler et al. describe el uso de ciclopropenos que tienen un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> para bloquear la acción del etileno.

Otro antagonista o inhibidor olefínico adecuado de los sitios del receptor o generación de etileno en los productos es 1-metilciclopropeno (1-MCP). Los derivados y análogos de este también son conocidos por tener efectos antagonizantes o inhibidores para la generación de etileno de una planta transpirable o del material del producto o su recepción por receptores presentes en el material vegetal vivo. Las olefinas, que incluyen 1-MCP, 1-buteno y otros, han demostrado tener al menos alguna actividad medible para extender la vida útil mediante dicho mecanismo. Se han presentado un número de propuestas para el método de producir y liberar 1-MCP para ralentizar la maduración y mantener la calidad de los materiales vegetales. Actualmente, 1-MCP se dispensa mediante la liberación de 1-MCP de un polvo activado por humedad o bolsa que contiene 1-MCP complejo. En estas tecnologías, 1-MCP es liberado desde una fuente puntual que genera un gradiente de concentración en la cámara de almacenamiento resultando en una variación en la inhibición de la maduración donde algunos productos tienen una vida útil extendida mientras que otros expuestos a una menor concentración de 1-MCP tienden a tener menor inhibición de etileno y menor vida útil.

Además, 1-MCP es un gas en su estado natural y tiende a la autopolimerización violenta (véase, por ejemplo, EFSA Scientific Report (2005) 30, 1-46, Conclusion on the peer review of 1-methylcyclopropene, 2 de mayo de 2005). Es por ello que 1-MCP típicamente se preparan complejos con materiales portadores como  $\alpha$ -ciclodextrina (véase, por ejemplo, Toivonen et al., publicación de patente de Estados Unidos No. 2006/0154822). Sin embargo, aun cuando se realiza esto, existen problemas que persisten. 1-MCP se libera rápidamente cuando se expone al agua y/o vapor de agua. (Neoh, T.L., et al., *Carbohydrate Research* 345 (2010) 2085 - 2089). Este es el resultado pretendido, una vez que se ubica el 1-MCP, por ejemplo dentro del espacio vacío de un envase que contiene un material vegetal vivo. Sin embargo, si el complejo ciclodextrina/1-MCP no está protegido de la exposición al agua líquida y/o al vapor de agua antes del uso pretendido - es decir, durante el procesamiento y el almacenamiento - el 1-MCP se liberará prematuramente y por ende mucha o toda la efectividad del complejo se perderá antes de arribar al sitio de uso pretendido.

Además, el complejo ciclodextrina/1-MCP es sensible al calor, donde la pérdida de 1-MCP se inicia aún en ámbitos secos donde la temperatura alcanza aproximadamente 90°C (Neoh, T.L., et al., *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 15914-15920). Además, en dichos casos, la exposición al gas de 1-MCP liberado a elevadas temperaturas puede derivar en un mayor riesgo de autopolimerización. Es por ello que existe necesidad de contar con un mejor sistema de administración de materiales que retrasan el desperdicio vegetal como 1-MCP en espacios vacíos de unidades de almacenamiento de plantas de forma tal que no se produzca la liberación prematura del activo antes de estar listo para su uso.

El documento WO 2012/134539 se refiere a métodos, artículos y composiciones de ciclodextrina. Las composiciones de ciclodextrina incluyen uno o más monómeros polimerizables mediante radiación y un complejo de inclusión de ciclodextrina, donde el complejo de inclusión de ciclodextrina incluye un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en los productos. Las composiciones se aplican como recubrimiento sobre materiales de envasado y se curan. Los contenedores tratados y los insertos de envasado tratados que tienen las composiciones de ciclodextrina curadas son útiles en el envasado de materiales vegetales transpirables.

Los documentos EP 2 508 071 y US 2012/0258220 se refieren a composiciones de liberación controlada. Estas composiciones comprenden (a) una matriz sólida fundible que comprende (i) una o más sustancias hidrófobas sólidas y (ii) una o más sustancias hidrófilas sólidas y (b) distribuidos en dicha matriz, uno o más complejos de encapsulación de un compuesto de ciclopropeno volátil encapsulado en un agente de encapsulación molecular.

El documento US 2002/0058592 se refiere a sistemas de administración para ciclopropenos y, más precisamente, a complejos formados a partir de agentes de encapsulación molecular tales como ciclodextrina y ciclopropeno y sus derivados tales como metilciclopropeno, que son capaces de inhibir la respuesta al etileno en plantas, donde el complejo se aglomera por presión.

Aunque no sufren de los peligros de la autopolimerización, otros compuestos incorporados de manera deseada en los complejos de inclusión de ciclodextrina para su posterior liberación en una aplicación final, como compuestos de fragancias o compuestos antimicrobianos, sufren de una pérdida prematura de los compuestos complejos durante el procesamiento a elevadas temperaturas, en presencia de humedad ambiental, o ambos. Además, algunos compuestos de fragancia o antimicrobianos no se consideran útiles junto con los sistemas de administración de complejos de ciclodextrina descritos en la técnica, a raíz de las altas temperaturas empleadas en el procesamiento. En dichos casos, se nota específicamente que, por ejemplo, las moléculas de fragancia que tienen puntos de ebullición bajos deben evitarse dado que desaparecerán para el momento en que se completa el proceso de extrusión del polímero a alta temperatura requerido para administrar el complejo. Véase por ejemplo, la patente de

Estados Unidos No. 7,019,073. Dichos sistemas de administración del complejo de inclusión de ciclodextrina se beneficiarían también de la disponibilidad de un vehículo de administración para un mejor rendimiento del complejo de inclusión para su disponibilidad en la aplicación objetivo.

#### BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

5 Un aspecto de la presente invención se refiere a un laminado tratado. El laminado tratado de conformidad con la invención comprende un primer sustrato que tiene una composición de ciclodextrina dispuesta sobre al menos una porción de una superficie de este y un segundo sustrato dispuesto sobre la composición de ciclodextrina. La composición de ciclodextrina del primer sustrato comprende un complejo de inclusión de ciclodextrina que comprende un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico, donde el inhibidor olefínico es un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene de 3 a 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico y un vehículo que comprende vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal. El vehículo de la composición de ciclodextrina tiene un comienzo de la transición de fundición entre 23 °C y 40 °C, una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C y una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25 °C.

10 En algunas de dichas realizaciones, la composición está presente en un patrón discontinuo en el sustrato.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un contenedor tratado que comprende una composición. La composición comprende un complejo de inclusión de ciclodextrina que comprende un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico, donde el inhibidor olefínico es un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene de 3 a 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico, y un vehículo que comprende vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal. El vehículo de la composición tiene un comienzo de la transición de fundición entre 23 °C y 40 °C, una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C y una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25 °C. En varias realizaciones, el contenedor está cerrado, parcialmente cerrado o abierto. En algunas realizaciones, el contenedor incluye uno o más productos. En algunas realizaciones, la atmósfera cercana a los productos comprende entre 1 ppb y 5 ppm del inhibidor olefínico.

25 En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un método para producir un sustrato tratado. El método incluye calentar la composición descrita anteriormente a una temperatura entre 60°C y 80°C y disponer la composición calentada en un primer sustrato utilizando una prensa de impresión flexográfica. En algunas realizaciones, el método incluye enfriar el sustrato tratado, donde el enfriamiento se logra utilizando un cilindro enfriador en la prensa de impresión flexográfica. En algunas realizaciones, la impresión se logra utilizando un patrón de impresión discontinuo. En algunas de dichas realizaciones, el sustrato tratado tiene un 50% o menos del área de superficie del sustrato disponible que tiene la composición impresa en un patrón de impresión discontinuo. En algunas realizaciones, la composición está en contacto con un segundo sustrato después de la impresión y opcionalmente, después del enfriamiento. En algunas de dichas realizaciones, se dispone un adhesivo entre el segundo sustrato y la composición.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de una composición tal como se ha descrito anteriormente para impresión flexográfica.

Otro aspecto más de la presente invención es el uso del laminado tratado o del contenedor tratado tal como se ha descrito anteriormente para inhibir la maduración de los productos.

40 En la presente también se divulga un método para imprimir una composición de soportes de impresión en un sustrato. La composición de soportes de impresión incluyen, o son sustancialmente, un complejo de inclusión de ciclodextrina y un soporte de impresión, donde el complejo de ciclodextrina incluye un compuesto de ciclodextrina y un compuesto complejo y el soporte de impresión tiene una viscosidad cinemática menor a aproximadamente 30 cP a 100°C. La impresión se realiza calentando la composición del soporte de impresión a una temperatura entre 50°C y 100°C, y la impresión del compuesto del soporte de impresión calentado en un primer sustrato que utiliza una prensa de impresión flexográfica. El compuesto complejo es un inhibidor olefínico como se define en la presente. En las realizaciones, la impresión es una impresión de patrón, donde el patrón es un patrón discontinuo. En algunas de dichas realizaciones, menos del 50% del área de superficie disponible del sustrato se imprime con el patrón discontinuo.

45 Asimismo, en la presente se divulga el sustrato impreso obtenido mediante el método de impresión anteriormente descrito. El sustrato impreso incluye la composición del soporte de impresión como se describió anteriormente impreso flexográficamente en un sustrato. En algunas realizaciones, la composición del soporte de impresión se imprime flexográficamente en un patrón discontinuo. En algunas realizaciones, el sustrato impreso es un laminado impreso, donde se dispone un segundo sustrato en la composición del soporte de impresión después de la impresión flexográfica. En algunas de dichas realizaciones, se dispone un adhesivo entre la composición del soporte de impresión y el segundo sustrato. En algunas realizaciones, un contenedor impreso incluye el sustrato impreso. En algunas realizaciones, el contenedor impreso está cerrado, parcialmente cerrado o abierto. En algunas realizaciones, el contenedor impreso incluye uno o más productos. En algunas realizaciones, el compuesto complejo

es un inhibidor olefínico como se define en la presente y la atmósfera cercana a los productos comprende entre 1 ppb y 5 ppm del inhibidor olefínico.

- 5 Se describirán varias realizaciones en detalle con referencia a los dibujos, donde los números de referencia similares representan partes o ensamblajes similares en las distintas vistas. La referencia a varias realizaciones no limita el alcance de las reivindicaciones adjuntas a la presente. Además, los ejemplos incluidos en la presente memoria descriptiva no pretenden ser limitantes y meramente establecen algunas de las muchas realizaciones posibles para las reivindicaciones adjuntas.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 10 La figura 1 es una vista en perspectiva con corte transversal de un artículo de conformidad con la presente invención.
- La figura 1A es un corte transversal del artículo de la figura 1 tomado a lo largo de la línea 1A-1A de la figura 1.
- La figura 2 es una vista en perspectiva de otro artículo de conformidad con la presente invención.
- La figura 3 es una vista lateral transversal del artículo de la figura 2 tomada a lo largo de la línea 3-3 de la figura 2.
- La figura 4 es una vista en perspectiva de otro artículo de conformidad con la presente invención.
- 15 La figura 5 es una vista lateral transversal del artículo de la figura 4 tomada a lo largo de la línea 5-5 de la figura 4.
- La figura 6 es una vista en perspectiva de otro artículo de conformidad con la presente invención.
- La figura 7 es una vista lateral transversal de otro artículo de conformidad con la presente invención.
- La figura 8 es una vista lateral transversal de otro artículo de conformidad con la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 20 Se describirán varias realizaciones en detalle con referencia a los dibujos, donde los números de referencia similares representan partes o ensamblajes similares en las distintas vistas. La referencia a varias realizaciones no limita el alcance de las reivindicaciones adjuntas a la presente. Además, los ejemplos incluidos en la presente memoria descriptiva no pretenden ser limitantes y meramente establecen algunas de las muchas realizaciones posibles para las reivindicaciones adjuntas.

#### 25 1. Definiciones

- 30 Como se utiliza en la presente, el término "ciclodextrina" o "compuesto de ciclodextrina" significa un ciclomalto-oligosacárido que tiene al menos cinco unidades de glucopiranosas unidas mediante una unión  $\alpha(1-4)$ . Los ejemplos de ciclodextrinas útiles incluyen  $\alpha$ -,  $\beta$ -, o  $\gamma$ -ciclodextrinas donde la  $\alpha$ -ciclodextrina tiene seis residuos de glucosa;  $\beta$ -ciclodextrina tiene siete residuos de glucosa, y  $\gamma$ -ciclodextrina tiene ocho residuos de glucosa. Las moléculas de ciclodextrina se caracterizan por una estructura molecular cónica truncada y rígida, que tiene un interior o poro hueco de un volumen específico. "Ciclodextrina" también puede incluir derivados de ciclodextrina como se define a continuación o una mezcla de uno o más compuestos de ciclodextrinas. La siguiente tabla incluye las propiedades de  $\alpha$ -,  $\beta$ -, y  $\gamma$ -ciclodextrina.

PROPIEDADES TÍPICAS DE LA CICLODEXTRINA			
PROPIEDADES CD	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Grado de polimerización (n=)	6	7	8
Tamaño molecular ( $A^\circ$ )			
Diámetro interno	5.7	7.8	9.5
Diámetro externo	13.7	15.3	16.9
Altura	7.0	7.0	7.0
Rotación específica $[\alpha]^{25}_D$	+150.5	+162.5	+177.4
Color del complejo de yodo	Azul	Amarillo	Marrón amarillento
Solubilidad en agua destilada (g/100ml) 25°C	14.50	1.85	23.20

Como se utiliza en la presente, el término "**derivado de ciclodextrina**" o "**ciclodextrina funcionalizada**" significa una ciclodextrina que tiene un grupo funcional unido a uno de los grupos hidroxilo con una porción de glucosa y ciclodextrina. Los ejemplos no limitantes de los derivados de ciclodextrina se describen en la patente de Estados Unidos No. 6,709,746.

- 5 Como se utiliza en la presente, el término "**complejo de inclusión de ciclodextrina**" significa la combinación de un compuesto químico complejo, o "**compuesto complejo**" y una ciclodextrina donde se dispone un compuesto complejo en el poro del anillo de ciclodextrina. El compuesto complejo debe cumplir con el criterio de tamaño de encajar al menos parcialmente en la cavidad o poro interno de la ciclodextrina, para formar un complejo de inclusión. Los complejos de inclusión de ciclodextrina incluyen, inherentes a la formación y existencia del complejo de inclusión, alguna cantidad de la ciclodextrina "no compleja"; esto se debe a que (1) en las realizaciones, la síntesis del complejo de inclusión no resulta en un 100% en la formación del complejo de inclusión; y (2) en las realizaciones, el complejo de inclusión está en equilibrio con el compuesto de ciclodextrina no complejo/compuesto no complejo correspondiente. Cada combinación de ciclodextrina/compuesto tiene un equilibrio característico asociado con su complejo de inclusión en un conjunto de condiciones determinadas, que incluyen condiciones de temperatura, presión y humedad. Un ejemplo de un compuesto complejo es un compuesto inhibidor olefínico.

Como se utiliza en la presente, el término "**inhibidor olefínico**", "**compuesto del inhibidor olefínico**" o "inhibidor olefínico de generación de etileno" pretende significar un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene entre aproximadamente 3 y aproximadamente 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico que tiene al menos un antagonista de etileno mínimo o actividad de inhibición.

- 20 Como se utiliza en la presente, el término "**composición de ciclodextrina**" significa una composición que incluye, consiste esencialmente en, o consiste en un complejo de inclusión de ciclodextrina y un vehículo hidrófobo.

Como se utiliza en la presente, el término "**vehículo hidrófobo**" o "**vehículo**" significa un compuesto o mezcla miscible de compuestos que cumple con los siguientes criterios:

1. El comienzo de la transición de fundición de entre aproximadamente 23°C y 40°C; y
- 25 2. Al menos uno de los siguientes:
  - a. ángulo de contacto del agua con la superficie del vehículo de 90° o más, medido de conformidad con ASTM D-7334-08 (ASTM International, W. Conshohocken, PA); o
  - b. solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25°C.

- El "**comienzo de la transición de fundición**" significa un cambio en la capacidad de calor que corresponde al comienzo de la fundición,  $T_m$ , cuya conclusión corresponde a la fundición completa de un material como se indica mediante la capacidad de calor pico. Desde el integral de este pico, se puede determinar la entalpía de la fundición; y desde el comienzo, se determina la temperatura de fundición. Todas las mediciones de la capacidad de calor como una función de la temperatura se miden mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Como se utiliza en la presente, el "comienzo de la transición de fundición" significa el comienzo de la transición de fundición medido a través de DSC en un intervalo de -20°C y 150°C, calentando a 10°C/min. Un vehículo adecuado tiene una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a una temperatura de 100°C. Un vehículo adecuado incluye al menos un compuesto o mezcla de compuestos que tiene una estructura química que es al menos un 50% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano. "**Hidrocarburo**" significa que consiste en carbono e hidrógeno. "**Dimetilsiloxano**" significa una unidad de repetición que consiste en -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-. En algunas realizaciones, el vehículo se caracteriza por la ausencia sustancial de compuestos hidrófilos, donde "sustancial" significa, en este contexto, que la presencia de compuestos hidrófilos no es suficiente para reducir el ángulo de contacto del agua a menos de 90°.

- Como se utiliza en la presente, el término "**sustrato**" significa un artículo sólido que tiene al menos una superficie capaz de recibir una composición de ciclodextrina. Los sustratos no se limitan particularmente en cuanto a constitución, forma o respecto de parámetros como tamaño o grosor. En algunas realizaciones, un sustrato incluye al menos una superficie que es adecuada para revestir o imprimir una composición de ciclodextrina en ella. Los ejemplos representativos de sustratos incluyen productos, redes, láminas y películas termoplásticas o termoestables; artículos, láminas o pliegues metálicos; artículos, láminas o placas de vidrio; artículos de papel o cartón revestidos o no revestidos, redes o láminas; construcciones de red, lámina o película combinadas o de capas múltiples formadas a partir de una combinación de dos o más termoplásticos, termoestables, papel, cartón, vidrio o metales; envolturas, bolsas, cajas, cartones, canastas, u otros artículos; artículos formados de redes, láminas, películas, vidrio, metales, pliegues metálicos o combinaciones de estos; revestimientos de cera o película; etiquetas o adhesivos de papel o termoplásticos utilizados para cerrar o sellar un envase o adherir etiquetas y similares; películas agujereadas, porosas o permeables; espumas de célula abierta o cerrada; redes o mallas formadas de materiales celulósicos o termoplásticos; fibras que incluyen materiales de fibra celulósica o sintética; fibras cortadas, microfibras y nanofibras y telas de lana, fieltro o no tejidas formadas de fibras y similares.

Como se utiliza en la presente, el término "**contenedor**" significa una unidad de auto contención para mantener un producto o un componente de dicha unidad de auto-contención. En algunas realizaciones, un contenedor también es

un sustrato cuando se emplea para recibir una composición de ciclodextrina allí dispuesta. En varias realizaciones, los contenedores se forman a partir de materiales flexibles, semi-rígidos, o rígidos o combinaciones de estos. Los contenedores no se limitan particularmente respecto del contenido del material del cual están hechos, o por parámetros como el tamaño general, el grosor de las paredes de la unidad o los pisos, etc. Los ejemplos no limitantes de contenedores incluyen, canastas, platos, tazas, tapas, cubiertas, películas, espuma de embalaje, cintas de sellado, etiquetas, lazos, cierres, tapones, bolsas, cajas, bolsos, sobres, envases, sacos de red, camiones refrigerados, contenedores de carga, depósitos o almacenes, edificios o secciones de estos y similar. En varias realizaciones, un contenedor define un espacio cerrado, como una bolsa sellada o una espuma de célula cerrada; un espacio parcialmente cerrado, como una canasta, una espuma de célula abierta o una bolsa permeable o agujereada, o un espacio abierto como un envase o bolsa de red abierta.

Como se utiliza en la presente, el término "**sustrato tratado**" significa un sustrato que tiene una composición de ciclodextrina dispuesta en al menos una porción de una superficie de esta.

Como se utiliza en la presente, el término "**laminado tratado**" significa un artículo que incluye un primer sustrato que tiene una composición de ciclodextrina dispuesta en al menos una porción de una superficie de esta y un segundo sustrato dispuesto en la composición de ciclodextrina, donde el primer y el segundo sustrato son iguales o diferentes. En algunas realizaciones, el segundo sustrato no es sólido al entrar en contacto con la composición de ciclodextrina pero se solidifica después de entrar en contacto con la composición de ciclodextrina mediante enfriamiento o reacción química. En general y como se determina por el contexto a continuación, la discusión de sustratos tratados incluye laminados tratados. En algunas realizaciones, uno del primer y segundo sustrato es removible; en dichas realizaciones, el sustrato removible se denomina "**recubrimiento**".

Como se utiliza en la presente, el término "**contenedor tratado**" significa un contenedor que incluye una composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, el contenedor tratado incluye un sustrato tratado o un laminado tratado. En algunas realizaciones, el contenedor tratado se forma a partir de un sustrato tratado o un laminado tratado. En algunas realizaciones, el contenedor tratado incluye un sustrato tratado como parte integral del contenedor. En algunas realizaciones, un contenedor es un sustrato y la composición de ciclodextrina se dispone allí para formar el contenedor tratado. En algunas realizaciones, un sustrato tratado o un laminado tratado se agrega a un contenedor para formar el contenedor tratado.

Como se utiliza en la presente, el término "**artículo**" significa un sustrato, un contenedor, un sustrato tratado, un contenedor tratado, un laminado tratado, o una combinación de dos o más de estos.

El término "**producto**" o "**material del producto**" incluye una planta entera, parte de una planta, como una fruta, flor, una flor cortada, semillas, bulbos, cortes, raíces, hojas, flores u otro material que respira activamente y, como parte de su maduración, genera etileno como una hormona de maduración (climaterica) o madura sin etileno y la respiración se quema (no climaterico).

Como se utiliza en la presente, el término "**permeable**" como se aplica a una composición o un artículo de ciclodextrina, significa que la composición o el artículo tiene una permeabilidad al compuesto complejo igual o mayor que  $0.01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ horas} \cdot \text{bar)}$  a una temperatura y presión estándar (STP) y un 0% de humedad relativa; o permeabilidad al vapor de agua igual o mayor que  $0.1 \text{ (g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ horas)}$  a  $38^\circ\text{C}$  y un 90% de humedad relativa, cuando se mide de conformidad con ASTM D96; o permeabilidad a  $\text{O}_2$  igual o mayor a  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hs} \cdot \text{bar)}$  a  $23^\circ\text{C}$  y un 0% de humedad relativa, cuando se mide de conformidad con ASTM D3985; o permeabilidad al  $\text{CO}_2$  igual o mayor a  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hs} \cdot \text{bar)}$  a  $23^\circ\text{C}$  y un 0% de humedad relativa, cuando se mide de conformidad con ASTM D1434; o una combinación de dos o más de estos.

Como se utiliza en la presente, el término "**impermeable**" como se aplica a una composición o un artículo de ciclodextrina, significa que la composición o el artículo de ciclodextrina tiene una permeabilidad al compuesto complejo menor a  $0.01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ horas} \cdot \text{bar)}$  a STP y un 0% de humedad relativa; o permeabilidad al vapor de agua menor a  $0.1 \text{ (g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ horas)}$  a  $38^\circ\text{C}$  y un 90% de humedad relativa, cuando se mide de conformidad con ASTM D96; o permeabilidad a  $\text{O}_2$  menor a  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hs} \cdot \text{bar)}$  a  $23^\circ\text{C}$  y un 0% de humedad relativa, cuando se mide de conformidad con ASTM D3985; o permeabilidad al  $\text{CO}_2$  menor a  $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ hs} \cdot \text{bar)}$  a  $23^\circ\text{C}$  y un 0% de humedad relativa, cuando se mide de conformidad con ASTM D1434; o una combinación de dos o más de estos.

Como se utiliza en la presente, el término "**discontinuo**" significa que tiene intervalos o brechas. Como se aplica a las operaciones de impresión, discontinuo significa un patrón de impresión regular o irregular que tiene intervalos o brechas no impresas mediante una composición de ciclodextrina o una composición de soporte de impresión. En algunas realizaciones, se presentan otros materiales - que incluyen materiales impresos - en dichos intervalos o brechas, por ejemplo, pero los otros materiales no incluyen una composición de ciclodextrina o una composición de soporte de impresión.

Como se utiliza en la presente, el término "**opcional**" u "**opcionalmente**" significa que el evento o la circunstancia posteriormente descrita puede pero no necesita producirse, y que la descripción incluye instancias donde el evento o la circunstancia se produce e instancias en las que no.

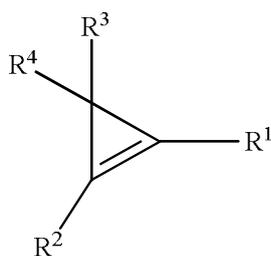
Como se utiliza en la presente, el término "**aproximadamente**" que modifica, por ejemplo, la cantidad de un ingrediente en una composición, concentración, volumen, temperatura de proceso, tiempo de proceso, rendimiento, caudal, presión y valores similares e intervalos de estos, empleado en la descripción de las realizaciones de la invención se refiere a una variación en la cantidad numérica que puede producirse, por ejemplo, a través de los procesos de medición y manejo típicos utilizados para producir compuestos, composiciones, concentrados o para utilizar formulaciones; a través de un error inadvertido en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, la fuente o pureza de los materiales de inicio o ingredientes utilizados para llevar a cabo los métodos y consideraciones similares. El término "aproximadamente" también abarca cantidades que difieren debido a la maduración de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular y cantidades que difieren debido a la mezcla o procesamiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular. Cuando están modificadas por el término "aproximadamente", las reivindicaciones adjuntas incluyen equivalentes de estas cantidades.

Como se utiliza en la presente, el término "**sustancialmente**" significa "que consiste esencialmente en" e incluye, "que consiste en", generalmente y salvo que se especifique lo contrario, como dichos términos son interpretados dentro del lenguaje de la reivindicación de patente en Estados Unidos a la fecha de la presentación de la presente solicitud. Por ejemplo, una solución que es "sustancialmente libre" de un compuesto o material específico puede estar libre de dicho compuesto o material, o puede tener una cantidad residual de dicho compuesto o material presente, como por ejemplo, a través de la maduración, la contaminación no intencionada o la purificación incompleta. Una composición que tiene "sustancialmente solo" una lista de componentes proporcionada puede consistir de solo dichos componentes o tener cantidades residuales de uno o más componentes adicionales presentes, o puede tener uno o más componentes adicionales presentes que no afectan de manera significativa las propiedades de la composición. Y una superficie "sustancialmente plana" puede tener defectos menores, o características en relieve que no afectan significativamente la planitud general de la película.

## 2. Composiciones de ciclodextrina y sustratos tratados

Uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina son útiles para formar una composición de ciclodextrina utilizando condiciones leves. Las composiciones de ciclodextrina se disponen en al menos una porción de una superficie de un sustrato para formar un sustrato tratado. De conformidad con la invención, la composición de ciclodextrina está dispuesta en al menos una porción de un primer sustrato y un segundo sustrato se dispone sobre la composición de ciclodextrina para formar un laminado tratado. En algunas realizaciones, un sustrato tratado o un laminado tratado se incluye en o se utiliza para formar el contenedor tratado.

La composición de ciclodextrina como se especifica en la reivindicación 1 incluye al menos un complejo de inclusión de ciclodextrina y un vehículo. La ciclodextrina empleada para formar el complejo de inclusión de ciclodextrina se selecciona para el volumen específico del poro de ciclodextrina. Es decir, el tamaño poral de la ciclodextrina se selecciona para encajar en el tamaño molecular del compuesto utilizado para hacer la ciclodextrina compleja. El compuesto complejo es un inhibidor olefínico. El inhibidor olefínico es un compuesto que tiene entre 3 y aproximadamente 20 átomos de carbono, que comprende al menos un enlace olefínico y una estructura cíclica, olefínica o diazodiena. En algunas realizaciones, el inhibidor olefínico tiene la siguiente estructura:



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

Los ejemplos representativos de los compuestos útiles como el inhibidor olefínico de la generación de etileno incluyen 1-metil ciclopropeno, 1-buteno, 2-buteno e isobutileno. De estos, 1-metil ciclopropeno, o "1-MCP", es particularmente útil. Se ha descubierto que 1-MCP tiene un tamaño molecular que es adecuado para la formación de un complejo de inclusión cuando se combina con  $\alpha$ -ciclodextrina o  $\alpha$ -CD.

En algunas realizaciones, el complejo de inclusión de  $\alpha$ -CD con 1-MCP o "1-MCP/C/ $\alpha$ -CD" contiene entre aproximadamente 0.10 y 0.99 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente entre 0.20 y 0.95 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente entre 0.30 y 0.90 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o aproximadamente entre 0.50 y 0.90 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina o aproximadamente entre 0.50 y 0.80 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina o

aproximadamente entre 0.30 y 0.70 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina o cualquier combinación de los intervalos de valores anteriormente enumerados, por ejemplo, aproximadamente entre 0.70 y 0.80 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, entre 0.90 y 0.95 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, entre 0.10 y 0.20 moles del inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina y similar.

5 Otros ejemplos de compuestos complejos pueden ser compuestos antimicrobianos. Los ejemplos de compuestos antimicrobianos útilmente complejos con ciclodextrina, más comúnmente pero no exclusivamente  $\beta$ -ciclodextrina, incluyen dióxido de cloro, etanol, triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol), amilfenol, fenilfenol, catequina, p-cresol, hidroquinonas, bencil-4-clorofenol, alquil parabenos de cadena corta, ésteres alquilo de cadena corta de ácido p-hidroxibenzoico, 3,4,4'-triclorocarbanilida, anhídrido benzoico, anhídrido sórbico, octanal, nonal, cis-2-hexenal, y trans-2-hexenal, 2,2-difenil-1-picrilhidrizilo, ácidos orgánicos como ácido acético, ácido propanoico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido propiónico, ácido sórbico, ácido succínico, y ácido tartárico así como sales de estos, como sorbato de calcio, sorbato de potasio y benzoato de sodio; hexametilentetramina, sales de amonio cuaternario de silicio, ácido fosfórico, quitosano, y quitooligosacáridos, glucomanano de Konjac, natamicina, reuterina, péptidos como Attacin, Cecropin, Defensin y Magainin; antioxidantes como hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno fenólico butilado (BHT), y t-butilhidroquinona (TBHQ); bacteriocinas como Bavaricin, Brevicin, Carnocin, Imazalil, Lacticin, Mesenterocin, Nisin, Pediocin, Propolis, Sakacin, y Subtilin; quelantes como citratos, conalbúmina, EDTA, lactoferrina y polifosfatos; aceites esenciales como aceite de canela, aceite de cidro, aceite de cilantro, aceite de eucalipto, aceite de lavanda, aceite de limoncillo, aceite de menta, aceite de perilla, aceite de romero, aceite de té, aceite de ajowan, aceite de albahaca, aceite de alcaravea, aceite de citronela, aceite de cilantro, aceite de clavo, aceite de fenogreco, aceite de jengibre, aceite de mostaza, aceite de orégano (*oreganum*), aceite de pimentón y aceite de tomillo; ácidos grasos y ésteres de estos, donde los ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido palmitoleico, y monoésteres de ácido de monolaurina y ácido graso incluyen monolaurato de glicerol, monocaprato de glicerol, monolaurato de propilenglicol, y monocaprato de propilenglicol; fungicidas como Benomyl, Imazalil y dióxido de azufre; metil-(glucocapparina), etil-(glucopetidina), propil-(glucoputranjivina), n-butil-(gluchococlearina), alil-(sinigrina), metales como cobre y plata; alil-isotiocianato (AIT), alcanfor, carvacrol, cineola, cinnamaldehído, citral, p-cimeno, estragol (metil cavicol), eugenol, geraniol, acetato de geraniol, hinoquitol ( $\beta$ -tujaplicina), limoneno, linalol, p-mentona, mentol, neral, perilaldehído,  $\alpha$ -pineno,  $\gamma$ -terpineno, terpineol, timol, mezclas de dos o más de estos y similares.

30 Otros ejemplos de compuestos complejos pueden ser compuestos de fragancia. Los compuestos de fragancia útilmente complejos incluyen compuestos como amilcianamida, bencilsalicato, cinamaldehído, citral, benzofenona, cedrol, acetato de cedrilo, dihidroisojasmonato, óxido difenilo, alcohol de pachulí, almizcle de cetona y similar, pero compuestos de ebullición menor como algunos aceites esenciales de ebullición baja y ésteres menores también son útiles en las realizaciones.

35 Las composiciones también pueden incluir una mezcla de compuestos complejos que incluyen uno o más compuestos de fragancia y uno o más compuestos antimicrobianos. En algunas realizaciones de la invención, la composición incluye una mezcla de compuestos complejos que incluyen un inhibidor olefínico y un compuesto antimicrobiano. Debido a la facilidad en la formación de los complejos de ciclodextrina, la facilidad en la formación de las composiciones y la facilidad en el uso de las composiciones mediante su disposición en uno o más sustratos, dichas composiciones mezcladas y de uso múltiple son fácilmente previstas y empleadas por un entendido en la técnica en una relación adecuada para una aplicación objetivo.

40 Los métodos empleados para formar los complejos de inclusión de ciclodextrina son conocidos y se encuentran en la bibliografía. Los métodos típicos incluyen la mezcla de ciclodextrina y el compuesto que se desea unir en complejo en una solución acuosa durante un período de tiempo suficiente para formar el complejo de inclusión. Sin embargo el uso de 1-MCP u otros inhibidores olefínicos de baja ebullición como el compuesto complejo implica el ajuste de la metodología para cubrir la necesidad de complejar la ciclodextrina con un gas a temperaturas ambiente comunes (1-MCP tiene un punto de ebullición de 12°C). El complejo de inclusión de  $\alpha$ -ciclodextrina y 1-MCP, también denominado en la presente "1-MCP/c/ $\alpha$ -CD", es conocido, y su método de formación es descrito, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos No. 6,017,849 y 6,548,448 así como en Neoh, et al., *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026. En un método, la  $\alpha$ -ciclodextrina se disuelve en agua y 1-MCP se burbujea en la solución durante un período de tiempo a temperatura ambiente. El complejo de inclusión se precipita de la solución a medida que se forma y por ende se aísla mediante filtración simple seguido por secado al vacío. El complejo de inclusión de ciclodextrina seco está listo para su uso. El almacenamiento en un contenedor seco con espacio vacío mínimo es suficiente.

55 En algunas realizaciones, se forma un complejo de inclusión de ciclodextrina con un derivado de ciclodextrina. Los derivados de ciclodextrina se emplean para formar el complejo de inclusión en algunas realizaciones con el objeto de mejorar la miscibilidad en la composición de ciclodextrina. Los derivados de ciclodextrina empleados para mejorar la miscibilidad de la composición de ciclodextrina incluyen cualquiera de los derivados de ciclodextrina descritos en la patente de Estados Unidos No. 6,709,746 o en Croft, A. P. y Bartsch, R. A., *Tetrahedron* Vol. 39, No. 9, pp. 1417-1474 (1983). En algunas realizaciones donde se emplea un derivado de ciclodextrina para formar el complejo de inclusión de ciclodextrina, el inhibidor olefínico se introduce en un disolvente no acuoso, por ejemplo, un hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 carbonos, un alcohol que tiene entre 1 y 10 carbonos, un disolvente heterocíclico o aromático que tiene entre 4 y 10 carbonos. En dichas realizaciones, se emplean las mezclas de uno o más

disolventes. En otras realizaciones, el complejo de inclusión se forma antes de la funcionalización del derivado de ciclodextrina. En dichas realizaciones, se debe tener precaución durante la funcionalización para emplear técnicas y seleccionar la química del grupo funcional que evita el desplazamiento del inhibidor olefínico del complejo de inclusión, por ejemplo mediante inclusión preferencial de uno de los compuestos empleados en la funcionalización.

5 La composición de ciclodextrina es una mezcla del complejo de inclusión de ciclodextrina y un vehículo hidrófobo. El vehículo se define por un punto de fundición bajo y alta hidrofobicidad. El vehículo es un compuesto o mezcla miscible de compuestos que cumple con los siguientes criterios:

1. El comienzo de la transición de la fundición de entre aproximadamente 23°C y 40°C, medido a través de DSC a 10°C/min. entre -20°C y 150°C; y

10 2. Uno o más de los siguientes:

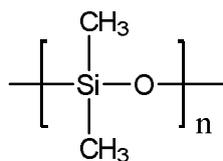
a. ángulo de contacto del agua con la superficie del vehículo de 90° o más, medido de conformidad con ASTM D7334-08 (ASTM International, W. Conshohocken, PA);

b. solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25°C.

15 El comienzo de la transición de fundición del vehículo oscila entre 23°C y 40°C cuando se mide mediante DSC al someter al vehículo a un intervalo de temperatura de entre -20°C y 150°C, calentamiento a 10°C por minuto; en algunas realizaciones, el comienzo de la transición de fundición oscila entre aproximadamente 23°C y 38°C o entre aproximadamente 23°C y 36°C o entre aproximadamente 23°C y 34°C o entre aproximadamente 25°C y 38°C o entre aproximadamente 25°C y 36°C o entre aproximadamente 25°C y 35°C. En algunas realizaciones, el ángulo de contacto del agua de la superficie del vehículo oscila entre aproximadamente 80°C y 160°C o entre aproximadamente 90°C y 120°C. El vehículo tiene una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25°C, por ejemplo, aproximadamente entre 0.0001% en peso y 0.99% en peso a 25°C, o aproximadamente entre 0.001% en peso y 0.90% en peso a 25°C, o aproximadamente entre 0.01% en peso y 0.75% en peso a 25°C o aproximadamente entre 0.01% en peso y 0.50% en peso a 25°C o aproximadamente entre 0.01% en peso y 0.10% en peso a 25°C o aproximadamente entre 0.0001% en peso y 0.10% en peso a 25°C.

25 El vehículo de la presente invención tiene una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a una temperatura de 100°C, por ejemplo, una viscosidad dinámica de entre 1 cP y 30 cP a 100°C o entre 1 cP y 30 cP a 90°C.

30 En algunas realizaciones, el vehículo incluye al menos un compuesto o mezcla de compuestos que tiene una estructura química que es al menos un 50% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano. En algunas realizaciones, el vehículo consiste esencialmente en un compuesto o mezcla de compuestos que tiene una estructura química que es al menos un 50% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano. En varias realizaciones, los compuestos de hidrocarburo incluyen porciones de alquilo, alqueno o alquino o una mezcla de estas; porciones lineales, ramificadas o cíclicas o una mezcla de estas; porciones alifáticas o aromáticas o una mezcla de estas. "Dimetilsiloxano" significa una unidad de repetición que consiste en



35 En varias realizaciones, el dimetilsiloxano es un compuesto lineal o cíclico o una mezcla de este, donde n en la estructura que aparece anteriormente es al menos 3. En donde el dimetilsiloxano es lineal, la terminación de la cadena es hidrógeno, hidroxilo, alquilo, arilo o alcarilo. En algunas realizaciones, la estructura química oscila aproximadamente entre un 50% mol y un 100% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano, o aproximadamente entre un 60% mol y un 99% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano o aproximadamente entre un 70% mol y un 98% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano, o aproximadamente entre un 80% mol y un 95% mol de hidrocarburo odimetilsiloxano o aproximadamente entre un 90% mol y un 99% mol de hidrocarburo o dimetilsiloxano. En algunas realizaciones, el vehículo incluye al menos un compuesto o mezcla de compuestos que tiene una estructura química que es al menos un 50% mol de hidrocarburo. En algunas realizaciones, el vehículo consiste esencialmente en un compuesto o mezcla de compuestos que tiene una estructura química que oscila entre un 50% mol y un 100% mol de hidrocarburo, o aproximadamente entre un 60% mol y un 99% mol de hidrocarburo o aproximadamente entre un 70% mol y un 98% mol de hidrocarburo o aproximadamente entre un 80% mol y un 95% mol de hidrocarburo o aproximadamente entre un 90% mol y un 99% mol de hidrocarburo o aproximadamente entre un 95% mol y un 99% mol de hidrocarburo o aproximadamente entre un 98% mol y un 100% mol de hidrocarburo.

50 El vehículo de conformidad con la invención incluye vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal. La vaselina (*Merkur*; jalea mineral; jalea de vaselina; CAS No. [8009-03-8]; EINECS No. 232-373-2) es una mezcla purificada de hidrocarburos saturados semisólidos que tiene la fórmula general C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, y se obtiene de fuentes de vaselina. Los hidrocarburos consisten principalmente de cadenas ramificadas y no ramificadas aunque

también puede haber algunos alcanos cíclicos y moléculas aromáticas con cadenas laterales de alquilo. La vaselina se fabrica del residuo semi sólido que permanece después del vapor o destilación al vacío de la vaselina. Este residuo es desparafinado y/o mezclado con material de otras fuentes, junto con fracciones más livianas para producir un producto con la consistencia deseada. La purificación final se realiza típicamente mediante una combinación de hidrogenación a alta presión o tratamiento con ácido sulfúrico seguido de filtración a través de absorbentes. En algunos casos, se agrega un antioxidante adecuado.

Las propiedades reológicas de la vaselina son determinadas mediante la relación entre las cadenas no ramificadas y las cadenas ramificadas y componentes cíclicos de la mezcla. La vaselina contiene cantidades relativamente altas de hidrocarburos ramificados y cíclicos a diferencia de la parafina, que explica su carácter más blando. Se ha demostrado mediante métodos reológicos y espectrofotométricos que la vaselina se somete a un comienzo de transición de fase de fundición entre 23°C y 40°C, dependiendo de la mezcla específica de los compuestos en la mezcla. Dado que la vaselina es una mezcla, la transición de fase se produce en un intervalo amplio, generalmente entre aproximadamente 25°C y 65°C o entre aproximadamente 30°C y 60°C, o entre aproximadamente 35°C y 60°C. En las realizaciones, las vaselinas tienen una penetración de cono mayor a 100 dmm y menor a 275 dmm (ASTM D937).

Los estudios con animales han demostrado que la vaselina es no tóxica y no cancerígena tanto en la dosificación subcutánea como oral. La vaselina es un material GRAS, está incluida en la Guía de Ingredientes inactivos de la FDA de Estados Unidos, y está aceptada para uso en aplicaciones alimenticias en muchos países alrededor del mundo.

El vehículo de conformidad con la invención incluye vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal. Materiales tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal son descritos, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos No. 7,842,746. Los materiales similares a la vaselina con base vegetal son producidos de aceites vegetales polimerizados e hidrogenados, como aceites hidrogenados sopladados o aceites hidrogenados copolimerizados. Los materiales similares a la vaselina son formulados para tener un intervalo objetivo de propiedades y por lo tanto, se formulan adecuadamente para tener un comienzo de transición de fundición de entre aproximadamente 23°C y 40°C, así como un ángulo de contacto del agua con la superficie de 90° o más, medido de conformidad con ASTM D7334-08, y/o una solubilidad en agua menor a un 1% en peso a 25°C, ya sea solo o en una mezcla con uno o más componentes adicionales.

En algunas realizaciones, el vehículo se caracteriza por una ausencia sustancial de compuestos hidrófilos, donde "sustancial" significa, en este contexto, que la presencia de compuestos hidrófilos no es suficiente para reducir el ángulo de contacto del agua del vehículo a menos de 90° o que la presencia de compuestos hidrófilos no es suficiente para aumentar la solubilidad en agua del vehículo a más de un 1% en peso a 25°C. En otras realizaciones, el vehículo se caracteriza por una ausencia sustancial de compuestos hidrófilos. La estructura natural y química de los "compuestos hidrófilos" no se limita particularmente pero incluye cualquier compuesto que, cuando se agrega al vehículo, hace que un ángulo de contacto del agua del vehículo disminuya, o que la solubilidad en agua del vehículo aumente, o ambos. Los tensioactivos, humectantes, superabsorbentes y similares son ejemplos de compuestos hidrófilos que se agregan, en algunas realizaciones, al vehículo por ejemplo, para aumentar la compatibilidad con un sustrato, buscar agua del vehículo durante el procesamiento o para algún otro fin.

En algunas realizaciones, los componentes incluidos en el vehículo son ceras, polímeros, agentes nucleantes, aceites, disolventes, eliminadores de agua, desecantes, promotores de la adhesión, agentes antiincrustantes, estabilizadores térmicos u oxidativos, colorantes, adyuvantes, plastificantes, reticulantes o dos o más de estos. Los componentes no están limitados generalmente por naturaleza y son dictados por el uso final particular de las composiciones de ciclodextrina y sustratos tratados, dentro de los límites de las propiedades del vehículo anteriormente establecidas.

En algunas realizaciones, se emplean ceras en el vehículo. Las ceras son compuestos hidrófobos que tienen puntos de fundición o comienzos de transición de fundición de más de 40°C, por ejemplo entre aproximadamente 40°C y 200°C, o entre aproximadamente 50°C y 170°C, o entre aproximadamente 60°C y 150°C, o entre aproximadamente 70°C y 120°C. Hidrófobo significa que tiene una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25°C. Las ceras adecuadas incluyen cera de parafina, ceras animales, ceras vegetales, ceras minerales, ceras sintéticas, ceras de arrayán, ceras de abeja, cera microcristalina, estearil dimeticona, estearil trimeticona, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina, olefinas C<sub>18</sub>-C<sub>45</sub> y oligómeros de etileno o propileno y homopolímeros de cadena corta así como copolímeros de estos. En algunas realizaciones, la cera es un agente nucleante que mejora el "plazo" de solidificación del vehículo al momento del enfriamiento si se calienta la composición de ciclodextrina, por ejemplo, mezclando para revestirlo en un sustrato. Los agentes nucleantes incluyen ceras de poliolefina de cadena corta de etileno, propileno o ambos, que se polimerizan utilizando los catalizadores Fischer-Tropsch u otros catalizadores específicos para inducir el contenido de alta densidad (de más de 0.95 g/cm<sup>3</sup>) y alta cristalinidad en la cera sólida.

En algunas realizaciones, se incluyen aceites en el vehículo. Los aceites son compuestos hidrófobos que son líquidos a 25°C. Hidrófobo significa que tiene solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25°C. En algunas realizaciones, el aceite es un hidrocarburo o aceite de silicona; en otras realizaciones, el aceite es un aceite vegetal como aceite de maní, aceite de nuez, aceite de canola, aceite de linaza y similar. En algunas realizaciones, el aceite

es un "aceite secante", es decir, el aceite reacciona con oxígeno en la atmósfera para formar reticulantes. En algunas realizaciones, se agregan uno o más aceites al vehículo a aproximadamente un 0.1% en peso del peso del vehículo, o aproximadamente entre 1% en peso y 10% en peso del peso del vehículo.

5 En algunas realizaciones, se emplean una combinación de uno o más de un polímero, una cera, una vaselina y un aceite, junto con uno o más componentes adicionales para formar el vehículo cumpliendo con los criterios para el comienzo de la transición de fundición y la hidrofobicidad como se estableció anteriormente. En algunas realizaciones, una cera y un aceite, vaselina y una cera, vaselina y un aceite, o una combinación de una cera, vaselina y un aceite se emplean ventajosamente para formar el vehículo cumpliendo con los criterios del comienzo de la transición de fundición e hidrofobicidad como se indicó anteriormente. Una vaselina por sí sola cumple con los  
10 criterios para el comienzo de la transición de fundición e hidrofobicidad como se indicó anteriormente.

En algunas realizaciones, se incluyen eliminadores de agua en el vehículo. Un eliminador de agua es un compuesto que es soluble o dispersable en el vehículo, y está disponible para reaccionar preferentemente con moléculas de agua de forma tal que actúe efectivamente para eliminar la humedad del ambiente de la humedad del aire durante las condiciones de procesamiento estándar que incluyen la mezcla y aplicación de la composición a un sustrato. La  
15 cantidad del eliminador de agua agregada debería ser la cantidad mínima para reaccionar con la humedad ambiental durante el procesamiento. Esto se debe a que, durante algunos usos pretendidos de la composición de ciclodextrina, el agua debe facilitar la liberación del compuesto complejo en el ambiente. Por lo tanto, se debería proporcionar una cantidad de eliminador de agua en la composición de ciclodextrina que se agote rápidamente una vez que se encuentra una cantidad sustancial de vapor de agua o agua líquida. Los ejemplos de eliminadores de  
20 agua empleados adecuadamente en las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen varios ortoésteres y hexametildisilazano. En algunas realizaciones, se agrega aproximadamente un 1% en peso o menos de eliminador de agua en base al peso total de composición de ciclodextrina agregada al vehículo, por ejemplo aproximadamente entre un 0.01% en peso y 1% en peso del vehículo o aproximadamente entre un 0.05% en peso y un 0.5% en peso del vehículo.

25 En algunas realizaciones, se emplean desecantes en el vehículo. En otras realizaciones, los desecantes se emplean en otro lugar junto con los sustratos tratados. Por ejemplo, en algunas realizaciones donde el complejo de inclusión de ciclodextrina es 1-MCP/c/α-CD, los desecantes son útiles para eliminar agua del interior de un volumen cerrado en el cual se espera que el material del producto transpirable genere un exceso de la cantidad deseada de agua necesaria para liberar 1-MCP. En algunas realizaciones, el "agua en exceso" significa vapor de agua suficiente en la cual se excede un 100% de humedad relativa y se condensa agua líquida en el volumen cerrado. Los efectos del  
30 agua en exceso se describen con más detalle a continuación. En algunas realizaciones, también se agregan desecantes directamente en el interior de un contenedor tratado, o en un laminado tratado de manera independiente de la composición de ciclodextrina en sí misma. Sin embargo, en algunas realizaciones, se agrega desecante directamente en el vehículo a los fines de la conveniencia y/o eficacia. Los ejemplos de desecantes que se emplean  
35 adecuadamente incluyen gel de sílice, carbón vegetal activado, sulfato de calcio, cloruro de calcio, arcilla montmorillonita y tamices moleculares. La cantidad de desecante incorporado en el vehículo no se limita particularmente y se selecciona en base al uso final particular, es decir, la cantidad de humedad ambiental o agua líquida esperada en el uso final, ya sea que la aplicación incluya in volumen cerrado, un volumen parcialmente cerrado o un volumen abierto y similar. En general, la cantidad de desecante se selecciona para estar entre  
40 aproximadamente un 0.001% en peso y un 99% en peso en base al peso total de la composición de ciclodextrina, o aproximadamente un 0.1% en peso y un 50% en peso en base al peso total de la composición de ciclodextrina o aproximadamente un 1% en peso y un 10% en peso en base al peso total de la composición de ciclodextrina.

En algunas realizaciones, la composición de ciclodextrina se forma mezclando el vehículo con el complejo de inclusión de ciclodextrina. En dichas realizaciones, la mezcla se realiza a una temperatura elevada, que en este  
45 contexto significa una temperatura mayor a 20°C. En algunas realizaciones, la mezcla se realiza en condiciones secas. En este contexto, "seco" significa que el vehículo y todo ambiente gaseoso que rodea al vehículo durante el procesamiento y la formación de la composición de ciclodextrina tiene menos de 250 ppm de agua, por ejemplo, aproximadamente entre 0.01 ppm y 250 ppm de agua, o aproximadamente entre 0.1 ppm y 200 ppm de agua o  
50 aproximadamente entre 1 y 100 ppm de agua. En algunas realizaciones, el ambiente gaseoso tiene menos agua que el vehículo debido a la facilidad en la generación de un ambiente gaseoso seco como será apreciado por un entendido en la técnica. En algunas realizaciones, se emplean condiciones de temperatura elevada y condiciones secas. La temperatura elevada empleada en la mezcla es menor a 90°C, cuando el complejo de inclusión es 1-MCP/c/α-CD, porque 90°C es la pérdida disparadora de la temperatura de inicio de 1-MCP del complejo de inclusión. En algunas realizaciones, donde 1-MCP no es el compuesto complejo, es decir, donde el compuesto complejo es  
55 una fragancia o compuesto antimicrobiano o conjunto de compuestos, se emplea una temperatura mayor a 90°C. La temperatura elevada se emplea para facilitar la mezcla, debido a una viscosidad menor del vehículo. En el caso de 1-MCP/c/α-CD, la mezcla se realiza entre 20°C y 90°C, o entre aproximadamente 30°C y 80°C, o entre aproximadamente 40°C y 75°C o entre aproximadamente 60°C y 75°C.

60 En algunas realizaciones, se emplean condiciones secas en conexión con el vehículo y el ambiente circundante durante la mezcla de la composición de ciclodextrina. El ambiente circundante incluye, en varias realizaciones, aire, nitrógeno, argón, dióxido de carbono u otro gas seleccionado e incluye un vacío parcial en la medida en que siga habiendo agua absorbida, por ejemplo, en superficies del recipiente. En algunas realizaciones, la cantidad de agua

presente en el vehículo a 20°C oscila entre aproximadamente 10 y 50 ppm de agua libre (agua no tomada por un eliminador o un desecante) o aproximadamente entre 10 ppm y 80 ppm de agua libre a 30°C, o aproximadamente entre 10 ppm y 200 ppm de agua libre a 50°C. En algunas realizaciones, el ambiente gaseoso circundante incluye aproximadamente entre 4 ppm y 17 ppm de agua a 20°C, o aproximadamente entre 7 ppm y 30 ppm de agua a 30°C, o aproximadamente entre 10 ppm y 45 ppm de agua a 40°C, o aproximadamente entre 15 ppm y 70 ppm de agua a 50°C.

En algunas realizaciones, la cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina empleada en la composición de ciclodextrina es de aproximadamente un 0.001% en peso y 25% en peso de la composición, o aproximadamente un 0.01% en peso y un 10% en peso de la composición o aproximadamente un 0.05% en peso y un 5% en peso de la composición. La cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina incluido en una formulación particular se selecciona en base al volumen del ambiente circundante y la concentración del compuesto complejo deseado en el ambiente, en conjunto con la permeabilidad del vehículo al agua, permeabilidad del vehículo al compuesto complejo y la presencia de un segundo sustrato si el sustrato tratado es un laminado tratado. Los criterios que informan esta selección se describen con mayor detalle a continuación.

En algunas realizaciones, uno o más del primer y segundo sustrato del laminado tratado incluye uno o más desecantes. En dichas realizaciones, los desecantes están grabados en o adheridos a uno o más sustratos. En dichas realizaciones, uno del primer o segundo sustrato es un recubrimiento, es decir, un sustrato removible; en dichas realizaciones, el desecante se emplea junto con el recubrimiento para excluir el agua durante el almacenamiento y/o envío. El recubrimiento es removido con la llegada del sustrato tratado a su destino de uso, donde la humedad atmosférica está disponible para incentivar la liberación del compuesto complejo presente en el complejo de ciclodextrina. El desecante se adjunta al recubrimiento de forma tal que permanece sustancialmente unido al recubrimiento cuando el recubrimiento es eliminado del sustrato tratado.

Los sustratos empleados útilmente para formar los sustratos tratados del laminado tratado y contenedor tratado inventivos incluyen cualquier sustrato adecuado para disposición de la composición de ciclodextrina en al menos una porción de una superficie de esta. En algunas realizaciones, la superficie del sustrato es la superficie de una placa, una película o una lámina y por ende es sustancialmente plana y bien ajustada para operaciones de revestimiento industrial continuas. En otras realizaciones, la composición de ciclodextrina se dispone en una superficie de sustrato no plana o superficie de sustrato irregular para formar un sustrato tratado. En algunas realizaciones, el sustrato es un contenedor. Los sustratos adecuados incluye sustratos a base de biomasa celulósica, y otra natural y sintética, así como películas polímeras termoplásticas a base de vaselina sintética, láminas, fibras o tejidos, de fieltro o no tejidos y materiales compuestos que incluyen uno o más de estos. Algunos ejemplos de sustratos útilmente empleados para formar sustratos tratados del contenedor tratado inventivo y el laminado tratado inventivo, incluyen papel, cartón, cartulina, cartoncillo como cartón corrugado, papel revestido o cartón como papel o cartón revestido por extrusión, madera aglomerada, tela no tejida, de fieltro o tejida, lana, malla, compuestos de madera/termoplásticos, vidrio, metales, haluros de polivinilo como cloruro de polivinilo (plastificado y no plastificado) y copolímeros de estos; haluros de polivinilideno como cloruro de polivinilideno y copolímeros de este; poliolefinas como polietileno, polipropileno, copolímeros de estos, y variaciones morfológicas de estos que incluyen LLDPE, LDPE, HDPE, UHMWPE, polipropileno polimerizado con metaloceno y similar; poliésteres como tereftalato de polietileno (PET) o ácido poliláctico (PLA) y variaciones plastificadas de estos; poliestireno y copolímeros de estos que incluyen HIPS, alcohol de polivinilo y copolímeros de estos; copolímeros de etileno y acetato de vinilo y similares. Las mezclas, aleaciones, compuestos, versiones reticuladas de estos, y versiones recicladas de estas son útiles en varias realizaciones. Dos o más capas de dichos sustratos están presentes en algunas realizaciones como películas de capas múltiples o construcciones de cartón. En algunas realizaciones, los sustratos son sustancialmente continuos. En algunas realizaciones, los sustratos son permeables, porosos, microporosos, agujerados, engranados, telas no tejidas espumadas (de célula abierta o cerrada), o son mallas.

Los sustratos contienen, en algunas realizaciones, uno o más rellenos, estabilizantes, colorantes y similar. En algunas realizaciones, los sustratos tienen uno o más revestimientos de superficie sobre ellos. En algunas realizaciones, el sustrato tiene un revestimiento de superficie sobre él previo al revestimiento de la composición de ciclodextrina. Los revestimientos de superficie incluyen revestimientos protectores como revestimientos de cera, polímero acrílico, copolímero de acetato de vinilo/etileno y copolímero de etileno/cloruro de vinilo y similares; los revestimientos para permitir la impresión de las superficies; revestimientos para que sustratos impermeables sean permeables; revestimientos adhesivos; imprimaciones; revestimientos de capa de adhesión; revestimientos metalizados o reflectivos; y similares. El tipo y la función de los revestimientos de superficie no están particularmente limitados dentro del alcance de la divulgación; asimismo, la forma en que se aplican los revestimientos de superficie tampoco es limitada. En varias realizaciones donde se expondrá un revestimiento de superficie a un volumen cerrado o parcialmente cerrado dentro de un envase del producto, el revestimiento de superficie se reviste posteriormente con la composición de ciclodextrina.

En algunas realizaciones, el sustrato es un cartón reciclable revestido con extrusión de polietileno, un cartón corrugado, o un envase de cartón, para envío del producto. El cartón impreso o el envase de cartón corrugado oscilan entre recipientes a granel y cartones de disposición específicos. La superficie revestida por extrusión brinda la posibilidad de disponer una composición de ciclodextrina sobre ella.

En algunas realizaciones, el sustrato es pretratado con un tratamiento de plasma o corona, antes de disponer la composición de ciclodextrina sobre él. Dichos tratamientos de superficie son conocidos en la industria y suelen emplearse en ella para modificar la energía de superficie de los sustratos, por ejemplo, para mejorar la humectación o adhesión de los revestimientos o de los materiales impresos a la superficie de un sustrato. Dichos tratamientos de superficie son también útiles en algunas realizaciones para mejorar la humectación y la adhesión de las composiciones de ciclodextrina al sustrato.

En algunas realizaciones, el sustrato es tratado con un cebador antes de disponer la composición de ciclodextrina sobre él. En dichas realizaciones, las películas y láminas de termoplástico utilizadas como sustratos se obtienen o adquieren ya pre-revestidas con un cebador; una amplia variedad de dichas películas y láminas está disponible en la industria y están destinadas a mejorar la adhesión de varios tipos de revestimientos. En algunas realizaciones, una película o lámina lisa es revestida "en línea" un cebador. Hay disponibilidad de un conjunto de dichos revestimientos y tecnologías y un entendido en la técnica comprenderá que los revestimientos de cebador son optimizados para cada aplicación y para la composición a disponer sobre ellos. Algunos ejemplos de las composiciones de cebador dispuestas adecuadamente entre la superficie del sustrato y las composiciones de ciclodextrina incluyen polímeros de polietilenimina como polietilenimina, polietileniminas alquilo modificadas en donde el alquilo tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, poli(etilenimineurea), aductos de etilenimina de poliaminopoliamidas, y aductos de epoclorohidrina de poliaminopoliamidas, polímeros de éster de acrílico como copolímeros de acrilamida/éster de acrílico, copolímeros de acrilamida/éster acrílico/éster metacrílico, derivados de poli(acrilamida), polímeros de éster de acrílico que contienen grupos oxazolina y poli(ésteres de acrílico). En las realizaciones, la composición de cebador es una resina acrílica, una resina de poliuretano, o mezcla de estos.

Un método alternativo para tratar o "cebar" materiales es mediante una descarga luminiscente utilizando una corona o plasma atmosférico. Ambos métodos suelen utilizarse en una atmósfera de aire pero también se pueden utilizar otros gases o mezclas de gas y pueden incluir, a modo no taxativo, oxígeno, nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, amoníaco, vapor de agua, etc. El tratamiento con descarga luminiscente tiene la capacidad de "limpiar" las superficies del material mediante remoción de los contaminantes y para crear porciones polares sobre las superficies. En algunas realizaciones, dichos tratamientos promueven la adhesión de los materiales allí dispuestos, uniformidad de los revestimientos dispuestos, o ambos. Los ejemplos de los sistemas de corona y plasma están disponibles de Enercon Industries ([www.enerconind.com](http://www.enerconind.com)), Vetaphone ([www.vetaphone.com](http://www.vetaphone.com)), y Plasmatreteat ([www.plasmatreteat.com](http://www.plasmatreteat.com)). Las ventajas del tratamiento de corona y plasma incluyen: a) no hay necesidad de agregar otro químico al sustrato, b) no hay necesidad de secar o pos-curar el sustrato, c) la descarga luminiscente es un proceso altamente eficiente de la eficiencia de utilización del gas y d) dichos procesos están bien alineados con las pautas de sustentabilidad respecto de la seguridad del producto, la seguridad ocupacional y ambiental.

En algunas realizaciones, el sustrato es una lámina o película que se forma en un contenedor adecuado para mantener el producto dentro de un espacio cerrado, un espacio parcialmente cerrado o un espacio abierto. En otras realizaciones, el sustrato es una lámina o película que se convierte en cupones, bandas, pestañas y similares a los fines de la inserción en un contenedor no tratado. En algunas realizaciones, el laminado tratado es permeable al inhibidor olefínico en un primer lado de este y es impermeable al inhibidor olefínico en un segundo lado de este. En algunas realizaciones, el laminado tratado es permeable al agua en al menos un primer lado de este. En algunas realizaciones, los cupones, bandas, pestañas y similares son etiquetas que se aplican de forma adhesiva al producto o a un contenedor. En dichas realizaciones, los cupones, bandas, pestañas y similares son etiquetas que se imprimen con uno o más distintivos. En varias realizaciones, la composición de ciclodextrina está presente en cualquier superficie que está directa o indirectamente expuesta al producto; la exposición se produce en un espacio cerrado, en un espacio parcialmente cerrado o en un ambiente abierto. Un entendido en la técnica apreciará que la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina en la composición de ciclodextrina, la composición del vehículo, y la cantidad de la composición de ciclodextrina dispuesta en los alrededores del producto variarán en respuesta al sustrato empleado, tipo de producto, naturaleza abierta o cerrada del ambiente circundante del producto y la temperatura y cantidad de vapor de agua esperados y encontrados durante el uso.

En algunas realizaciones, la composición de ciclodextrina está dispuesta directamente sobre el producto, por ejemplo, como un revestimiento continuo o discontinuo o como parte de un adhesivo o en caracteres impresos en una etiqueta del producto impreso o con impresión inversa. En dichas realizaciones, toda o una porción del revestimiento o etiqueta contiene la composición de ciclodextrina.

En algunas realizaciones, el sustrato tratado se incorpora en un producto de cuidado personal. Por ejemplo, una composición de ciclodextrina que tiene un complejo de inclusión de ciclodextrina de un compuesto de fragancia o un compuesto antimicrobiano se utiliza para formar una fibra tratada. La fibra tratada se incorpora en una lámina no tejida que se convierte posteriormente en una toallita, un pañal, un artículo de protección femenina o similar. En otro ejemplo, una composición de ciclodextrina que tiene un complejo de inclusión de ciclodextrina de un compuesto de fragancia se utiliza para formar un laminado tratado. El laminado tratado se incorpora en un artículo adhesivo. Dichos artículos adhesivos son útiles para un artículo de higiene personal, por ejemplo. En algunas realizaciones, uno de los sustratos empleados para formar el laminado es un recubrimiento removible. Al remover dicho recubrimiento, la fragancia se libera lentamente. Dichos artículos adhesivos de recubrimiento removible son útiles para la liberación de fragancias para el hogar, por ejemplo, para montar en una pared, en una caja de excrementos para gatos o cerca de un balde para pañales. En algunas realizaciones, el recubrimiento se divide para que la

remoción sea secuencial, o dos o más secciones son removidas a la vez, dependiendo de la preferencia del usuario final.

5 Dada la baja temperatura, las condiciones secas que se emplean para formar los artículos, un alto rendimiento de las propiedades antimicrobianas o de fragancia son retenidas en los sustratos tratados cuando el usuario final impulsa el comienzo de la liberación del compuesto complejo seleccionado de la composición de ciclodextrina. De manera similar, en el caso de 1-MCP u otro inhibidor olefínico, se retiene un alto rendimiento del inhibidor olefínico en los sustratos tratados con posterioridad al procesamiento.

10 En algunas realizaciones, el rendimiento del complejo de ciclodextrina en el sustrato tratado es al menos un 95% en peso del peso del complejo de ciclodextrina agregado al vehículo, por ejemplo, aproximadamente entre un 95% en peso y un 100% en peso o aproximadamente entre un 96% en peso y un 99.99% en peso, o aproximadamente entre un 97% en peso y un 99.9% en peso o aproximadamente entre un 98% en peso y un 99% en peso o aproximadamente entre un 98% en peso y un 100% o aproximadamente entre un 98% en peso y un 99.99% en peso o aproximadamente entre un 99% en peso y un 99.9% en peso o aproximadamente entre un 99% en peso y un 99.99% en peso del complejo de ciclodextrina agregado al vehículo. El rendimiento porcentual exacto dependerá de la temperatura del procesamiento frente al equilibrio inherente del complejo de inclusión de ciclodextrina - que incluye la volatilidad del compuesto complejo, y la cantidad de agua presente durante el procesamiento, ambos en el vehículo y en el ambiente circundante.

20 El laminado tratado de conformidad con la invención incluye construcciones que tienen una composición de ciclodextrina dispuesta entre una primera superficie principal de un primer sustrato y una segunda superficie principal de un segundo sustrato. El segundo sustrato es igual o diferente del primer sustrato. En dichas realizaciones, el primer o segundo sustrato es el sustrato del cual se forma un contenedor. En dichas realizaciones, la composición de ciclodextrina no está generalmente en contacto directo con, por ejemplo, el interior de un contenedor tratado, o con el producto u otros elementos; es decir, que se dispone sustancialmente entre el primer y el segundo sustrato. En algunas realizaciones, al menos uno del primer y del segundo sustrato es permeable en agua, y al menos uno del primer y segundo sustrato es permeable al inhibidor olefínico. En dichas realizaciones, el primer sustrato es permeable al inhibidor olefínico y el segundo sustrato es impermeable al inhibidor olefínico. En dichas realizaciones, el primer sustrato es permeable al vapor de agua y el segundo sustrato es impermeable al vapor de agua. En dichas realizaciones, el segundo sustrato es permeable al vapor de agua y el primer sustrato es impermeable al vapor de agua.

### 30 **3. Métodos para producir los sustratos tratados**

En algunas realizaciones, las composiciones de ciclodextrina se disponen en la superficie de un sustrato mediante una técnica de revestimiento. El revestimiento se logra utilizando varias tecnologías de revestimiento conocidas disponibles en la industria. En algunas realizaciones, el revestimiento se logra sin emplear elevadas temperaturas, es decir, empleando temperaturas ambiente de una planta de procesamiento. En otras realizaciones, la temperatura durante la disposición oscila entre 20°C y 90°C o entre aproximadamente 40°C y 80°C. En algunas realizaciones, el revestimiento se realiza en condiciones secas, empleando condiciones que son iguales o sustancialmente similares a las condiciones secas anteriormente descritas.

40 Las técnicas de revestimiento útiles empleadas para revestir las composiciones de ciclodextrina incluyen, por ejemplo, revestimiento con tinta, revestimiento por extrusión, revestimiento por cortina, revestimiento por cobertura, revestimiento por entalladura, revestimiento por reducción de barra envuelta, revestimiento fino, revestimiento con pelo, revestimiento por pulverización, revestimiento de patrón como revestimiento con huecograbado, y revestimiento por impresión empleando tecnologías de impresión como la impresión flexográfica, impresión por inyección de tinta, técnicas de impresión litográfica, impresión en relieve e impresión serigráfica. La viscosidad de la composición de ciclodextrina, la forma y la composición del sustrato o del producto y el deseo de revestir toda la superficie en lugar de parte de ella determina cuáles son las tecnologías de revestimiento conocidas que son útiles para revestir las composiciones de ciclodextrina. Por ejemplo, el revestimiento con tinta, el revestimiento por extrusión, el revestimiento por entalladura, y revestimientos similares se emplean útilmente para revestir toda la red sustancialmente plana del sustrato, mientras que en otras realizaciones donde solo se revestirá una parte de una superficie, o se desea un revestimiento en un contenedor formado o en un producto, se empleará de manera deseada una o más tecnologías de revestimiento por pulverización, revestimiento fino o por impresión. En algunas realizaciones donde se revestirá una porción específica de un sustrato o se desea un revestimiento por patrón, se utiliza, de manera deseada, el revestimiento por impresión o con huecograbado.

55 Hemos descubierto que las técnicas de impresión flexográfica son particularmente aptas para uso junto con las composiciones de ciclodextrina para administrar una cantidad altamente exacta y reproducible de composición de ciclodextrina en un sustrato. En los casos en que el sustrato es una lámina o película, se realiza un análisis de rentabilidad empleando una impresión flexográfica continua a gran escala de las composiciones de ciclodextrina. El perfil reológico del vehículo empleado en las composiciones de ciclodextrina se adapta sorprendentemente a este método de producción; y la naturaleza hidrófoba del material del vehículo seleccionado protege el complejo de inclusión de ciclodextrina del vapor de agua del ambiente que deriva en la pérdida prematura del compuesto complejo. En los casos en que el compuesto complejo es 1-MCP, la prevención de la pérdida prematura es

fundamental para la producción a gran escala. Esto se debe a que cuando se liberan grandes cantidades de 1-MCP, como es potencialmente el caso en un escenario de producción a gran escala, el riesgo de autopolimerización se maximiza. Se sabe que la autopolimerización de 1-MCP es una reacción explosiva y violenta y debe evitarse. Asimismo, se ha establecido que la temperatura de comienzo para la pérdida de 1-MCP de 1-MCP/c/α-CD es de 90°C. La capacidad para revestir (imprimir) la composición de ciclodextrina que contiene 1-MCP/c/α-CD en condiciones secas y a temperaturas menores a 90°C brinda un medio seguro para la producción a gran escala. Otros compuestos complejos tienen temperaturas de comienzo características de liberación y las temperaturas bajas empleadas en la formación e impresión de las composiciones de ciclodextrina de la invención son ventajosas desde el punto de vista de administración del rendimiento máximo del complejo de inclusión de ciclodextrina intacto al sustrato pretendido para uso en la aplicación pretendida. La impresión flexográfica también brinda la posibilidad de administrar una cantidad altamente precisa y reproducible de composición de ciclodextrina a un sustrato, lo que resulta en la eficiencia máxima en términos de liberación controlada. En los casos en que el compuesto complejo es 1-MCP, esto se traduce posteriormente en una distribución más consistente de 1-MCP en el producto y alrededor de él, lo que a su vez resulta en una conservación consistente del producto. La consistencia en la distribución de 1-MCP es un problema reconocido en la industria que se resuelve fácilmente utilizando este enfoque. Finalmente, hemos descubierto que el vehículo hidrófobo empleado en el enfoque brinda una tasa de liberación predecible, reproducible y consistente del compuesto complejo durante el uso y en presencia de vapor de agua o agua líquida o ambas. Nuevamente, cuando el compuesto complejo es 1-MCP, la consistencia es fundamental para resolver el problema conocido de distribución inconsistente de 1-MCP dentro de los grupos de productos, donde, al emplear los enfoques de la técnica previa, parecería que algunos productos dentro de un contenedor recibirían una cantidad suficiente de 1-MCP, y se conservarían satisfactoriamente, y algunos recibirían una cantidad insuficiente de 1-MCP o no recibirían cantidad alguna.

La flexografía es una forma de impresión en relieve donde se aplica una tinta líquida sobre una superficie elastomérica, denominada plancha, donde la imagen se eleva por encima del resto de la superficie como un relieve positivo en 3D. Es un proceso continuo basado en la red que emplea una serie de cilindros, o rodillos, para transferir tinta a un sustrato. En un proceso flexográfico típico, se aplica una tinta flexográfica en una capa uniforme sobre las porciones en relieve de la plancha flexográfica montada en un cilindro o rodillo, mediante un cilindro de dosificación de tinta, llamado rodillo anilox, y la tinta se transfiere posteriormente desde la plancha flexográfica a un sustrato de continuo movimiento mediante una serie de rodillos. Las tintas comúnmente empleadas son de secado rápido, como una tinta a base de disolvente o curables por radiación.

La flexografía se utiliza comúnmente para aplicar imágenes o etiquetas gráficas en sustratos como películas o láminas de envasado en un proceso continuo, donde la conversión de las películas o láminas se realiza con posterioridad a la impresión. Existe una amplia variedad de sustratos que son tratados de manera conveniente y fácil en la impresión flexográfica. Los ejemplos de sustratos comúnmente tratados incluyen una amplia gama de películas termoplásticas como y películas, pliegues de polietileno, polipropileno, poliéster, y nilón, papel revestido y no revestido, cartón y cartón corrugado. En algunos casos, aún ciertas redes no tejidas son impresas utilizando técnicas de impresión flexográfica. La facilidad de uso hace que la flexografía sea un método de impresión ideal para muchos usos de envasado y etiquetado.

Otra característica de la impresión flexográfica es que la técnica se presta para la aplicación de capas múltiples. Aunque solo se puede aplicar un color por plancha flexográfica por ejemplo, tres, cuatro o más combinaciones de impresión de planchas pueden utilizarse fácilmente en líneas flexográficas en serie para construir imágenes a todo color de una sola vez. Además, la aplicación de una capa de película superior laminada o una capa superior laminada, como un barniz curable por UV para protección se incorpora fácilmente en la operación flexográfica. Un enfoque de laminación fácilmente incorporado en el proceso flexográfico implica la aplicación de un adhesivo curable por UV a un primer sustrato flexográficamente impreso, seguido de la aplicación de un segundo sustrato transparente a un adhesivo y la curación del adhesivo que se logra mediante la transmisión UV a través del segundo sustrato. En algunas de dichas realizaciones, la aplicación del adhesivo se logra mediante un proceso de impresión flexográfica.

Además, las técnicas empleadas para crear planchas flexográficas se prestan para proporcionar una cantidad precisa de material a un sustrato en un patrón de repetición o un patrón continuo. Por otra parte, la impresión flexográfica se logra a velocidades muy altas, hasta aproximadamente 2000 pies/minuto o aproximadamente 600 metros/minuto, con alta precisión. Finalmente, el grabado directo a plancha digital que utiliza imágenes láser para eliminar las capas de la plancha flexográfica ha permitido el uso de materiales de mayor durabilidad que los disponibles utilizando métodos de imágenes por fotopolímero tradicionales de generación de planchas, que mejora el perfil ya económicamente favorable de los procesos de impresión flexográficos de gran escala extendiendo ampliamente la vida útil de la plancha. El método de imágenes láser retiene tolerancias estrictas, medidas en décimas de miles de una pulgada, del método de imágenes por fotopolímero; estas tolerancias son necesarias para la impresión flexográfica de precisión de alta calidad.

Los cilindros enfriadores utilizados en la industria de impresión flexográfica brindan refrigeración después de que la tinta se transfiere al sustrato. En dichas realizaciones, con posterioridad a la impresión, la red pasa por el cilindro enfriador donde entra en contacto con el cilindro enfriador con el lado principal opuesto al lado impreso. El enfriamiento de la red demora la exudación de la tinta y ayuda a reducir la temperatura de la red antes de pasar a la

estación de impresión siguiente, para garantizar el correcto registro de la siguiente capa impresa. Esto es particularmente importante en operaciones, donde el calor, agregado para remover el disolvente o producido mediante la cura de tintas por UV, no tiene tiempo suficiente para disipar durante operaciones continuas de alta velocidad.

5 La industria de impresión flexográfica está dividida en dos sectores, delineados por el ancho de la prensa de impresión: prensas de red amplias, de más de 470 mm de ancho, que abarcan aplicaciones como envasado flexible, bolsas, pre-impresión y descartables; y prensas de red angostas, de menos de 470 mm de ancho que se utilizan para operaciones más cortas y aplicaciones de red angostas como etiquetas sensibles a la presión, cartones, envasado corrugado, y envasado flexible de red angosta.

10 Aunque cualquiera de los sustratos enumerados en las secciones anteriores son tratados adecuadamente en operaciones de impresión flexográfica, un área comúnmente y convenientemente tratada en las aplicaciones flexográficas es el envasado flexible. El envasado flexible se forma a partir de sustratos de diez milímetros o menos donde la forma del sustrato ya está cambiada. Los sustratos de envasado flexible comunes incluyen, por ejemplo, películas de poliolefina y poliéster donde la impresión se realiza en una o ambas superficies principales de una red sustancialmente plana dado que se encuentra desenrollada de una fuente del cilindro. Una amplia proporción de la impresión y etiquetado del envasado flexible, que incluye un etiquetado con código de barra, por ejemplo, se realiza utilizando procesos flexográficos. Un cambio industrial del envasado rígido al flexible también resultó en un aumento en el uso de la impresión flexográfica y etiquetado de materiales de envasado para productos frescos, snacks, productos quirúrgicos y médicos, alimentos para animales, productos agrícolas y productos químicos industriales.

20 Las composiciones de ciclodextrina se aplican adecuadamente a cualquier sustrato que puede imprimirse utilizando procesos de impresión flexográfica. Como el vehículo empleado en las composiciones de ciclodextrina tiene una viscosidad cinemática menor a 30 mm<sup>2</sup>/s a 100°C, la impresión flexográfica se realiza adecuadamente calentando las composiciones de ciclodextrina a temperaturas de 90°C o menos, por ejemplo, entre aproximadamente 60°C y 80°C, o entre aproximadamente 50°C y 70°C. A estas temperaturas, hemos descubierto que las composiciones de ciclodextrina se imprimen de manera limpia y precisa utilizando condiciones flexográficas estándar que incluyen velocidad de línea alta. Por ejemplo, las velocidades de la línea que se alcanzan utilizando la impresión flexográfica de las composiciones de ciclodextrina a temperaturas menores a 90°C oscilan entre aproximadamente 10 metros por minuto (m/min) y 600 m/min. En algunas realizaciones, la velocidad de línea mínima es de aproximadamente 30 m/min, o aproximadamente 40 m/min, o aproximadamente 50 m/min, o aproximadamente 60 m/min, o aproximadamente 75 m/min, o aproximadamente 100 m/min, o aproximadamente 150 m/min o aproximadamente 200 m/min, o aproximadamente 250 m/min, o aproximadamente 300 m/min, o aproximadamente 400 m/min, donde la velocidad de línea máxima es de aproximadamente 600 m/min en cualquier realización seleccionada.

Además, las composiciones de ciclodextrina se mantienen fácilmente secas mientras se encuentran en un contenedor sellado a la espera de la impresión flexográfica en una línea de producción. De esta forma, se evitan los problemas del almacenamiento a largo plazo encontrados en algunas aplicaciones, es decir, la necesidad de mantener la composición de ciclodextrina seca. Por lo tanto, la pérdida prematura del compuesto complejo se evita y se logra un alto rendimiento del complejo de inclusión de ciclodextrina. Como se discutió anteriormente, esto es ventajoso para todas las composiciones de ciclodextrina, pero es de suma importancia en el caso de inhibidores olefínicos de ebullición baja y en particular, en el caso de 1-MCP, debido a su tendencia a autopolimerizarse.

40 En algunas realizaciones, después de la impresión y determinación de la dirección longitudinal en una prensa de impresión flexográfica, se emplea un cilindro enfriador para reducir la temperatura de la composición de ciclodextrina en el sustrato. En dichas realizaciones, el cilindro enfriador es empleado a una temperatura donde el tiempo de contacto del cilindro enfriador con el sustrato es suficiente para reducir la temperatura de la composición de ciclodextrina al comienzo de la transición de la fundición del vehículo. El uso del cilindro enfriador es ventajoso en los casos en que el proceso flexográfico u otro proceso de enfriamiento, implica temperaturas elevadas para disminuir la viscosidad de la composición de ciclodextrina durante la disposición en el sustrato, pero se produce un enfriamiento insuficiente entre la disposición y una etapa posterior en el procesamiento del sustrato tratado. En algunas realizaciones, la disminución de la temperatura de la composición de ciclodextrina hasta debajo de la temperatura de fundición del vehículo evita el funcionamiento, la transferencia o el corrimiento de la composición de ciclodextrina en la impresión posterior u otras etapas de procesamiento. En algunas realizaciones, el cilindro enfriador se fija a una temperatura ente aproximadamente -100°C y 10°C, o aproximadamente -80°C y 0°C. Los agentes empleados para disminuir la temperatura del cilindro enfriador son conocidos por los entendidos en la técnica pero incluyen, por ejemplo, hielo, hielo seco y combinaciones de estos con disolventes, sales, y similares; o un líquido como agua, un alcohol, etilenglicol u otro glicol, una mezcla de uno o más de estos; u otro líquido o mezcla, como una mezcla anti-congelante, que circula entre el cilindro enfriador y un aparato de refrigeración.

En algunas realizaciones, después de que la composición de ciclodextrina se dispone en el sustrato para formar el sustrato tratado, el sustrato tratado se procesa para formar un laminado tratado. En dichas realizaciones, el sustrato tratado es un primer sustrato tratado. El primer sustrato tratado se lamina posteriormente con un segundo sustrato para formar el laminado tratado. En dichas realizaciones, el segundo sustrato es una película termoplástica revestida con un adhesivo sensible a la presión, donde el laminado tratado se forma contactando el primer sustrato en el lado impreso de este con el segundo sustrato en el lado adhesivo de este. En algunas realizaciones, la presión es

aplicada al laminado tratado, por ejemplo, pasando el laminado tratado a través del rodillo de tensión, para fijar más firmemente el segundo sustrato al primer sustrato. En dichas realizaciones, el segundo sustrato no es particularmente limitado en términos del material empleado y el material puede seleccionarse, por ejemplo, para brindar permeabilidad al agua, al compuesto complejo o a ambos. En dichas realizaciones, el segundo sustrato incluye a modo ejemplificativo, papel, una película no tejida o termoplástica; en algunas realizaciones, la película termoplástica es porosa, microporosa, permeable, impermeable o agujereada.

En otras realizaciones, se forma un laminado tratado aplicando un adhesivo curable por UV (polimerizable y/o reticulable), también denominado adhesivo de laminación, directamente en el primer sustrato después de la impresión flexográfica de la composición de ciclodextrina, y un segundo sustrato es laminado por humedad al adhesivo no curado aplicando el segundo sustrato que emplea tensión. El adhesivo se cura posteriormente irradiando a través del segundo sustrato, típicamente muy cerca del punto de laminación húmeda tensionada. Por lo tanto, en dichas realizaciones, es necesario que el segundo sustrato sea al menos parcialmente transparente al intervalo de longitud de onda UV empleado en el proceso de curación. En algunas realizaciones, se aplica un grosor de revestimiento adhesivo de laminación entre aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$  mediante impresión flexográfica, utilizando aproximadamente entre 100 y 2000 líneas/cm. La lámpara UV se monta cerca del punto de tensión donde la película es laminada para evitar la formación de bolsas de separación o aire en el sustrato laminado. El entendido en la técnica apreciará que las condiciones de cura de adhesivos se ajustan para brindar una cura suficiente y óptima; la velocidad de línea, la energía (mJ por unidad del área) y el grosor de la capa adhesiva son variables comunes, por ejemplo. En algunas realizaciones, un adhesivo curable se cura mediante un haz de electrón (haz de electrones) en forma similar al proceso de curación por UV, pero empleando un haz de electrones en lugar de luz UV. En dichas realizaciones, se evita la necesidad de agregar un fotoiniciador.

La cantidad deseada de la composición de ciclodextrina dispuesta por unidad de área de un sustrato tratado, ya sea mediante impresión flexográfica o mediante otra técnica, no está particularmente limitada por el alcance de la composición. La cantidad deseada por área de unidad de la composición de ciclodextrina es una función de tanto el grosor de una capa dispuesta en el sustrato y si la capa es una capa continua o discontinua o no. Las capas continuas se depositan comúnmente mediante técnicas de revestimiento como revestimiento por cuchilla, revestimiento por cortina, revestimiento por pulverización y similar; las capas discontinuas o por patrón comúnmente se depositan mediante técnicas de impresión como impresión en huecograbado, impresión serigráfica, impresión flexográfica o con inyección de tinta. Aunque no es necesario limitar el grosor de un revestimiento continuo o discontinuo a un grosor único, en la práctica, esto suele ser elegido por cuestiones económicas. Aunque el grosor de la composición de ciclodextrina dispuesta en el sustrato está limitado en algunas realizaciones por la técnica empleada en su disposición, el grosor se selecciona en base a la cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina en la composición de ciclodextrina, la relación de equilibrio inherente del complejo de inclusión de ciclodextrina con compuesto no complejo, la permeabilidad del vehículo al compuesto no complejo, las permeabilidades del primer y segundo sustrato si el sustrato tratado es un laminado tratado, el área de superficie seleccionada para recibir la composición de ciclodextrina y la cantidad del compuesto no complejo que está presente, de manera deseada, en el ambiente que rodea al sustrato tratado. En los casos en que el compuesto es un inhibidor olefínico, la cantidad del compuesto no complejo que está presente, de manera deseada, en el ambiente que rodea al sustrato tratado, también denominada en la presente, "cantidad efectiva", se basa en el tipo de producto seleccionado para la exposición del inhibidor olefínico, el volumen del espacio cerrado, parcialmente cerrado o abierto que rodea el producto, y las condiciones esperadas de temperatura y humedad. Es una característica de las composiciones de ciclodextrina que dichas cantidades se seleccionan con facilidad, donde las cantidades del inhibidor olefínico liberado son predecibles, reproducibles y consistentes.

En algunas realizaciones, el grosor de una capa de composición de ciclodextrina continua o discontinua, dispuesta en un sustrato tratado, oscila entre aproximadamente 0.01 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y 5 milímetros (mm) de espesor, o entre aproximadamente 0.1  $\mu\text{m}$  y 1 mm de espesor, o entre aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  y 0.05 mm de espesor; sin embargo, como se indicó anteriormente, el grosor de una capa de composición de ciclodextrina continua o discontinua no está particularmente limitado y se selecciona para uno o más criterios que incluyen, por ejemplo, la técnica seleccionada de disposición de la composición de ciclodextrina, la cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina incluida en la composición de ciclodextrina, el perfil reológico de la composición, el área de superficie total seleccionada para la disposición y la naturaleza continua o discontinua del revestimiento.

En algunas realizaciones, los sustratos tratados incluyen revestimientos discontinuos de las composiciones de ciclodextrina dispuestas en los sustratos, donde el revestimiento impreso discontinuo cubre entre aproximadamente un 0.1% y un 99% del área de superficie disponible del sustrato, o entre aproximadamente un 1% y un 90% o aproximadamente entre un 2% y un 80% o entre aproximadamente un 5% y un 70% o entre aproximadamente un 10% y un 60% o entre aproximadamente un 20% y un 50% del área de superficie disponible de un sustrato; en algunas realizaciones el revestimiento impreso discontinuo cubre entre un 0.1% y un 99% del área de superficie disponible del sustrato en cualquier rango en intervalos de un 0.1% del área de superficie, por ejemplo, entre un 55.3% y un 58.9% o entre un 40.3% y un 40.4% o entre un 0.5% y un 1.0% o entre un 0.8% y un 22.7%; es una característica de la invención que la cantidad de composición de ciclodextrina depositada en la superficie del sustrato sea controlada fácilmente hasta cierta medida mediante el empleo de métodos de la invención para imprimir patrones discontinuos de las composiciones de ciclodextrina en una variedad de sustratos como se describe en la presente.

En algunas realizaciones, el complejo de ciclodextrina se mezcla con un soporte de impresión para formar una composición de soporte de impresión, donde la composición de soporte de impresión se imprime utilizando impresión flexográfica. Las composiciones de soporte de impresión incluyen, consisten esencialmente de, o consisten de un complejo de ciclodextrina y un soporte de impresión. Un soporte de impresión es un material o mezcla de materiales que es un sólido a aproximadamente 30°C o menos y tiene una viscosidad cinemática menor a 30 mm<sup>2</sup>/s a 100°C. Todo material o mezcla de materiales que cumplen con estos requisitos es adecuado como un soporte de impresión para la impresión flexográfica y adecuado para uso en una composición de soporte de impresión. La composición de soporte de impresión incluye al menos el soporte de impresión y una ciclodextrina compleja con un compuesto complejo. Los compuestos complejos útiles en las composiciones del soporte de impresión son iguales a los anteriormente descritos, es decir, un inhibidor olefínico, una fragancia o una molécula antimicrobiana; las mezclas de los complejos de ciclodextrina también se emplean adecuadamente en las composiciones del soporte de impresión.

En realizaciones de la composición de soporte de impresión donde el compuesto complejo es 1-MCP, es necesario que el soporte de impresión tenga una viscosidad cinemática menor a 30 mm<sup>2</sup>/s a 90°C, y preferentemente que el soporte de impresión sea proporcionado y mantenido en una condición seca durante la adición del complejo de ciclodextrina para formar la composición de soporte de impresión así como también durante la impresión de la composición del soporte de impresión en uno o más sustratos utilizando la impresión flexográfica.

Los ejemplos del soporte de impresión útil incluyen, a modo ejemplificativo, óxidos de polialquileno de bajo peso molecular, que incluyen aductos lineales y ramificados de estos, aductos encapsulados de estos y copolímeros de estos como copolímeros de bloque de óxido de polietileno y óxido de polipropileno; hidrocarburos, fluorocarbonos o ceras de silicona; ácidos grasos y ésteres de estos; hidruros de sal; y mezclas de estos, así como también mezclas de estos con uno o más componentes adicionales.

En varias realizaciones, los componentes adicionales útilmente incluidos en el soporte de impresión abarcan cualquiera de los materiales anteriormente divulgados como componentes del vehículo hidrófobo. Por lo tanto, la vaselina o los materiales que tienen propiedades similares a esta, polímeros, agentes nucleantes, aceites, disolventes, eliminadores de agua, desecantes, promotores de la adhesión, agentes antiespumantes, estabilizantes térmicos u oxidativos, colorantes, adyuvantes, plastificantes, reticulantes o dos o más de estos se incluyen en varias realizaciones del soporte de impresión. Los componentes adicionales no están limitados generalmente por naturaleza y son dictados por el uso final particular de las composiciones del soporte de impresión y los sustratos tratados formados mediante la impresión de las composiciones del soporte de impresión en uno o más sustratos, dentro de los límites de propiedad para las propiedades del soporte de impresión anteriormente determinadas.

En algunas realizaciones, se emplearon ceras como el medio imprimible, ya sea solas o en una mezcla con otros componentes. Ceras útiles en el medio imprimible son compuestos hidrófobos o hidrófilos que tienen en general bajo peso molecular y que tienen puntos de fusión o inicios de transición de fusión, entre aproximadamente 40°C y 200°C, o entre aproximadamente 50°C y 150°C, o entre aproximadamente 50°C y 120°C, o entre aproximadamente 50°C y 100°C. Ceras adecuadas incluyen ceras de óxido polialquileno, cera de parafina, ceras animales, ceras vegetales, incluyendo aceites polimerizados hidrogenados tales como aquellos descritos en la patente de los Estados Unidos No. 7,842,746, ceras minerales, ceras sintéticas, cera del árbol de la baya, cera de abeja, ceras microcristalinas, alquil dimeticonas, alquil trimeticonas, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina inferiores, olefinas C<sub>18</sub>-C<sub>45</sub>, y oligómeros de etileno o propileno y homopolímeros de cadena corta así como los copolímeros de los mismos. En algunas realizaciones, la cera es un agente de nucleación que mejora el "tiempo de fraguado" de solidificación del medio imprimible tras el enfriamiento, si la composición de medio imprimible se calienta, por ejemplo, para mezclarse o para recubrir un sustrato. Agentes de nucleación incluyen ceras de poliolefina de cadena corta de etileno, propileno o ambos, que se polimerizan utilizando catalizadores Fischer-Tropsch u otros catalizadores especializados para inducir alta densidad (sobre 0.95 g/cm<sup>3</sup>) y alto contenido cristalino en la cera sólida.

En algunas realizaciones, se emplean ceras microcristalinas en el medio imprimible. En algunas realizaciones, las ceras microcristalinas tienen puntos de fusión en el rango de 54°C a aproximadamente 102°C. Tienen penetración de aguja por encima de 3 dmm y menos de 100 dmm (ASTM D1321). Las viscosidades son más altas que 5 cP a 100°C. En algunas realizaciones, la cera microcristalina se basa en petróleo. En otras realizaciones, la cera microcristalina se basa en vegetales, por ejemplo un aceite polimerizado hidrogenado tal como una cera en base a vegetales descrita en la patente de los Estados Unidos No. 7,842,746. También se describen en la patente de los Estados Unidos No. 7,842,746 materiales parecidos a petrolato en base a vegetales, que son útiles de manera similar en el medio imprimible como un componente del mismo.

En algunas realizaciones, se incluyen aceites en el medio imprimible. Los aceites son compuestos hidrófobos o hidrófilos que son líquidos a 25°C y en algunas realizaciones con combustibles y tienen viscosidades mayores que aproximadamente 5 cP a 25°C. En algunas realizaciones, el aceite es un hidrocarburo sintético o aceite de silicona; en otras realizaciones el aceite es un aceite vegetal tal como aceite de maní, aceite de nuez, aceite de canola, aceite de semilla de lino, y similares. En algunas realizaciones, el aceite es un "aceite secante", es decir, el aceite reacciona con oxígeno en la atmósfera para formar uniones cruzadas. En algunas realizaciones, el aceite es un aceite esencial.

En algunas realizaciones, una composición de medios imprimibles se imprime en un sustrato utilizando impresión flexográfica para formar un sustrato impreso. El término "sustrato" se definió anteriormente, "sustrato imprimido" significa un sustrato que tiene una composición de medio imprimible dispuesta en el mismo mediante impresión flexográfica. En todos los aspectos, un sustrato impreso es el mismo que un sustrato tratado como ese término se utiliza en otras partes en la presente; y el sustrato impreso se utiliza en las mismas aplicaciones y en el mismo modo que los sustratos tratados como se describe en otras partes en la presente. Es una ventaja de la metodología de impresión flexográfica que patrones discontinuos, tales como "islas" discretas que contienen composiciones de medio imprimible, se formen fácilmente utilizando impresión flexográfica de las composiciones de medios imprimibles.

En algunas realizaciones, los sustratos impresos incluyen recubrimientos discontinuos de las composiciones de medios imprimibles dispuestos en los sustratos, en donde el recubrimiento impreso discontinuo cubre entre aproximadamente 0.1% y 99% del área de superficie disponible del sustrato, o aproximadamente 1% a 90%, o aproximadamente 2% a 80%, o aproximadamente 5% a 70%, o aproximadamente 10% a 60%, o aproximadamente 20% a 50% del área de superficie disponible de un sustrato; en algunas realizaciones, el recubrimiento impreso discontinuo cubre entre 0.1% y 99% del área de superficie disponible del sustrato en cualquier rango en el mismo en intervalos de 0.1% del área de superficie, por ejemplo entre 55.3% y 58.9%, o entre 40.3% y 40.4%, o entre 0.5% y 1.0%, o entre 0.8% y 22.7%; es una característica de la invención que la cantidad de composición de medio imprimible depositada en la superficie del sustrato se controle fácilmente a tal punto empleando los métodos de la invención para imprimir patrones discontinuos de las composiciones de medio imprimible en una variedad de sustratos tal como se describe en la presente.

En algunas realizaciones, el sustrato impreso es un laminado impreso, en donde la composición de medio imprimible se imprime en un primer sustrato, y se dispone un segundo sustrato sobre la composición de medio imprimible después de la impresión. En todos los sentidos, el laminado impreso es el mismo que un laminado tratado como ese término se utiliza en otras partes en la presente; y el laminado impreso se utiliza en las mismas aplicaciones y en el mismo modo que los laminados tratados como se describe en otras partes en la presente.

En algunas realizaciones, el sustrato impreso es un recipiente impreso, en donde el término "recipiente" se definió anteriormente, "recipiente impreso" significa un recipiente que tiene una composición de medio imprimible dispuesto en el mismo mediante impresión flexográfica. En realizaciones el recipiente impreso incluye un sustrato impreso o un laminado impreso. En algunas realizaciones, el recipiente impreso se forma de un sustrato impreso o un laminado impreso. En algunas realizaciones el recipiente impreso incluye un sustrato impreso como una parte integral del recipiente. En algunas realizaciones, un recipiente es un sustrato y la composición de medio imprimible se imprime en el mismo para formar el recipiente impreso. En algunas realizaciones, se agrega un sustrato impreso o un laminado impreso a un recipiente para formar el recipiente impreso. En todos los sentidos, el recipiente impreso es el mismo que ese término utilizado en otras partes en la presente; y el recipiente impreso se utiliza en las mismas aplicaciones y en el mismo modo que los recipientes tratados como se describe en otras partes en la presente.

#### 4. Métodos para utilizar los sustratos tratados

Los sustratos tratados, laminados tratados y recipientes tratados se utilizan de manera eficaz en una cantidad de aplicaciones. Cuando la composición de ciclodextrina incluye una fragancia, los sustratos tratados, laminados tratados y recipientes tratados se emplean de manera eficaz en aplicaciones de fragancias domésticas incluyendo liberación de perfume doméstico, aromatizantes de bolsa de aspiradora, toallitas que liberan olor, aromatizantes de caja de desechos de gatos, aromatizantes de bote de basura, artículos de liberación de perfume en autos, y similares. Cuando la composición de ciclodextrina incluye un antimicrobiano, los sustratos tratados, laminados tratados, y recipientes tratados se emplean de manera eficaz en películas de envases de comida flexible, etiquetas, películas de superficie de trabajo desechable, productos de cuidado personal, recipientes de comestibles, ropa de cama, toallitas, productos médicos tales como vendajes, cortinas médicas, y ropa médica para la liberación lenta de compuestos antimicrobianos. En algunas realizaciones, los sustratos tratados, laminados tratados y recipientes tratados se forman de manera eficaz para contener ambos compuestos de fragancia y antimicrobianos para una liberación lenta y controlada, ya que en ciertos artículos una combinación de los mismos es ventajosa.

Cuando la composición de ciclodextrina incluye un inhibidor olefínico, los sustratos tratados, incluyendo laminados tratados y recipientes tratados, se utilizan de manera eficaz en la inhibición de la maduración de productos. En algunas realizaciones, los sustratos tratados están incluidos de manera eficaz dentro del volumen cerrado de productos envasados. En algunas realizaciones, el sustrato tratado se arregla de modo que la composición de ciclodextrina se pone en contacto con la atmósfera interior del volumen cerrado que rodea uno o más artículos de productos, siendo el volumen cerrado proporcionado por el recipiente. El tipo y conformación del recipiente del producto no están particularmente limitados; cualquier bolsa, caja, canastita, cartón, cubo, taza, palés, bolsa, interior de un transporte (por ejemplo, interior de un camión), etc. que define un espacio cerrado emplea de manera eficaz los sustratos tratados. Humedad ambiental, humedad de la respiración del producto, agua líquida o vapor de agua agregados, o una combinación de dos o más de los mismos proporciona el agua necesaria que dispara la liberación del inhibidor olefínico del complejo de inclusión de ciclodextrina.

En otras realizaciones, el sustrato tratado está arreglado de modo que la composición de ciclodextrina se pone en contacto con la atmósfera que rodea un volumen parcialmente cerrado o no cerrado cerca de uno o más artículos de producto, o dentro o cerca de un recipiente parcialmente cerrado o no cerrado. En algunas realizaciones, el recipiente es un recipiente tratado, pero en otras realizaciones el recipiente no es un recipiente tratado y el sustrato tratado se proporciona fuera del recipiente pero en proximidad al mismo. En dichas realizaciones, la proximidad se determina simplemente si se proporciona una concentración efectiva del inhibidor olefínico en la atmósfera que rodea el producto, teniendo en cuenta la cantidad de composición de ciclodextrina, cantidad de agua líquida o vapor de agua presente en la atmósfera, el grado de cierre parcial y el tipo de producto. El tipo y conformación del recipiente del producto no están particularmente limitados; cualquier bolsa, caja, cartón, canastita, cubo, taza, palés, bolsa, interior de un transporte (por ejemplo, interior de un camión), área de edificios, área exterior cerrada, etc. que define un espacio parcialmente cerrado o un espacio no cerrado emplea de manera eficaz los sustratos tratados. Humedad ambiental, humedad de la respiración del producto, agua líquida o vapor de agua agregados, o una combinación de dos o más de los mismos proporciona el agua necesaria que dispara la liberación del inhibidor olefínico del complejo de inclusión de ciclodextrina.

El área de superficie y espesor de la composición de ciclodextrina expuesta al interior de un recipiente de producto se selecciona para proporcionar una concentración atmosférica (gaseosa) adecuada del inhibidor olefínico al espacio cerrado de modo que se optimiza la vida útil del producto. A continuación se describe en más detalle el proceso de selección. Factores que afectan la provisión de la concentración atmosférica óptima del inhibidor olefínico incluyen el tipo de producto siendo abordado, la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina en la composición de ciclodextrina, la cantidad de composición de ciclodextrina presente en el sustrato tratado, la relación de equilibrio inherente del complejo de inclusión de ciclodextrina con inhibidor de olefina no compleja, la permeabilidad del portador al inhibidor olefínico, la permeabilidad del sustrato o sustratos al inhibidor olefínico, la viscosidad o requisitos de espesor del recubrimiento de la técnica empleada para recubrir la composición de ciclodextrina, el volumen del espacio cerrado, parcialmente cerrado, o no cerrado que rodea el producto que se abordará, y la cantidad de agua líquida o gaseosa que se espera dentro del mismo volumen, incluida la humedad ambiental y vapor de agua generado por la transpiración del material vegetal.

En algunas realizaciones, el sustrato tratado es simplemente una lámina o película que porta un recubrimiento tal como un recubrimiento por ranura o recubrimiento impreso de manera flexográfica, de la composición de ciclodextrina; el sustrato tratado de conformidad con la invención es un laminado tratado. En algunas realizaciones la cantidad de compuesto complejo requerida para una aplicación particular se estima en base a variables tales como el nivel deseado del compuesto complejo en la atmósfera, el volumen de atmósfera a ser abordado, y la cantidad de agua esperada. Luego en base al volumen recubierto total de composición de ciclodextrina por unidad de área del sustrato tratado, el sustrato se divide, por ejemplo, cortando el sustrato tratado, a un tamaño seleccionado que entrega la cantidad correcta de composición de ciclodextrina. En otras realizaciones, las secciones uniformes se cortan previamente, y una, dos o más secciones se seleccionan para proporcionar una cantidad recubierta seleccionada total de composición de ciclodextrina.

En dichos cálculos, se realiza el valor para entregar una cantidad de recubrimiento objetivo al volumen objetivo. Ciertas realizaciones descritas anteriormente son particularmente ventajosas para entregar una cantidad medida de manera precisa de composición de ciclodextrina a un volumen cerrado, parcialmente cerrado o no cerrado, así como permitir una entrega de una cantidad fácilmente variada de composición de ciclodextrina a un recipiente objetivo. Por ejemplo, se comprende bien que la impresión flexográfica entrega volúmenes fácilmente variados y precisos de material a sustratos sobre un área de superficie fácilmente variada de una variedad de sustratos. Otra ventaja de utilizar técnicas de impresión para entregar las composiciones de ciclodextrina es que la impresión se incorpora fácilmente en una instalación de línea de montaje de producción para envasar materiales y otros formatos útiles industrialmente y comercialmente y proporciona por lo tanto un medio conveniente y económico para construir un vehículo de entrega para la liberación de compuestos complejos de las composiciones de ciclodextrina, ya sea que se aplique directamente en un recipiente, o en una etiqueta, un cierre, o dentro de un laminado aplicado a un recipiente, en un sustrato tratado agregado a un recipiente, dentro de un laminado tratado incluido en un área abierta, o similares.

En algunas realizaciones, el sustrato utilizado para preparar un sustrato tratado emplea un medio adicional para controlar la cantidad de agua (vapor y/o líquida) cerrada en un recipiente mientras está además en presencia del material del producto. Si bien la cantidad de agua en un espacio cerrado de un envase es preocupante desde el punto de vista de la liberación del inhibidor olefínico de las composiciones de ciclodextrina de la invención, es bien conocido que niveles muy altos de humedad en un envase que contiene material del producto también son perjudiciales por separado para cierto producto sensible a humedad (bayas, cítricos, lechuga, hongos, cebollas y pimientos, por ejemplo). La humedad en exceso dispara varios trastornos fisiológicos en algunas frutas y vegetales después de la cosecha, acortando la vida útil y calidad. En particular, el agua líquida en la forma de condensación en superficies de material del producto apresura la descomposición y acorta considerablemente la vida de almacenamiento. En algunas realizaciones, los controladores de humedad interna (humectantes y desecantes) se incorporan en sachets porosos, dentro de la sustancia de la invención, o incluso dentro de las composiciones de ciclodextrina en sí en conjunto con un sustrato tratado. En algunas realizaciones, los controladores de humedad ayudan a mantener una humedad relativa óptima dentro del envase (aproximadamente 85% a 95% para frutas y vegetales cortados, por ejemplo), reducir la pérdida de humedad del material del producto en sí y/o prevenir la

acumulación de humedad en exceso en el espacio libre e intersticios donde los microorganismos pueden crecer. La cantidad de inhibidor olefínico incorporado en la estructura del envase será diferente en el envase que tiene agua en exceso en contraste con un envase de humedad más baja de productos después de la cosecha de baja transpiración. Por lo tanto, para operar la tecnología se considerará un número de factores (químicos y biológicos) para fabricar estructuras de envase óptimas y recipientes de envío a granel para diferentes grupos de productos después de la cosecha.

En realizaciones, los sustratos tratados son útiles en realizaciones donde se emplea envase a atmósfera modificada (MAP), envase a atmósfera modificada de equilibrio (EMAP) o envase a atmósfera controlada (CAP). El objetivo en MAP es proporcionar una atmósfera deseada alrededor del producto proporcionando un recipiente sellado que tiene permeabilidad controlada al oxígeno y dióxido de carbono, resultando en una mejora en la calidad del producto cuando se compara con el almacenamiento de aire. Típicamente, la permeabilidad del recipiente cambia con la temperatura y presiones parciales de cada gas exterior al recipiente. El objetivo en CAP es desplazar un poco o toda la composición de aire atmosférico (78% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>) en el recipiente con, por ejemplo, dióxido de carbono o nitrógeno o una mezcla de dos o más gases en una proporción deseada. Un número de patentes establece varias características de MAP y CAP. La Patente de los Estados Unidos No. 7,601,374 describe ambos abordajes y también hace referencia a una lista sustancial de otras patentes emitidas para varias tecnologías MAP y CAP. Se apreciará que las composiciones de ciclodextrina encuentran utilidad adicional en conjunto con MAP, CAP o tecnologías que combinan características de ambos abordajes. En algunas realizaciones, las composiciones de ciclodextrina se emplean directamente, en donde los sustratos MAP, EMAP o CAP se emplean como sustratos tratados; en otras realizaciones, los sustratos tratados se agregan a los envases MAP, EMPA o CAP, por ejemplo, como insertos.

MAP es un abordaje útil para mantener frutas y vegetales con mejor sabor minimizando el desarrollo de malos sabores debido al metabolismo fermentativo o transferencia de olor de hongos u otras fuentes. Se reconoce que MAP mejora la resistencia al estrés después de la cosecha, decaimiento y otros trastornos de las plantas. Un "envase activo" que tiene una atmósfera modificada integrada con la liberación controlada de un inhibidor olefínico como se entrega mediante las composiciones de ciclodextrina de la invención mejorará la calidad de frutas y vegetales frescos para los consumidores incluyendo envases y recipientes individuales listos para comer para máquinas expendedoras. En una realización ejemplar de la invención, MAP o CAP se utiliza en conjunto con los sustratos tratados de la invención para bolsas de polietileno grandes empleadas envasar palés de cartones, en donde los cartones contienen producto fresco. Dichas bolsas de tamaño de palé se emplean ampliamente para el envío de palés de producto, soportados en cartones; las bolsas se emplean con el propósito de cerrar el producto en una atmósfera modificada o controlada durante el envío. En algunas realizaciones, las bolsas, la cartulina (por ejemplo cartulina recubierta con extrusión de polietileno) cartones, etiquetas en los cartones o la bolsa, un inserto tratado o una combinación de dos o más de los mismos incluyen un sustrato tratado de la invención.

EMAP es un método para ayudar a prolongar la vida útil del producto fresco mediante la optimización de la atmósfera de equilibrio dentro del envase. Esto se logra mediante la modificación de la permeabilidad de la película de envasado. La microperforación de la película es un modo de regular las concentraciones de equilibrio de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las películas microperforadas son películas con aberturas o que se vuelven porosas de otro modo, perforando o estirando una película preparada de una mezcla de un material termoplástico y relleno particulado. Estas películas permiten la transferencia solamente mediante difusión de gas/vapor molecular y bloquean la transferencia de líquido. Ejemplos de películas microporosas o microperforadas incluyen película FRESHHOLD<sup>®</sup>, disponible por River Ranch Technology, Inc. of Salinas, CA; película P-PLUS<sup>®</sup>, disponible por Sidlaw Packaging of Bristol, Gran Bretaña y descritas en las Patentes de Estados Unidos Nos. 6,296,923 y 5,832,699; y películas de Clopay Plastic Products Co. de Mason, OH descritas en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 7,629,042 y 6,092,761.

Además, los sustratos tratados son útiles en realizaciones donde la permeabilidad de gas de películas no perforadas y no porosas se modifica mediante simplemente la fabricación de películas de diferente espesor o utilizando la selectividad de películas hidrófilas producidas de copolímeros de bloque segmentado y empleando estos materiales como sustratos en conjunto con las composiciones de ciclodextrina. Copolímeros de bloque segmentado o copolímeros de múltiples bloques consisten en alternar segmentos suaves flexibles y segmentos rígidos cristalizables. Las propiedades de copolímeros de bloque segmentado varían mediante el cambio en las longitudes de los bloques de los segmentos flexibles (suaves) y rígidos. Los segmentos rígidos y flexibles son termodinámicamente inmiscibles y, por lo tanto, se produce una separación de fase. Los segmentos rígidos cristalizan y forman lamelas en la fase suave continua. Los segmentos rígidos pueden contener grupos éster, uretano o amida, mientras los segmentos flexibles son a menudo poliésteres o poliéteres - óxido de poli(etileno) y/u óxido de poli(tetrametileno) (PTMO) más hidrófobo. En película respirable, el vapor de gas se transporta principalmente a través de la fase suave; la permeabilidad de gas selectiva depende de la densidad de los grupos hidrófilos en el polímero, la humedad relativa y la temperatura.

Los sustratos tratados son útiles en realizaciones donde se emplean sustratos especializados y selectivamente permeables. Un ejemplo de un sustrato selectivamente permeable es el envase BreatheWay<sup>®</sup>, actualmente utilizado en conjunto con el producto fresco comercializado por Apio, Inc. of Guadalupe CA ([www.breatheway.com](http://www.breatheway.com); también ver [www.apioinc.com](http://www.apioinc.com)). Las películas BreatheWay<sup>®</sup> son membranas selectivamente permeables que controlan el influjo de oxígeno y flujo de salida de dióxido de carbono para proporcionar relaciones O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ajustadas para

extender la vida útil. Las membranas también responden a la temperatura. Mientras dicho envase proporciona relaciones O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mejoradas para extender la vida útil del producto transpirable, no inhibe de otro modo la maduración del producto. Ejemplos de otras películas hidrófilas respirables adecuadas incluyen PEBAX<sup>®</sup>, una poliamida termoplástica fabricada por Total Petrochemicals USA, Inc. of Houston, TX; SYMPATEX<sup>®</sup>, un copolímero de bloque de poliéter-éster hidrófilo respirable fabricado por SympaTex Technologies GmbH de Unterföhring, Alemania; HYTREL<sup>®</sup>, un elastómero de poliéster termoplástico fabricado por DuPont de Nemours y Co. of Wilmington, DE; y poliuretanos segmentados tales como ELASTOLLAN<sup>®</sup> (ELASTOGRAN<sup>®</sup>) y PELLETHANE<sup>®</sup>, suministrados por Dow Chemicals of Midland, MI. Estos polímeros tienen un gran rango de permeabilidad de gas selectivo. Las composiciones de ciclodextrina, en conjunto con dicha tecnología de membrana permeable, representan una solución completa para extender la vida útil del producto respirable.

Se apreciará que los artículos y aplicaciones descritos anteriormente benefician de diferentes maneras, desde las ventajas ofrecidas por las composiciones y métodos descritos en la presente. Los complejos de inclusión de ciclodextrina se forman y aíslan fácilmente utilizando condiciones leves en donde se realizan los altos rendimientos de la formación del complejo de inclusión. Los complejos de inclusión de ciclodextrina se almacenan fácilmente hasta que se agregan a una composición de ciclodextrina. Las composiciones de ciclodextrina se forman y recubren fácilmente utilizando condiciones leves. Las composiciones de ciclodextrina se almacenan fácilmente o pueden formarse y utilizarse en una línea de producción. Una cantidad variable y precisa de composición de ciclodextrina se agrega de manera fácil y reproducible a una variedad de sustratos, y laminados y recipientes son fácilmente abordados. Una variedad de métodos fácilmente implementados para entregar las composiciones de ciclodextrina son posibles, y la impresión flexográfica es una metodología particularmente útil para entregar una cantidad variable y precisa de composición de ciclodextrina a una variedad de sustratos de manera rápida y económica. Los sustratos tratados de la invención son útiles en una amplia variedad de aplicaciones para liberación lenta y controlada de los compuestos complejos en los complejos de inclusión de ciclodextrina.

### 5. 1-Metilciclopropano (1-MCP) como el inhibidor olefínico

En realizaciones donde el complejo de inclusión de ciclodextrina incluye el inhibidor olefínico 1-MCP, se selecciona la cantidad efectiva de composición de ciclodextrina dispuesta en el sustrato tratado para proporcionar una concentración atmosférica (gaseosa) de 1-MCP al volumen cerrado, parcialmente cerrado o abierto que rodea el producto seleccionado de modo que la vida útil del producto se extiende sobre la vida útil del producto en ausencia de la composición de ciclodextrina. Una cantidad efectiva de 1-MCP en el ambiente cerrado, parcialmente cerrado o no cerrado que rodea el producto es de entre aproximadamente 1 parte por billón (ppb) a aproximadamente 10 partes por millón (ppm), o entre aproximadamente 5 ppb y 5 ppm, o entre aproximadamente 10 ppb y 3 ppm, o entre aproximadamente 50 ppb y 2 ppm, o entre aproximadamente 100 ppb y 1 ppm, o entre aproximadamente 25 ppb y 1 ppm, o entre aproximadamente 50 ppb y 500 ppb, o cualquier rango intermedio entre 1 ppb y 10 ppm en cualquier incremento de 10 ppb, tal como 10 ppb a 50 ppb, 100 ppb a 500 ppb, y similar; es una característica de la invención que dichos rangos son alcanzados de una manera realista y precisa utilizando las composiciones de ciclodextrina.

En algunas realizaciones el complejo de inclusión de ciclodextrina 1-MCP se forma con  $\alpha$ -ciclodextrina; es decir, 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD. Un factor adicional a aquellos factores mencionados anteriormente que afectan la liberación de 1-MCP de 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD es la cantidad de agua presente en forma líquida o de vapor en la región inmediatamente próxima al sustrato tratado. Esto requiere la consideración de la cantidad de agua liberada mediante la transpiración del producto, y la cantidad de agua retenida en el envase mientras esa cantidad cambia con la transpiración de la planta en el caso de un envase cerrado o parcialmente cerrado que también incluye el sustrato tratado.

En algunas realizaciones de la invención donde se emplea 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD en las composiciones de ciclodextrina y sustratos tratados de la invención, el sustrato tratado se expone a una atmósfera en el volumen cerrado, parcialmente cerrado o no cerrado que es próximo a uno o más artículos de producto. Esta atmósfera debe incluir una cantidad de activación de agua tal como 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD libera 1-MCP en la proximidad del producto a una concentración suficiente para inhibir la maduración del producto. Fuentes de agua incluyen humedad ambiental, vapor de agua y/o agua líquida de la transpiración del producto en sí, o vapor de agua o agua líquida agregada en una cantidad controlada en la proximidad de la composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, la composición de ciclodextrina, el sustrato o sustratos, o ambos son permeables para ambos 1-MCP y para vapor de agua a un grado suficiente para mantener una cantidad que inhibe la maduración de 1-MCP en la proximidad de, es decir, cercana al producto.

La liberación facilitada por agua de 1-MCP de 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD se describe en detalle por Neoh, et al., *Carbohydrate Research* 345 (2010), 2085-2089. Los investigadores Neoh estudiaron la disociación del complejo dinámico de 1-MCP/c/ $\alpha$ -CD y observaron que la humedad creciente en general disparaba la disociación del complejo 1-MCP de un modo predecible. Sin embargo, la disociación se retardó en gran medida a 80% de humedad relativa, presumiblemente debido al colapso de la estructura cristalina; luego se observó una disociación abrupta correspondiente a la disociación compleja a 90% de humedad relativa. Sin embargo, los investigadores indicaron, como los autores de la presente, que incluso a 100% de humedad relativa se libera menos de 20% del 1-MCP complejo. De hecho, un promedio de menos de un quinto (~17.6%) de la cantidad total del 1-MCP complejo se disoció al final de los experimentos mientras ~83.4% de 1-MCP permaneció complejo.

En algunas realizaciones, durante la distribución y almacenamiento del producto envasado, cuando la temperatura de almacenamiento es entre aproximadamente 0°C y 20°C, la humedad relativa en un volumen cerrado alrededor del producto será entre aproximadamente 50% y 100% debido a la pérdida de agua normal de la transpiración del producto en un volumen de envase cerrado. El aumento en humedad en el volumen cerrado del envase es suficiente, en realizaciones, para liberar una porción del 1-MCP del 1-MCP/c/α-CD en un volumen cerrado que contiene la composición de ciclodextrina. En otras realizaciones, la humedad que rodea un recipiente tratado aumenta mediante la adición de agua en o alrededor del recipiente. En dichas realizaciones la humedad se aumenta alrededor del producto agregando humedad a través de agua nebulizada, pulverización o vapor durante el envasado, controlando la humedad del ambiente en la ubicación de envasado o dentro de una instalación de almacenamiento, o mediante la adición de agua a un recipiente inmediatamente antes de formar un volumen cerrado que rodea el producto.

La importancia de la relación entre agua y disociación de 1-MCP de α-MCP/c/α-CD es de máxima importancia para emplear la tecnología debido a que:

- 1) la cantidad de 1-MCP se regula en la atmósfera que rodea las frutas y vegetales en base de país a país; y
- 2) el beneficio (es decir, extensión de vida útil) derivado de 1-MCP difiere con la concentración de exposición para varios tipos de material del producto (ver, por ejemplo Blankenship, S.M. y Dole, J.M., *Postharvest Biology and Technology* 28 (2003), 1-25); además, efectos adversos a algunos materiales del producto son posibles con concentraciones de tratamiento de 1-MCP en exceso.

En dos ejemplos de regulación país a país, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) limita actualmente 1-MCP a un máximo de 1 ppm en aire mediante la autoridad de la Sección 408 de la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (FFDCA); y la Comisión Europea de Salud y Política de Consumidores y Estados Miembros de la Autoridad Europea para la Seguridad de los Alimentos regula de manera similar la 1-MCP bajo sus diversas directivas, limitando los niveles de 1-MCP a cantidades en el rango de 2.5 ppb v/v a 1 ppm v/v.

Por lo tanto, en realizaciones, la disociación de 1-MCP debe manejarse cuidadosamente en un espacio libre del recipiente controlando la cantidad total de 1-MCP incorporada en el recipiente y la liberación de 1-MCP del complejo de inclusión. Además, en realizaciones, la cantidad de agua residual inherentemente adsorbible o absorbible por las composiciones de ciclodextrina afecta además la disociación de 1-MCP. En algunas realizaciones, la naturaleza hidrófila de la ciclodextrina en sí aumenta la compatibilidad de agua con la composición de ciclodextrina en la cual se incorpora un complejo de inclusión de ciclodextrina.

En algunas realizaciones de la invención donde los sustratos tratados emplean 1-MCP/c/α-CD como el complejo de inclusión de ciclodextrina, la cantidad de 1-MCP en la atmósfera que se requiere para una aplicación particular se calcula en base a varios factores, como se describió anteriormente; luego el espesor de recubrimiento y área recubierta (es decir, el volumen de recubrimiento total) varía en base al volumen del producto que contiene el ambiente a ser abordado, la naturaleza cerrada, parcialmente cerrada o no cerrada del ambiente a ser abordado, concentración de 1-MCP/c/α-CD incluida en la composición de ciclodextrina, y fracción aproximada de 1-MCP/c/α-CD que es compleja (con respecto a α-CD no compleja) para llegar a la atmósfera objetiva. Factores que deben considerarse en dicho cálculo incluyen cualquier humectante o desecantes en el recipiente, el sustrato o la composición de ciclodextrina en sí; agua y permeabilidad/adsorbabilidad/absorbabilidad de 1-MCP de la composición de ciclodextrina, agua y permeabilidad/adsorbabilidad/absorbabilidad de 1-MCP del sustrato (o sustratos, en el caso de un laminado tratado), cualquier atmósfera controlada o modificada presente en el recipiente, y tasa de transpiración del material del producto objetivo.

Por ejemplo, si se requiere una atmósfera que contiene 1 ppm de 1-MCP y un volumen cerrado objetivo es 1 litro, entonces asumiendo 100% de complejación de 1-MCP y una densidad general de la composición de ciclodextrina de 1 g/cm<sup>3</sup>, una composición de ciclodextrina que contiene 1.71 %p. de α-ciclodextrina recubierta con 12.7μm de espesor en un área total de 2 cm<sup>2</sup> proporcionaría el 1 ppm objetivo de 1-MCP al volumen cerrado en presencia de vapor de agua utilizando la conversión de la Ley de los Gases Ideales. En algunas realizaciones, el rango de peso objetivo de 1-MCP/c/α-CD es 25 microgramos a 1 miligramo por litro de volumen cerrado. En dichos cálculos, se realiza el valor para entregar una cantidad de recubrimiento objetivo al volumen cerrado objetivo. Ciertas realizaciones descritas anteriormente son particularmente ventajosas para entregar una cantidad medida de manera precisa de 1-MCP a un volumen seleccionado, así como permitir una entrega de una cantidad fácilmente variada de composición de ciclodextrina a un recipiente objetivo.

Tal como se describió anteriormente, se comprende bien el uso de impresión flexográfica para entregar volúmenes fácilmente variados a sustratos sobre un volumen fácilmente variado. Hemos demostrado en los Ejemplos a continuación que este abordaje funciona bien para entregar una cantidad precisa y controlada de composición de ciclodextrina al sustrato objetivo, lo que a su vez proporciona un nivel reproducible y bajo de liberación en presencia de vapor de agua.

## 6. Ciertas realizaciones adicionales

Las siguientes definiciones se aplican en relación con las secciones 1-5 anteriores. Las definiciones en esta sección se aplican solamente a esta sección.

**Dispositivo (para retardar la descomposición de las plantas)** significa "artículo" o "laminado tratado" como se define en la sección 1, como se determina por el contexto.

5 **Capa interior** o **capa exterior** significa el primer o segundo sustrato del laminado tratado de la sección 1.

**Agente de encapsulación** significa "portador" como se define en la sección 1.

**Portador** o **agente de complejación** son términos amplios que se emplean como se emplea "ciclodextrina" en la sección 1, es decir, como un medio para formar un complejo con el ingrediente activo.

**Ingrediente activo** o **activo** significa "inhibidor olefínico" como se define en la sección 1.

10 **Unidad de almacenamiento** significa "artículo" o "recipiente" como se define en la sección 1, como se determina por el contexto.

En la presente se divulga un dispositivo para retardar la descomposición de plantas que incluye una capa exterior y una capa interior permeable al vapor de agua con un agente de encapsulación ubicado entre la capa exterior y la capa interior. El agente de encapsulación encapsula un portador y un ingrediente activo asociados con el portador. El propósito del ingrediente activo es retardar la descomposición de la planta debido a la presencia de gas de etileno dentro de las unidades de almacenamiento cerradas comúnmente utilizadas para almacenamiento y transporte de materiales vegetales tales como, por ejemplo, frutas y vegetales. Estos activos se pretenden liberar en el espacio libre de dichas unidades de almacenamiento debido a que el vapor de agua reside en el espacio libre de la unidad de almacenamiento. El vapor de agua causa que el ingrediente activo se libere del portador con el cual está asociado permitiendo así que el ingrediente activo inhiba los efectos del gas de etileno dentro del espacio libre de la unidad de almacenamiento ya que el etileno es un facilitador conocido de la maduración y descomposición de las plantas. Algunos activos utilizados para prevenir dicha descomposición pueden liberarse prematuramente debido a la exposición a, por ejemplo, la humedad normal del aire circundante en el área en la cual se almacena antes de su uso. El agente de encapsulación que sirve para proteger el ingrediente activo de exposición prematura a vapor de agua puede encontrarse incluso antes de su uso en el espacio libre de la unidad de almacenamiento, el agente de encapsulación permitirá aún que el ingrediente activo y portador estén en contacto por el vapor de agua de modo de liberar el ingrediente activo en el espacio libre para facilitar el retardo de la descomposición de la planta. Para ayudar con el contacto del activo por el vapor de agua, es deseable que al menos la capa interior sea permeable al vapor de agua y por lo tanto es deseable que la capa interior tenga una tasa de transmisión de vapor de agua mayor que 3.0 g x mil/100 pulg.<sup>2</sup> x día.

En algunas aplicaciones, puede ser deseable que la capa exterior resista la permeación de vapor de agua al espacio interior del dispositivo. En dichas instancias, es deseable que la capa exterior tenga una tasa de transmisión de vapor de agua menor que 3.0 g x mil/100 pulg.<sup>2</sup> x día.

Para facilitar el funcionamiento del agente de encapsulación, es ventajoso que el agente de encapsulación no sea acuoso. Otras propiedades deseables del agente de encapsulación son; que tiene un punto de fusión menor que aproximadamente 80°C, que sería un semi-sólido a temperatura ambiente, y que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de aproximadamente menos de 200°C a aproximadamente 20°C.

Los agentes de encapsulación adecuados incluyen ceras animales, ceras vegetales, ceras minerales, ceras sintéticas, cera del árbol de la baya, cera de abeja, estearil dimeticona, estearil trimeticona, polietileno, copolímeros de etileno-alfa olefina, homopolímeros de etileno, olefinas C<sub>18</sub>-C<sub>45</sub> y poli alfa olefinas con copolímeros de etileno-alfa olefina, homopolímeros de etileno, siendo las olefinas C<sub>18</sub>-C<sub>45</sub> y poli alfa olefinas un subconjunto preferido de este grupo.

Debido al hecho que algunos ingredientes activos son gases en su estado natural e inestables, a menudo es deseable que el portador sea un agente de complejación capaz de formar un complejo con el ingrediente activo. Se ha encontrado que la ciclodextrina es un material portador que funciona particularmente bien y se ha encontrado que la alfa-ciclodextrina funciona particularmente bien, especialmente cuando el ingrediente activo es 1-metil ciclopropano.

El dispositivo que contiene el agente de encapsulación junto con el portador e ingrediente activo se designa para utilizarse dentro de un dispositivo de almacenamiento para material vegetal. En algunas instancias, puede ser deseable para la capa exterior del dispositivo tener un medio de unión para unir la capa exterior a otra superficie tal como una superficie interna de la unidad de almacenamiento. Para proteger el medio de unión, puede estar opcionalmente cubierto con una tira de liberación despegable que se puede remover del medio de unión antes de unirse a otra superficie. La capa interior es permeable al vapor de agua. Para proteger además el ingrediente activo en el espacio interior entre las capas interior y exterior, la capa interior puede protegerse mediante un papel antiadherente que cubre toda o una porción de la superficie exterior de la capa interior y que puede removerse una vez que el dispositivo se coloca en el espacio libre de una unidad de almacenamiento. Por lo tanto, es deseable que

el papel antiadherente tenga un grado mayor de resistencia al vapor de agua que la capa interior. Alternativamente, el papel antiadherente debería tener una tasa de transmisión de vapor de agua inferior que la capa interior.

5 Para proteger y encapsular además el agente de encapsulación, el portador y el ingrediente activo, al menos una porción de la capa exterior y la capa interior del dispositivo pueden sellarse entre sí mediante un sello periférico para prevenir la filtración del agente de encapsulación y el portador del dispositivo.

10 La unidad de almacenamiento en la cual el dispositivo está colocado puede comprender una capa de envase sellado que define un espacio interior, que también se denomina espacio libre. El dispositivo puede estar ubicado simplemente dentro de la unidad de almacenamiento de modo que es libre de moverse en el espacio libre o, como se mencionó previamente, puede estar unido a una superficie interior de la capa de envase sellado que forma toda o una porción de la unidad de almacenamiento.

Para integrar además el dispositivo con la unidad de almacenamiento, en una realización la unidad de almacenamiento puede comprender una capa de envase sellado que define un espacio interior para almacenar material vegetal y el dispositivo puede formar al menos una porción de la capa de envase sellado.

15 En cualquiera de los diseños de unidad de almacenamiento precedentes, es deseable para la unidad tener medios para abrir y cerrar la unidad de almacenamiento.

#### Definiciones que se aplican solamente a esta sección

El término "película" se refiere a una película termoplástica preparada utilizando un proceso de extrusión de película, tal como un proceso de extrusión de película colada o película soplada. La película puede ser una monocapa, o una película multicapa o un laminado.

20 La expresión "películas permeables al vapor de agua" incluye películas, tales como películas que contienen polímero termoplástico, que permiten el flujo de agua a través de poros abiertos o interconectados. La expresión incluye películas que se vuelven porosas mediante la perforación o abertura, y películas que se vuelven porosas mediante la mezcla de polímero con relleno, formando una película de la mezcla, y estirando la película lo suficiente para formar pasajes líquidos a través de la película.

25 La expresión "material de espuma de células abiertas" se refiere a un material de capa preparado con la ayuda de un proceso de formación de espuma, en el cual las células en la espuma crean poros abiertos de una superficie de la capa a la superficie opuesta. La expresión no incluye espumas que básicamente bloquean el flujo de agua líquida, tal como material de espuma de células cerradas a menos que hayan sido abiertas o modificadas de otro modo para permitir la transmisión de agua y/o vapor de agua de una superficie de la espuma a otra superficie de la espuma.

30 El término "polímero" incluye, a modo no taxativo, homopolímeros, copolímeros, tales como por ejemplo, copolímeros de bloque, injerto, aleatorio y alternado, terpolímeros, etc., y mezclas y modificaciones de los mismos. Más aun, a menos que se limite específicamente lo contrario, el término "polímero" incluirá todas las configuraciones geométricas posibles del material. Estas configuraciones incluyen, a modo no taxativo, simetrías isotácticas, sindiotácticas y atácticas.

35 La expresión "permeable al vapor de agua" se refiere a un material presente en una o más capas, tales como una película, tela no tejida o espuma de células abiertas, que es porosa, y que es permeable al agua debido al flujo de agua en forma líquida o vapor a través de poros de la capa. Los poros en la película o espuma, o espacios entre las fibras o filamentos en una red no tejida son lo suficientemente grandes y suficientemente frecuentes para permitir una filtración y flujo de agua líquida y/o vaporosa a través de la capa. El término no incluye películas y otros materiales que bloquean la transferencia de agua o vapor de agua.

40 La expresión "compuesto de ciclodextrina" incluye cualquier compuesto que incluye la estructura de anillo de ciclodextrina, incluyendo derivados de ciclodextrinas que mantienen la estructura del anillo. La estructura de anillos puede ser la de un compuesto de  $\alpha$ -ciclodextrina (6 unidades de glucosa), un compuesto de  $\beta$ -ciclodextrina (7 unidades de glucosa), un compuesto de  $\gamma$ -ciclodextrina (8 unidades de glucosa), o una combinación que incluye compuestos que tienen una o más de estas estructuras de anillo.

#### Formas y aplicaciones del producto

45 Una realización de un dispositivo 10 para retardar la descomposición de la planta se muestra en las Figuras 1 y 1A de los dibujos. En cuanto a la Figura 1, el dispositivo 10 incluye una capa exterior 12, una capa interior permeable al vapor de agua 14, un agente de encapsulación 16, un material portador 18 y un ingrediente activo 20. Como se explicará en mayor detalle a continuación, en muchas realizaciones, será deseable que la capa exterior sea impermeable al vapor de agua. El ingrediente activo 20 está asociado con el material portador 18 y esta combinación está encapsulada dentro y recubierta por el agente de encapsulación 16 y la combinación del agente de encapsulación 16, el material portador 18 y el ingrediente activo 20 están posicionados entre y contenidos por la capa exterior 12 y la capa interior 14. Para contener estos materiales (16, 18 y 20), al menos una porción de la capa

exterior 12 y la capa interior 14 puede sellarse a otra tal como mediante un sello periférico 22. Además, opcionalmente, un medio de unión 24 tal como una capa de adhesivo u otro material ligador puede aplicarse a una superficie exterior del dispositivo 10 tal como la capa exterior 12 o la capa interior 14 de modo que el dispositivo puede adherirse a otra superficie tal como el interior de una unidad de almacenamiento 30 tal como se muestra en las Figuras 2 y 3.

Como se explica en mayor detalle a continuación, en una realización, el agente de encapsulación 16 es cera de poliolefina (también denominada petrolato), el material portador 18 es ciclodextrina y el ingrediente activo es 1-MCP que ha formado un complejo con la ciclodextrina.

En funcionamiento, el agente de encapsulación 16, que es hidrófobo en la naturaleza, rodea y recubre el portador 18 y activo 20 protegiéndolos así de exposición prematura a agua y/o vapor de agua. Sin embargo, mientras se manipula el dispositivo 10, el agua y/o vapor de agua puede penetrar a través de la capa interior permeable al vapor de agua 14 y ponerse en contacto con el portador/activo dentro del dispositivo 10. Ya que la ciclodextrina es hidrófila, la humedad se condensa en ella y a través de acción capilar, la humedad desplaza 1-MCP de la cavidad de ciclodextrina. Una descripción detallada del mecanismo y cinética de la liberación de 1-MCP de la ciclodextrina por contacto con humedad puede encontrarse en el artículo titulado "*Dissociation characteristic of the inclusion complex of cyclomaltohexaose (α-cyclodextrin) with 1-methylcyclopropane in response to stepwise rising relative humidity*", por Tze Leon Neoh, et al., Carbohydrate Research, 345 (2010), 2085-2089 que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad.

Mientras se manipula el envase de la planta, el dispositivo 10 dentro del envase se dobla y flexiona por su propio movimiento dentro del envase así como por el contacto del dispositivo 10 por el material vegetal dentro del envase, exponiendo así más del portador/activo encapsulado al agua/vapor de agua dentro del envase y liberando así más del ingrediente activo 20 en el espacio libre del envase.

En cuanto a las Figuras 2 y 3 se muestra una unidad o envase de almacenamiento 30 que en este caso es una bolsa de almacenamiento de alimentos de plástico tal como se utiliza comúnmente para almacenar y vender envases de tamaño individual de producto perecedero tal como frutas y vegetales en tiendas de comestibles. La unidad de almacenamiento 30 incluye una capa de envase sellado 32 que define un espacio interior 34 y alberga un material vegetal perecedero 36. El espacio aéreo que rodea el material vegetal 36 se denomina en la industria como el espacio libre que también se referencia por el elemento 34 y las dos palabras pueden utilizarse de manera intercambiable. Este es el espacio libre 34 que contiene los gases emitidos por el material vegetal 36 incluyendo etileno. El espacio libre 34 también contiene oxígeno y dióxido de carbono.

Tal como se muestra en las Figuras 2 y 3, el dispositivo 10 está ubicado en el espacio libre 34 de la unidad de almacenamiento 30. El dispositivo 10 puede estar ubicado simplemente dentro del espacio libre 34 junto con el material vegetal 36 o puede estar fijado a la superficie interior de la unidad de almacenamiento 30 por medio de un medio de unión 24 tal como, por ejemplo, una capa adhesiva opcional 24 ubicada en, por ejemplo, una superficie exterior del dispositivo 10 tal como la capa exterior 12 que se muestra en la Figura 1A. Alternativamente, el medio de unión 24 puede aplicarse a una superficie interior de la unidad de almacenamiento 30 y la capa exterior 12 del dispositivo 10 puede estar adherida al medio de unión 24. Más aun, si se desea, el dispositivo 10 puede estar unido a la unidad de almacenamiento 30 por cualquier otro medio de unión adecuado tal como mediante sellado por calor o presionándolo a la unidad de almacenamiento 30.

En cuanto a las Figuras 4 y 5, se muestra otra unidad de almacenamiento 40. En esta realización, toda o una porción de la capa de envase sellado 42 puede formarse del dispositivo 10. Tal como se muestra en las Figuras 4 y 5, un lado 43 de la unidad de almacenamiento 40 se forma del dispositivo 10 con la capa exterior 12 formando la superficie exterior de la unidad de almacenamiento 40.

Aunque las unidades de almacenamiento 30 y 40 que se muestran en las Figuras 2 a 5 están en la forma de pequeños envases individuales para el uso del consumidor final, debe apreciarse que la presente invención puede ampliarse o reducirse para adaptarse a cualquier unidad de almacenamiento adecuada. El material vegetal tal como fruta, vegetales y ornamentales tales como flores está sujeto a degradación desde el punto de cosecha inicial hasta el final del ciclo de uso por el usuario final. Como resultado, dichos artículos pueden ubicarse y transferirse a múltiples unidades de almacenamiento como parte de este ciclo. Por lo tanto, la presente invención pretende utilizarse en cualquiera de dichas unidades de almacenamiento.

Haciendo referencia a la Figura 6, pueden prepararse dispositivos individuales 10 en forma de rollos 50 con perforaciones u otro medio de separación 52 entre dispositivos individuales 10 de modo que se puedan separar entre sí y colocarse en unidades de almacenamiento individuales 30 (no se muestra). De manera alternativa, pueden omitirse las perforaciones u otro medio de separación 52 y puede utilizarse un mecanismo de corte (no se muestra) para cortar y separar los dispositivos individuales 10 del rollo 50 mediante el corte a través del sello periférico 22 entre dispositivos individuales 10.

En el área del consumidor, versiones más pequeñas de estos rollos 50 o pilas de dispositivos individuales, separados o plegados 10 pueden venderse en envases para el consumidor para su uso en conjunto con cartones de

almacenamiento de alimentos desechables y re-utilizables tales como bolsas plásticas sellables y recipientes plásticos con tapas sellables. En dichas aplicaciones, ya sea en forma de rollo o en pilas individuales, los dispositivos 10 pueden proporcionarse con el medio de unión antemencionado 24 ubicado en la superficie exterior de la capa exterior 12. Ver la Figura 7. Como resultado, puede ser deseable proteger el medio de unión 24, que en este ejemplo es un parche adhesivo 24, con una tira de liberación desplegable 25 tal como se muestra en la sección transversal en la Figura 7. Dichas tiras de liberación desplegable 25 son bien conocidas y comúnmente emplean un papel u otro sustrato, al menos un lado de los cuales típicamente se ha recubierto con un recubrimiento de liberación tal como una capa de silicona que está en contacto con el adhesivo 24. Además, para proteger la capa interior permeable al vapor de agua 14, la superficie exterior de la capa interior 14 puede protegerse mediante papel antiadherente 26 que puede pelarse de la superficie exterior de la capa interior 14 antes de su uso. Ver la Figura 7. El papel antiadherente 26 tendrá típicamente una capa de adhesivo 27 u otro medio de unión adecuado fijado al mismo.

En una realización adicional, los dispositivos individuales 10 pueden envolverse y sellarse en sacos individuales 60, tal como se muestra en la sección transversal en la Figura 8, casi como otros productos tales como, por ejemplo, toallitas de limpieza envueltas individualmente. Al hacerlo, los dispositivos 10 pueden mantenerse herméticos y protegidos de exposición prematura al agua y vapor de agua antes de su uso. En esta aplicación, si se utiliza un medio de unión tal como una capa adhesiva 24, puede protegerse una vez más por una tira de liberación 25 (no se muestra) o la superficie interior del saco puede actuar como la tira de liberación 25.

En otra realización (no se muestra), la presente invención puede aumentar para su uso en recipientes muy grandes donde volúmenes grandes de material vegetal se almacenan y transportan tales como en contenedores marítimos. En dichas aplicaciones, la pared del recipiente en sí puede servir como la capa exterior 12, la combinación de agente de encapsulación 16, material portador 18 y el ingrediente activo 20 puede aplicarse a la pared interior a granel tal como mediante cepillo o pulverización y luego se cubre con una capa interior 14 que puede estar unida de manera adherente o de otro modo o unida de manera desmontable a la pared del recipiente que sirve como la capa exterior 12. De manera alternativa, el agente de encapsulación 16, material portador 18 e ingrediente activo 20 pueden estar impregnados o recubiertos con otro sustrato tal como un material de espuma o una red no tejida fibrosa tal como una red no hilada o una red de fibra básica que puede a su vez estar asegurada entre la capa exterior 12 y la capa interior 14.

A continuación se llevará a cabo una explicación más detallada de los diversos componentes del dispositivo 10.

### 30 Capa exterior

La capa exterior 12 debería resistir la transmisión de agua y/o vapor de agua en la porción interior del dispositivo 10 entre la capa exterior 12 y la capa interior 14 donde el material portador 18 y el ingrediente activo 20 están ubicados. En aplicaciones donde se utilizan películas y bolsas plásticas, es deseable que la capa exterior 12 se prepare de polímeros que emplean propiedades deseables. Ejemplos de dichas propiedades incluyen que el material sea flexible, transparente para ver la condición de los contenidos del envase, resistente a haze, imprimible, sellable, resistente a perforaciones e impermeable al agua y vapor de agua y, opcionalmente, el pasaje de gases tales como oxígeno, dióxido de carbono y etileno.

Puede utilizarse cualquier número de polímeros que forman películas para formar la capa exterior 12. Ejemplos de polímeros que forman películas incluyen, a modo no taxativo, poliolefinas, polímeros de plastómero de poliolefina (POP), polietileno de densidad ultra-baja (ULDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de estireno-butadieno, etilenvinilacetato (EVA) y polietileno de densidad muy baja (VLDPE). Es deseable en algunas aplicaciones que la capa exterior 12 sea impermeable al agua y vapor de agua/humedad de modo que el activo 20 no se libere prematuramente. Esto es particularmente verdadero cuando la capa exterior 12 forma toda o una porción de la unidad de almacenamiento de alimento 30 tal como una bolsa o recipiente de almacenamiento de comida plástico. Sin embargo, si el dispositivo 10 se utilizará dentro de una unidad de almacenamiento 30, puede ser deseable que la capa exterior 12 sea permeable al agua y vapor de agua/humedad. Una medición de si una película u otro material es permeable o impermeable al vapor de agua es midiendo su tasa de transmisión de vapor de agua o WVTR. Este valor puede determinarse de acuerdo con el método de prueba ASTM F1249-06 (Reaprobada el 2011) (a 38°C y 100 por ciento de humedad relativa) que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad. Cuando se desea que esta capa 12 sea impermeable al vapor de agua, la capa 12 debe tener una WVTR menor que  $3.0 \text{ g} \times \text{mil}/100 \text{ pulg.}^2 \times \text{día}$  ( $1.18 \text{ g} \times \text{mm}/\text{m}^2 \times \text{día}$ ) y de manera deseable una WVTR de entre aproximadamente  $0.5 \text{ g} \times \text{mil}/100 \text{ pulg.}^2 \times \text{día}$  ( $0.20 \text{ g} \times \text{mm}/\text{m}^2 \times \text{día}$ ) y aproximadamente  $2.0 \text{ g} \times \text{mil}/100 \text{ pulg.}^2 \times \text{día}$  ( $0.79 \text{ g} \times \text{mm}/\text{m}^2 \times \text{día}$ ). Cabe señalar que multiplicar las unidades de  $\text{g} \times \text{mil}/100 \text{ pulg.}^2 \times \text{día}$  por  $3.937008 \times 10^{-1}$  convertirá las unidades a  $\text{g} \times \text{mm}/\text{m}^2 \times \text{día}$ .

La película utilizada para formar la capa exterior 12 puede ser una película de una única capa o puede ser una película de multicapas o un laminado de una o más capas. Además, si se desean pueden adherirse o unirse de otro modo capas adicionales a la película, incluyendo, a modo no taxativo, redes no tejidas fibrosas y otros materiales. Si se desea que la capa exterior 12 sea permeable por debajo con respecto a la capa interior 14.

Una cantidad de polímeros adecuados están disponibles de la Dow Chemical Company de Midland, Michigan incluyendo, a modo no taxativo, plastómeros de poliolefina Dow® AFFINITY™ tales como Dow® AFFINITY™ PF 1140G POP y películas de polietileno de densidad ultra-baja tales como Dow® ATANE™ ULDPE.

#### Capa interior

- 5 La capa interior puede prepararse de una amplia variedad de polímeros que forman películas siempre que la capa resultante sea permeable al agua y/o vapor de agua. Dichas películas respirables son bien conocidas en la técnica. Ejemplos de polímeros adecuados incluyen, a modo no taxativo, poliolefinas, polímeros de plastómero de poliolefina (POP), polietileno de densidad ultra-baja (ULDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de estireno-butadieno, etilvinilacetato (EVA) y polietileno de densidad muy baja (VLDPE). Películas rellenas y estiradas también son películas adecuadas para la capa interior 14. Dichas películas son ampliamente conocidas en la técnica. Las mismas se preparan típicamente mediante la mezcla de cierta cantidad de un relleno, tal como carbonato de calcio, en el polímero de la película, formando el polímero relleno en una película y luego estirando la película para hacerla respirable y capaz de pasar agua y vapor de agua. Además, las películas abiertas también son adecuadas para la capa interior 14 y dichas películas también son ampliamente conocidas en la técnica.

Una cantidad de polímeros de película adecuados están disponibles de la Dow Chemical Company de Midland, Michigan incluyendo, a modo no taxativo, plastómeros de poliolefina Dow® AFFINITY™ tales como Dow® AFFINITY™ PF 1140G POP y películas de polietileno de densidad ultra-baja tales como Dow® ATANE™ ULDPE.

- 20 Además de las películas, los materiales de espuma (tales como espumas de células abiertas) también pueden utilizarse como redes no tejidas fibrosas (tales como redes no hiladas, redes formadas por fundido-soplados, redes de fibra básica y combinaciones de las precedentes), así como laminados de cualquiera o todas las películas antemencionadas, espumas y redes no tejidas fibrosas.

- 25 Las películas utilizadas para formar la capa interior 14 deben tener una tasa de vapor de agua mayor que 3.0 g x mil/100 pulg.<sup>2</sup> x día (1.18 g x mm/m<sup>2</sup> x día) y de manera deseable entre aproximadamente 3.5 g x mil/100 pulg.<sup>2</sup> x día (1.38 g x mm/m<sup>2</sup> x día) y aproximadamente 6.0 g x mil/100 pulg.<sup>2</sup> x día (2.36 g x mm/m<sup>2</sup> x día) de acuerdo con la prueba ASTM antemencionada F1249-06 (Reaprobada en 2011) (a 38°C y 100 por ciento de humedad relativa).

#### Agente de encapsulación

- 30 El propósito del agente de encapsulación 16 es proteger la combinación del material portador 18 y el ingrediente activo 20 de la exposición prematura al agua y/o vapor de agua y el reemplazo del ingrediente activo 20 formando un complejo con el material portador 18 por el agua y/o vapor de agua y laminar la capa exterior 12 y la capa interior 14 juntas. El tiempo entre la complejación original del activo 20 con el portador 18 y el uso real de la combinación con el espacio libre 34 de la unidad de almacenamiento 30 puede ser bastante largo. Si esta combinación no se protege de manera adecuada, puede interactuar de manera prematura con la humedad presente en el ambiente y comenzar a perder su efectividad antes de dicho tiempo mientras la combinación de portador/activo se ha cargado en el espacio libre 34 de una unidad de almacenamiento 30 donde pretende trabajar.

- 40 Aunque es deseable que el agua contenida dentro de la unidad de almacenamiento 30 opere para liberar el activo 20 en el espacio libre 34 de la unidad de almacenamiento 30 para retardar la maduración y/o descomposición del material vegetal 36 contenido en la unidad de almacenamiento 30, este proceso de reemplazo no debería ocurrir de manera prematura, es decir, antes que los contenidos precedentes 36 y el dispositivo 10 estén contenidos en el espacio libre 34 de la misma unidad de almacenamiento 30.

- 45 Para proteger de manera adecuada el ingrediente activo 20, es deseable que el agente de encapsulación 16 tenga una cantidad de propiedades incluyendo, a modo no taxativo, que sea no acuoso, que tenga una baja cristalinidad y que sea amorfo. El agente de encapsulación 16 debe ser no acuoso debido a la naturaleza reactiva del ingrediente activo 20 con agua y vapor de agua. Al ser amorfo y tener una baja cristalinidad, el agente de encapsulación 16 está suficientemente cerrado para proteger el activo de agua y humedad pero también lo suficientemente abierto y poroso de modo que la estructura del agente de encapsulación 16 permitirá acceso al ingrediente activo, especialmente cuando el dispositivo 10 se manipula y transporta así como cuando el dispositivo 10 se manipula mediante el contacto con el material vegetal 36 contenido en el espacio libre 34. Los agente de encapsulación adecuados son semi-sólidos de manera deseable a temperatura ambiente y deberían tener un punto de fusión menor que aproximadamente 80°C y de manera más deseada menor que aproximadamente 50°C. Más típicamente, el punto de fusión del agente de encapsulación 16 estará en el rango entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 80°C.

- 55 También es deseable que el agente de encapsulación 16 tenga una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de entre aproximadamente menos 200°C y aproximadamente 20°C y de manera más deseable entre aproximadamente menos 30°C y aproximadamente 20°C.

Agentes de encapsulación adecuados pueden incluir, por ejemplo, ceras que incluyen ceras animales, ceras vegetales, ceras minerales y ceras sintéticas. Ceras ejemplares incluyen, a modo no taxativo, cera del árbol de la

baya y cera de abeja. Otros materiales adecuados incluyen petrolato, estearil dimeticona, estearil trimeticona, polietileno, copolímeros de etileno-alfa olefina, homopolímeros de etileno, olefinas C18-C45 y poli alfa olefinas. Homopolímeros de etileno comercialmente disponibles incluyen copolímeros Petrolite™ EP de Baker Hughes Inc. of Sugar Land Texas y poli alfa olefinas tales como polímeros Vybar™ también de Baker Hughes Inc.

#### 5 Material portador

El material portador 18 debe ser hidrófobo e insoluble en agua y, si es necesario, capaz de formar un complejo con el ingrediente activo. Para que ocurra la complejación, un portador (o huésped) se utiliza para estabilizar un activo (o anfitrión) inestable o volátil inherente formando un complejo de inclusión "portador/activo" (o complejo anfitrión-huésped). El complejo de inclusión permite al activo permanecer estable a condiciones ambiente hasta que se proporcione un estímulo específico que disparará la liberación del activo del portador. En una instancia específica, el estímulo que permite que se libere el activo del complejo es vapor de agua. En una realización de la presente invención, el huésped puede ser ciclodextrina y el anfitrión es el 1-MCP.

Una medición de si un material es hidrófobo es su ángulo de contacto que debería ser al menos 90°. Un instrumento adecuado para medir los ángulos de contacto es un Rame-Hart número de modelo 200 Contact Angle Goniometer equipado con un lente Leica APO y una cámara Sony 3CCD exwave HAD que está disponible por Rame-Hart Instrument Company de Mountain Lakes, Nueva Jersey. El ángulo de contacto puede medirse mediante la producción de una gota de líquido en un sólido. El ángulo formado entre la interfaz sólido/líquido y la interfaz líquido/vapor se denomina el ángulo de contacto. El método más común para la medición implica observar el perfil de la gota y medir el ángulo en dos dimensiones formado entre el sólido y el perfil de la gota con el vértice en la línea de tres fases. También es deseable para el portador ser insoluble en agua. A efectos de la presente invención, la insolubilidad en agua debería ser menor que o igual a 0.2 gramos por 100 mililitros de agua a 20°C.

Un material portador particularmente adecuado 18 es una ciclodextrina (también denominada en la presente "CD") que se ha encontrado que forma complejos muy bien con los ingredientes activos 20 incluyendo 1-MCP. Los compuestos de ciclodextrina adecuados incluyen compuestos derivados de ciclodextrinas que contienen de seis a doce unidades de glucosa, incluyendo a modo no taxativo alfa- ciclodextrinas (6 unidades de glucosa arregladas en un anillo), beta-ciclodextrinas (7 unidades de glucosa arregladas en un anillo), y gamma-ciclodextrinas (8 unidades de glucosa arregladas en un anillo). Sin embargo, se ha encontrado que la alfa ciclodextrina es el material portador preferido con respecto al agente de encapsulación de petrolato debido al efecto de exclusión de tamaño que impide que las unidades beta y mayores que contienen glucosa acepten fácilmente el petrolato y permitiendo que el agente de encapsulación migre dentro de la ciclodextrina. El acoplamiento y configuración de las unidades de glucosa provocan que las ciclodextrinas tengan una estructura molecular cónica con un interior hueco alineado mediante átomos de hidrógeno y átomos de oxígeno con puente glucosídicos.

El compuesto de ciclodextrina debería ser capaz de formar complejos con el ingrediente activo 20 y ser recubierto con el agente de encapsulación 16 para prevenir la exposición prematura al agua y/o vapor de agua que podría liberar prematuramente el ingrediente activo 20 del material portador 18. Los compuestos de ciclodextrina adecuados incluyen metacriloil-R-ciclodextrinas, donde R es un grupo alquilo que tiene 2-20 átomos de carbono, de manera deseable 4 a 10 átomos de carbono; acriloil-R-ciclodextrinas, donde R es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, de manera deseable 4 a 10 átomos de carbono; ciclodextrinas succiniladas de alquenilo, donde el grupo alquenilo tiene 2 a 20 átomos de carbono, de manera deseable 4 a 10 átomos de carbono; y similares. El compuesto de ciclodextrina puede tener un grado de sustitución en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 7. Compuestos de ciclodextrina particularmente adecuados incluyen metacriloil-beta-ciclodextrinas, que es un derivado de ciclodextrina que tiene un resto metacrililo unido que es polimerizable. La polimerización de la metacriloil-beta-ciclodextrina puede lograrse a través de un mecanismo de propagación radical y utilizando técnicas de iniciación químicas o de radiación. Un compuesto de ciclodextrina preferido actualmente es 2-hidroxi-3-metilacrililoiloxi-propil-beta ciclodextrina.

#### Ingrediente activo

El propósito del ingrediente activo es ayudar a retardar la descomposición de las plantas y, en particular, la descomposición de plantas asociada con la exposición del material vegetal a gas etileno. Más típicamente durante el transporte y almacenamiento del material vegetal, la fuente del gas etileno es el material vegetal en sí. Se han identificado muchos compuestos químicos como útiles en el retardo de la descomposición del material vegetal. Existen varios modos diferentes en los que trabajan estos químicos. Algunos compuestos químicos se denominan "inhibidores de etileno" mientras otros se denominan "depuradores de etileno". Para una explicación más detallada de cómo funcionan los inhibidores de etileno ver Schotsmans, W. C.; Prange, R. K.; Binder, B. M.. In Horticultural Reviews; Janick, J., Ed.; John Wiley and Sons: New Jersey, 2009; Vol. 35, páginas 263-313 que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad y el previamente mencionado en el artículo de Tze et al. También ver "Ethylene: The Ripening Hormone" por Sylvia Blankenship publicado por the Washing State University Tree Fruit Research and Extension Center, 12 de noviembre de 2012 (<http://postharvest.tfrec.wsu.edu/pages/PC2000F>) que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad.

Los ejemplos de dichos inhibidores incluyen, a modo no taxativo, dióxido de carbono, tiosulfato de plata, ciclopropeno, cicloocteno, ciclooctadieno y 1-metil ciclopropeno. En una de las realizaciones de la presente invención el ingrediente activo 20 es 1-MCP. Cuando el agua y/o vapor de agua contenidos en el espacio libre 34 de la unidad de almacenamiento 30 se pone en contacto con el material portador 18, el agua/vapor de agua reemplaza el ingrediente activo complejo 20, que en esta realización es 1-MCP, del material portador 18 (que en este caso es ciclodextrina) y el 1-MCP se libera en el espacio libre 34 de la unidad de almacenamiento 30. El 1-MCP se pone en contacto con el material de la planta 36 y se une con los receptores de etileno en plantas en el material de la planta. Ver, por ejemplo, Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2006/0154822 a Toivonen et al. que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad y el artículo antemencionado por Tze et al.

## 10 SECCIÓN EXPERIMENTAL

### Método de prueba analítico

Las muestras se colocaron en un frasco de suero de 250 mL limpia con septos de silicona con cara de TEFLON® a tiempo cero ( $t_0$ ). El frasco de suero se mantuvo a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante el intervalo de prueba indicado. En el intervalo de muestreo indicado, el espacio libre del frasco de suero se evaluó eliminando 1 mL de gas del frasco de muestra. La concentración del espacio libre de 1-buteno que rodea la película de prueba se cuantificó utilizando cromatografía gaseosa de la muestra de gas de 1mL.

Una cromatografía gaseosa (HP 5890, obtenida de la Compañía Hewlett Packard de Palo Alto, CA) operó con un detector de ionización de llama (FID), una válvula de muestreo caliente de seis puertos con 250  $\mu$ L de bucle de muestreo y se utilizó un software de recopilación de datos (HP ChemStation A06.03-509) para medir la concentración del espacio libre de 1-buteno. La concentración de espacio libre estática se determinó en muestras de prueba utilizando una curva de calibración de 1-buteno de cinco puntos medida en  $\mu$ L de 1-buteno por volumen de frasco de 250 mL y presentada como  $\mu$ L/L o partes por millón (vol/vol). El muestreo de los frascos de suero se logró directamente a través de una válvula de muestreo de gas manual de seis puertos de Valco Instrument (Valco #DC6WE, obtenida de Valco Instruments Company, Inc. of Houston, TX) con 250  $\mu$ L de interfaz de bucle de muestreo directamente en la columna RTx-5 de GC, 30 m x 0.25 mm I.D., película de 0.25 (obtenida de Restek, Inc., de Bellefonte, Pa.). Las condiciones de operación de GC se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación de HP 5890GC

#### Temperatura de las zonas:

	Punto de ajuste
Válvula de seis puertos	120°C
Detector (FID)	150°C
Zona de horno:	30°C
Tiempo de equilibrio:	0.0 min.

#### Programa de horno:

	Punto de ajuste
Temp. isotérmica:	150°C
Tiempo inicial (min):	1.20
Tiempo de ejecución (min):	1.20

El estándar de trabajo de 1-buteno se preparó mediante la dilución de 10 mL de gas de 1-buteno 99.0% puro (Scotty Gas #BUTENEO1, obtenido de the Sigma Aldrich Corporation de St. Louis, MO) en una bolsa de muestreo de gas TEDLAR® que contiene 1 litro de aire. La concentración estándar de trabajo de 1-buteno fue 10,226  $\mu$ L/L (PPM).

Los estándares de calibración se prepararon en cinco niveles de concentración inyectando a través de una jeringa ajustada de gas de 250  $\mu$ L (Hamilton Gastight® #1725) 50, 100, 200, 300 y 400  $\mu$ L del estándar de trabajo en frascos de suero de 250 mL equipados con septos de silicona con cara de Teflon®. El software ChemStation se utilizó para calcular un factor de respuesta de 1-buteno utilizando una ecuación de regresión lineal. El coeficiente de correlación de curva estándar de 1-buteno fue 0.999.

#### Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

Se formó un complejo de inclusión de 1-buteno y  $\alpha$ -ciclodextrina utilizando la técnica descrita por Neoh, T. L. et al., *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026 para formar 1-MCP/c/1-MCP, excepto que se burbujeó 1-buteno (99.0% puro, obtenido de Scott Specialty Gases de Plumsteadville, Pa.) a través de una solución de  $\alpha$ -ciclodextrina saturada en lugar de 1-MCP. Se formó un precipitado que se recogió mediante filtración a través de un filtro equipado de 10 micrones y se secó a temperatura ambiente a 0.1 mm Hg durante aproximadamente 24 horas. El precipitado se denominó "1-buteno/c/a-CD."

El 1-buteno/c/a-CD se analizó mediante la adición de 100 mg del precipitado recogido y secado a un frasco de vidrio de 250 mL equipado con una tapa de septo, procurando asegurarse que no haya polvo adherido a las paredes del frasco. Después de aproximadamente 1 hora, se muestreó 1 mL de espacio libre por GC utilizando la técnica GC descrita anteriormente. No se detectó una concentración mensurable de 1-buteno. Luego se inyectaron 3 mL en el frasco a través del septo, y el frasco se colocó en un agitador mecánico y se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 1 hora. Luego 250  $\mu$ L del gas del espacio libre se retiró y agregó a un frasco de 250 mL vacío equipado con una tapa de septo, en donde el interior de frasco se purgó con gas nitrógeno.

La concentración de espacio libre de 1-buteno se cuantificó en el segundo frasco utilizando cromatografía gaseosa eliminando 250  $\mu$ L de gas del frasco de 250 mL utilizando el método de GC descrito anteriormente, además en donde el detector FID se calibró previamente, utilizando los estándares de calibración de 1-buteno descritos anteriormente, con una curva de calibración de 1-buteno de 6 puntos. Al emplear este método, se encontró que el rendimiento de 1-buteno/c/a-CD complejo era 94.5%.

### Ejemplo 2 (inventivo)

Se aplicó una composición de ciclodextrina a una red flexible que se mueve continuamente utilizando una metodología de impresión flexográfica. Se formó una composición de petrolato mediante la inmersión de un recipiente que tiene un peso conocido de petrolato (Vaseline<sup>®</sup>, punto de fusión 38°-56°C, obtenido de Sigma Aldrich Corporation de St. Louis, MO) en un baño de agua a 70°C hasta que se licua, y se dispersa mecánicamente 4 %p. de 1-buteno/c/a-CD en el petrolato licuado utilizando un mezclado de bajo corte. La mezcla se denominó Composición 1.

La impresión flexográfica se llevó a cabo utilizando una máquina de imprimir rotativa de arrow web (impresión flexográfica 340 mm de ancho obtenida de Gallus Inc. of Philadelphia, PA). Se adherieron placas flexibles hechas de fotopolímero manipulado y que tienen un patrón en relieve de diamante discontinuo elevado que cubre 40% del área de superficie de la placa al cilindro de placas. El sustrato de película utilizado para imprimir fue una película de alta barrera (Exxon Mobil<sup>®</sup>BICOR<sup>®</sup> 210 ASB-X, polipropileno orientado recubierto con acrílico y PVdC, 33 cm de ancho, obtenido de la Exxon Mobil<sup>®</sup> Corporation de Irving, TX). La cubeta de fuente se cargó con la Composición 1. Se sopló aire caliente sobre el rodillo de fuente para mantener licuada la Composición 1. La Composición 1 licuada se aplicó a la placa de fotopolímero utilizando un rodillo de anilox de 300 líneas por pulgada (118 líneas/cm, 8.35bcm). La máquina de imprimir se ejecutó a 100 a 150 pies/min (30.5 a 45.7 m/min). La Composición 1 impresa se "endureció" entonces utilizando un rodillo enfriador equipado con granulados de hielo seco. Luego la superficie de red entera se recubrió en línea con un adhesivo de laminación UV (RAAL00160/1060DHV UV/EB Curable Adhesive, obtenido de ACTEGA WIT, Inc. de Lincolnton, NC) recubierto a través de impresión flexográfica, utilizando un rodillo de anilox de 500 líneas/pulgadas (197 líneas/cm, 5.02bcm) antes de unir un segundo sustrato al adhesivo. El segundo sustrato era de 1 mil (25.4  $\mu$ m) de grosor, red de polietileno de baja densidad (LDPE) (MI = 1.8 g/10 min, densidad 0.921 g/ml, punto de ablandamiento Vicat 100°C) que se aplicó en una ranura, y se realizó un curado por radiación del adhesivo utilizando lámparas UV montadas inmediatamente después del punto de sujeción para prevenir la separación o cavidades de aire en la película laminada. El curado se logró con una lámpara de 300 vatios/pulgada. El Laminado Tratado 1 completo, un laminado tratado que contiene la Composición 1 impresa en un patrón de diamante, se eliminó.

De este modo, la Composición 1 se dispuso entre las dos capas de sustrato del Laminado Tratado 1, en donde el contacto sustrato-adhesivo-sustrato directo en las áreas intersticiales proporcionadas por el patrón de diamante aisló de manera efectiva la Composición 1 en "islas". Las islas aisladas de la composición de ciclodextrina proporcionan facilidad para su eliminación, almacenamiento y uso. Además, cuando se colocó en un recipiente que tiene un artículo de producto también contenido en el mismo, la Composición 1 no estará en contacto con el producto directamente. Ningún petrolato puede estar en contacto con el alimento envasado y ninguna migración de petrolato es posible.

### Ejemplo 3 (inventivo)

Se cortaron tres muestras rectangulares de 10 cm x 30.5 cm del Laminado Tratado 1. Cada muestra se enrolló hacia arriba holgadamente y se colocó en un frasco de 250 mL limpio separado para su evaluación de acuerdo el Método de Prueba Analítico anterior. Cada frasco se inyectó con 50  $\mu$ L de agua desionizada a  $t_0$ . Se tomó cuidado de modo que el agua líquida no estuviera en contacto directo con la película. El espacio libre en el frasco se analizó para 1-buteno en cuatro periodos de tiempo: 2, 22, 44 y 72 horas después de la inyección de agua, utilizando la técnica de GC del Ejemplo 1. La concentración del espacio libre promedio de 1-buteno y desviación estándar para cada una de

las tres muestras están tabuladas en la Tabla 2. Los resultados muestran que las cantidades más grandes de 1-buteno se liberaron en el espacio libre del sustrato de película laminada con tiempo creciente.

Tabla 2. Cantidad de 1-buteno liberado como una función de tiempo.

	2 hr	22 hr	44 hr	72 hr
	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno	1-Buteno
Muestra	ppm	ppm	ppm	ppm
<b>A</b>	0.54	17.3	20.2	19.9
<b>B</b>	0.49	16.3	18.2	17.9
<b>C</b>	0.53	14.9	18.0	18.1
Promedio	0.52	16.2	18.8	18.6
Desviación estándar	0.03	1.2	1.2	1.1

**Ejemplo 4 (inventivo)**

5 La  $\alpha$ -ciclodextrina formó complejo con 1.0 a 2.25 por ciento en peso de 1-buteno en base al peso de 1-buteno y  $\alpha$ -ciclodextrina combinados. Una mezcla de 10 por ciento en peso de  $\alpha$ -ciclodextrina y 90 por ciento en peso de petrolato se mezcló en un vaso de precipitados. El vaso de precipitados se colocó entonces sobre una placa caliente a 50°C durante aproximadamente 30 minutos y se agitó hasta que el petrolato se fusionó. Se obtuvo una dispersión clara y homogénea. La dispersión se aplicó entonces a una película de polietileno a un añadido de aproximadamente 50 por ciento en peso, en base al peso de la película, a través de un rodillo Meyer (#20) para producir un recubrimiento fino. Finalmente una segunda película de polietileno se colocó sobre el recubrimiento de modo tal que el recubrimiento alfa-ciclodextrina/1-buteno/petrolato se interpuso entre las mismas y laminó las dos películas de polietileno.

15 Se prepararon dos muestras como se describió anteriormente y luego se evaluaron para determinar el nivel de liberación del 1-buteno del dispositivo. Muestras de dos pulgadas por ocho pulgadas (5.1 x 20.3 centímetros) del material se cortaron y colocaron en frascos de 250 mililitros (mL) separados, cada uno de los cuales se humidificó con 100 microlitros de agua y cada frasco se selló con un sello de septos de silicona. Los frascos se mantuvieron a una temperatura de 20°C en todo el ciclo de evaluación. Se realizaron muestreos del ambiente en cada frasco a horas cero y posteriormente a una, dos, cuatro y dieciséis horas. Las muestras se sometieron a cromatografía gaseosa para medir el nivel de 1-buteno liberado en el ambiente cerrado de los frascos. Las cantidades de 1-buteno medido en partes por millón (PPM) para las dos muestras (Muestra A y Muestra B) se establecen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Cantidad de 1-buteno liberado como una función de tiempo.

Muestra	Hora	1-Buteno (ppm)
A	0	0.22
A	1	54.76
A	2	110.63
A	4	179.73
A	16	415.80
B	0	0.44
B	1	35.26
B	2	67.89
B	4	114.60
B	16	307.26

Como se observa a partir de los datos, a pesar de estar encapsulado en petrolato, el vapor de humedad dentro del ambiente sellado fue capaz de acceder al 1-buteno complejo con la alfa-ciclodextrina y provocar que se libere el 1-buteno en el ambiente cerrado simulando así el espacio libre de un envase sellado como contendría el material de la planta tal como frutas y vegetales para retardar así la maduración y degradación del material vegetal almacenado.

- 5 Este método puede practicarse de manera fácil comercialmente en una línea de películas de envasado de alimentos donde un complejo  $\alpha$ -ciclodextrina/1-MCP se formula en petrolato y se aplica a través de un troquel mientras se interpone entre dos capas de película, una de las cuales es respirable. Las capas de película pueden tener diferentes espesores y tasas de transmisión de vapor de agua para permitir el acceso de humedad al complejo alfa-ciclodextrina/1-MCP que puede disparar por consiguiente la liberación de 1-MCP en el espacio libre de la unidad de almacenamiento que contiene frutas y vegetales frescos.
- 10

**REIVINDICACIONES**

1. Un laminado tratado que comprende un primer sustrato que tiene una composición de ciclodextrina dispuesta en al menos una porción de una superficie de este y un segundo sustrato dispuesto sobre la composición de ciclodextrina, donde la composición de ciclodextrina comprende
- 5 un complejo de inclusión de ciclodextrina que comprende un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico, donde el inhibidor olefínico es un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene de 3 a 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico, y
- un vehículo que comprende vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal,
- 10 donde el vehículo tiene un comienzo de la transición de fundición entre 23 °C y 40 °C, una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C y una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25 °C.
2. El laminado tratado de la reivindicación 1 donde el complejo de inclusión de ciclodextrina consiste en α-ciclodextrina y 1-metilciclopropano.
3. El laminado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 donde la composición está presente en un patrón discontinuo.
- 15 4. Un contenedor tratado que comprende una composición, donde la composición comprende un complejo de inclusión de ciclodextrina que comprende un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico, donde el inhibidor olefínico es un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene de 3 a 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico, y
- un vehículo que comprende vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal,
- 20 donde el vehículo tiene un comienzo de la transición de fundición entre 23 °C y 40 °C, una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C y una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25 °C.
5. El contenedor de la reivindicación 4 donde el contenedor está cerrado, parcialmente cerrado o abierto.
6. El contenedor de las reivindicaciones 4 o 5 que comprende además uno o más productos.
7. El contenedor de la reivindicación 6 donde la atmósfera cercana al producto comprende entre 1 ppb y 5 ppm del inhibidor olefínico.
- 25 8. Un método para producir un sustrato tratado, donde el método comprende calentar una composición a una temperatura entre 60 °C y 80 °C, donde la composición comprende
- un complejo de inclusión de ciclodextrina que comprende un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico, donde el inhibidor olefínico es un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene de 3 a
- 30 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico, y
- un vehículo que comprende vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal,
- donde el vehículo tiene un comienzo de la transición de fundición entre 23 °C y 40 °C, una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C y una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25 °C
- y
- 35 disponer la composición calentada en un primer sustrato utilizando una prensa de impresión flexográfica.
9. El método de la reivindicación 8 que comprende además enfriar el sustrato tratado, donde el enfriamiento se logra utilizando un cilindro enfriador en la prensa de impresión flexográfica.
10. El método de las reivindicaciones 8 o 9 donde la disposición comprende un patrón impreso discontinuo tal que el sustrato tratado comprenda un 50% o menos del área de superficie del sustrato disponible que tiene la composición dispuesta sobre ella.
- 40 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 que comprende además poner en contacto la composición con un segundo sustrato después de la disposición o enfriamiento.
12. El método de la reivindicación 11 donde se dispone un adhesivo entre el primer sustrato y el segundo sustrato.
13. El laminado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende además un adhesivo.
14. El contenedor de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 donde el contenedor comprende un laminado tratado.
- 45 15. El contenedor de las reivindicaciones 6 o 7, donde la atmósfera cercana al producto comprende una atmósfera modificada, una atmósfera modificada de equilibrio o una atmósfera controlada.

16. El uso de una composición para impresión flexográfica, donde la composición comprende:

un complejo de inclusión de ciclodextrina que comprende un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico, donde el inhibidor olefínico es un compuesto olefínico que contiene al menos un enlace doble olefínico, tiene de 3 a 20 átomos de carbono y puede ser alifático o cíclico, y

5 un vehículo que comprende vaselina o un material tipo vaselina cuya fuente es materia vegetal,

donde el vehículo tiene un comienzo de la transición de fundición entre 23 °C y 40 °C, una viscosidad cinemática de menos de 30 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C y una solubilidad en agua de menos de un 1% en peso a 25 °C.

17. El uso del laminado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 13 o el contenedor tratado de las reivindicaciones 4 a 7, 14 o 15 para inhibir la maduración de los productos.

18. El laminado tratado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 13 donde el segundo sustrato se solidifica después de entrar en contacto con la composición de ciclodextrina.

10

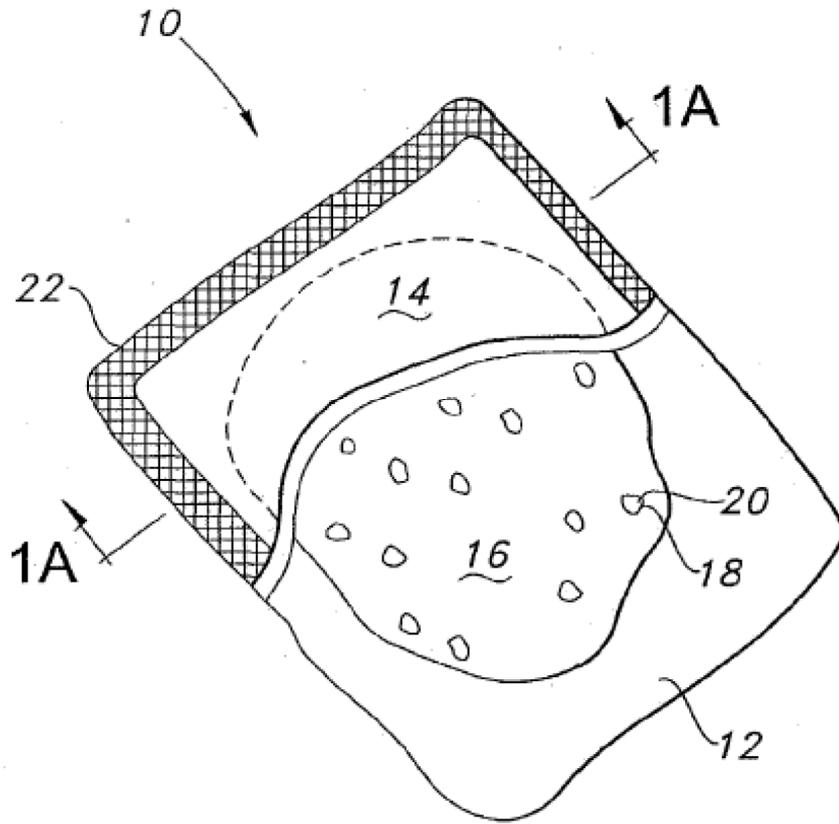


FIG. 1

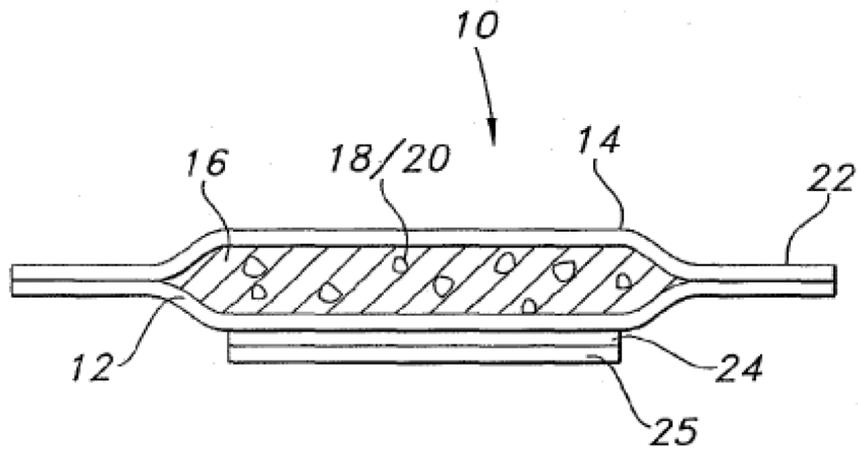


FIG. 1A

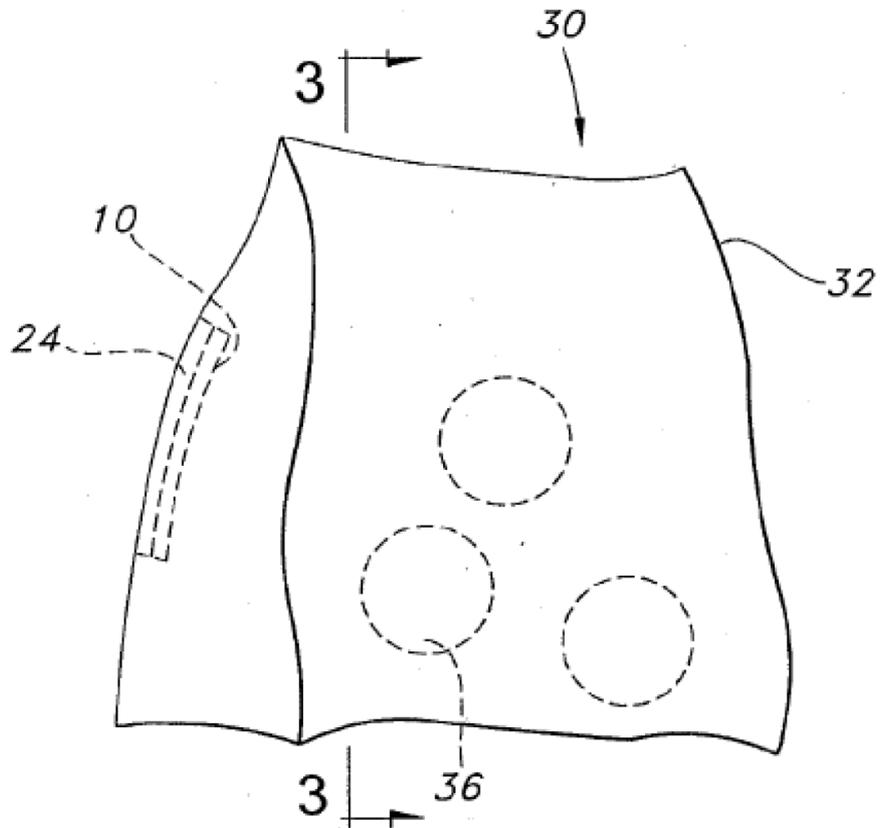


FIG. 2

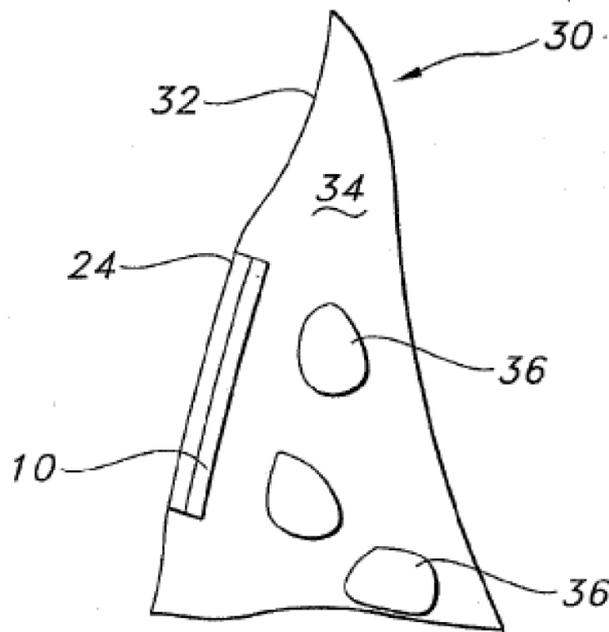


FIG. 3

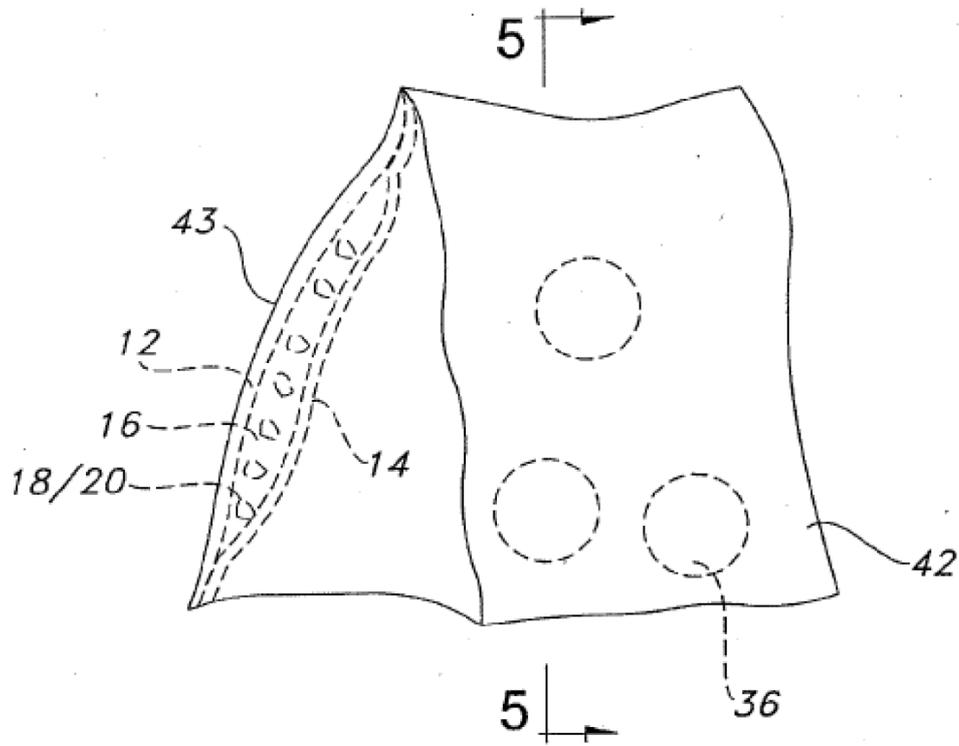


FIG. 4

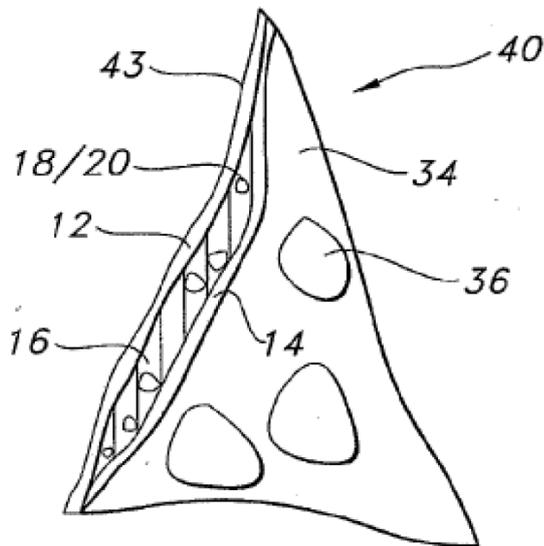


FIG. 5

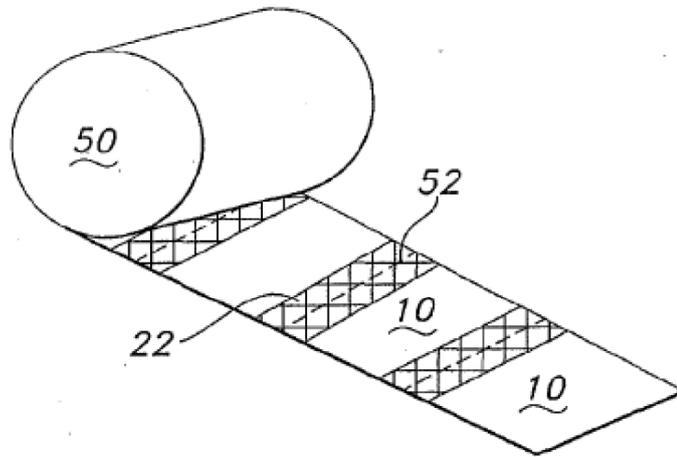


FIG. 6

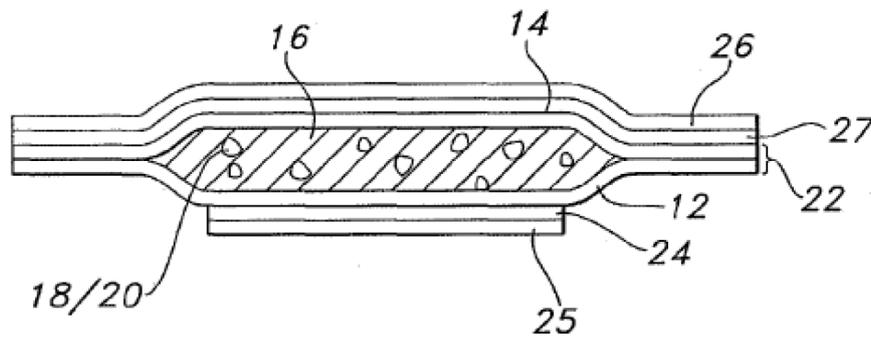


FIG. 7

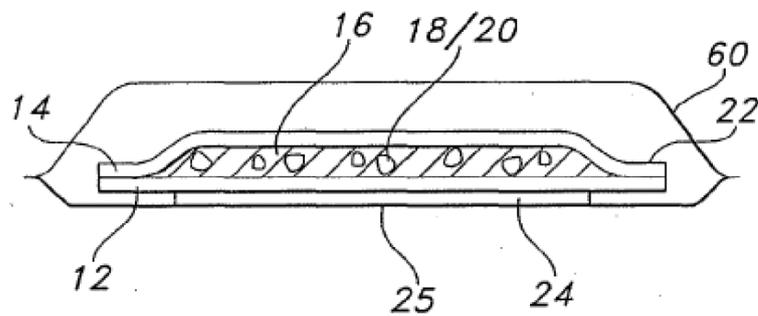


FIG. 8