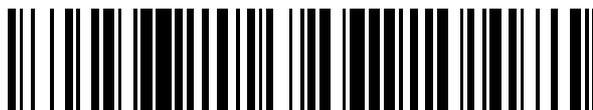


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 428**

51 Int. Cl.:

B01J 13/04 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2009 E 09154339 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2100661**

54 Título: **Composiciones complejas de ciclopropeno**

30 Prioridad:

13.03.2008 US 69324 P

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

30.05.2018

73 Titular/es:

**AGROFRESH INC. (100.0%)
510-530 Walnut Street, Suite 1350
Philadelphia, PA 19106, US**

72 Inventor/es:

**JACOBSON, RICHARD MARTIN y
RANLY, PHILIP JOHN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 670 428 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 complejas de ciclopropeno

5 Antecedentes:

A menudo es útil proporcionar un complejo de ciclopropeno (es decir, uno o más ciclopropenos encapsulados por uno o más agentes de encapsulación molecular). Los complejos de ciclopropeno a veces se preparan disolviendo el agente de encapsulación molecular en agua y luego introduciendo ciclopropeno en la solución líquida. Normalmente, el agua se elimina de la mezcla para que el complejo de ciclopropeno se pueda almacenar, transportar y manipular como un polvo. Por ejemplo, el documento US 6.953.540 divulga un método continuo para preparar ciclopropenos encapsulados. Además, los procedimientos para encapsular un ciclopropeno en un agente de encapsulación molecular se describen en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2005/0261131 y en Neoh, T.L. et al. 2007. Cinética de la encapsulación molecular de 1-metilciclopropeno en α -ciclodextrina. J. Agric. Food Chem., 55, pp.11020-11026.

Un inconveniente común de tales procesos previamente conocidos es que la operación de eliminación de agua libera parte del ciclopropeno del complejo de ciclopropeno. El ciclopropeno que se libera del complejo de ciclopropeno normalmente se pierde, ya sea a través de la difusión a la atmósfera, a través de la descomposición debido a la colisión con otras moléculas, a través de otros mecanismos, o mediante una combinación de los mismos. Se desea proporcionar composiciones que contengan complejo de ciclopropeno, que contengan bajo nivel de agua, y que tengan altos niveles de ciclopropeno.

Declaración de la invención

25

La presente invención, en sus diversos aspectos, es tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende

30 (a) uno o más complejo de ciclopropeno en el que uno o más agente de encapsulación molecular encapsula uno o más de ciclopropeno o una porción de uno o más de ciclopropeno, y

(b) 2-10% de agua en peso basado en el peso de dicha composición, en donde la relación molar de ciclopropeno en dicha composición a agente de encapsulación molecular en dicha composición es de 0.92:1 a 1.5:1.

35

En un otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para hacer una composición que comprende uno o más complejo de ciclopropeno en el que uno o más agente de encapsulación molecular encapsula uno o más de ciclopropeno o una porción de uno o más de ciclopropeno, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

40

(i) añadir agua, ciclopropeno, y agente de encapsulación molecular a un reactor continuo con tiempo de residencia de 15 minutos a 24 horas,

45 (ii) la eliminación de material de dicho reactor continuo, en el que dicho material comprende complejo de agua y ciclopropeno, y

(iii) eliminando posteriormente agua de dicho material para formar dicha composición, en donde, después de dicha etapa de eliminación de agua, la relación molar de ciclopropeno en dicha composición a agente de encapsulación molecular en dicha composición es de 0.92:1 a 1.5:1 y la cantidad de agua que queda en dicha composición es 2-10% en peso basado en el peso de dicha composición, y en el que el tiempo de residencia se calcula b y dividiendo el volumen de los contenidos del reactor por la tasa de adición de volumen.

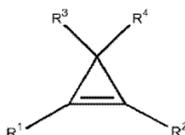
50

Descripción detallada:

55 Como se usa en el presente documento, cuando se dice que una relación es "X:1 o superior", se considera que esa relación es cualquier relación de Y:1 donde Y es mayor que o igual a X.

La práctica de la presente invención implica el uso de uno o más ciclopropenos. Como se usa en este documento, "un ciclopropeno" es cualquier compuesto con la fórmula

60



En el que cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en H y un grupo químico de la fórmula:

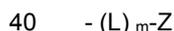


5 en el que n es un número entero de 0 a 12. Cada L es un radical bivalente. Los grupos L adecuados incluyen, por ejemplo, radicales que contienen uno o más átomos seleccionados entre H, B, C, N, O, P, S, Si o mezclas de los mismos. Los átomos dentro de un grupo L pueden estar conectados entre sí mediante enlaces simples, dobles
10 enlaces, triples enlaces o mezclas de los mismos. Cada grupo L puede ser lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos. En cualquier grupo R (es decir, cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4), el número total de heteroátomos (es decir, átomos que no son ni H ni C) es de 0 a 6. Independientemente, en cualquier grupo R el total número de átomos que no son de hidrógeno es 50 o menos. Cada Z es un radical monovalente. Cada Z se
15 selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, yodato, isocianato, isocianuro, isotiocianato, pentafluorotio, y un grupo químico G, en donde G es una de 3 a 14 miembros sistema de anillo.

Los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de los grupos adecuados. Los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser iguales entre sí, o cualquier número de ellos puede ser diferente de los demás. Entre los grupos que son adecuados para usar como uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están, por ejemplo, grupos alifáticos, grupos alifático-oxi,
20 grupos alquilfosfonato, grupos cicloalifáticos, grupos cicloalquilsulfonilo, grupos cicloalquilamino, grupos heterocíclicos, grupos arilo, grupos heteroarilo, halógenos, grupos sililo, otros grupos y mezclas y combinaciones de los mismos. Los grupos que son adecuados para usar como uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar sustituidos o no sustituidos. Independientemente, los grupos que son adecuados para usar como uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar conectados directamente al anillo de ciclopropeno o pueden estar conectados al anillo de ciclopropeno a través de un grupo intermedio tal como, por ejemplo, un grupo heteroátomo que contiene heteroátomos.
25

Entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados se encuentran, por ejemplo, grupos alifáticos. Algunos grupos alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo. Los grupos alifáticos adecuados pueden ser lineales, ramificados, cíclicos o una combinación de los mismos. Independientemente, los grupos alifáticos adecuados pueden estar sustituidos o no sustituidos.
30

Como se usa en este documento, se dice que un grupo químico de interés está "sustituido" si uno o más átomos de hidrógeno del grupo químico de interés se reemplaza por un sustituyente. Se contempla que tales grupos sustituidos puedan prepararse mediante cualquier método, que incluye, pero no se limita a, hacer la forma no sustituida del grupo químico de interés y luego realizar una sustitución. Los sustituyentes adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo,
35 alquenilo, acetilamino, alcoxilo, alcoxialcoxilo, alcoxycarbonilo, alcoximio, carboxilo, halo, haloalcoxilo, hidroxilo, alquilsulfonilo, alquiltio, dialquilsililo, dialquilamino y combinaciones de los mismos. Un sustituyente adecuado adicional, que, si está presente, puede estar presente solo o en combinación con otro sustituyente adecuado, es



En el que m es de 0 a 8, y donde L y Z se definen aquí anteriormente. Si hay más de un sustituyente presente en un solo grupo químico de interés, cada sustituyente puede reemplazar un átomo de hidrógeno diferente, o un sustituyente puede estar unido a otro sustituyente, que a su vez está unido al grupo químico de interés, o una combinación de los mismos.
45

Entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, grupos alifático-oxi sustituidos y no sustituidos, tales como, por ejemplo, alquenoxi, alcoxi, alquinoxio y alcoxycarbonilo.

50 También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, alquilfosfonato sustituido y no sustituido, alquilfosfato sustituido y no sustituido, alquilamino sustituido y no sustituido, alquilsulfonilo sustituido y no sustituido, alquilcarbonilo sustituido y no sustituido, y sustituidos y no sustituidos alquilaminosulfonilo, que incluye, por ejemplo, alquilfosfonato, dialquilfosfato, dialquiltiofosfato, dialquilamino, alquilcarbonilo y dialquilaminosulfonilo.

55 También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, grupos cicloalquilsulfonilo sustituidos y no sustituidos y grupos cicloalquilamino, tales como, por ejemplo, diciticloalquilaminosulfonilo y diciticloalquilamino.

También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, grupos heterocíclico sustituidos y no sustituidos (es decir, grupos cíclicos aromáticos o no aromáticos con al menos un heteroátomo en el anillo).

60 También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, grupos heterocíclico sustituidos y no sustituidos que están conectados al compuesto de ciclopropeno a través de un grupo oxi intermedio, un grupo amino, un grupo carbonilo o un grupo sulfonilo; ejemplos de tales grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son heterocíclicloxi, heterocíclicarbonilo, diheterocíclicilamino y diheterocíclicilaminosulfonilo.
65

También entre los grupos R¹, R², R³ y R⁴ adecuados están, por ejemplo, grupos arilo sustituidos y no sustituidos. Los sustituyentes adecuados son los descritos anteriormente en la presente memoria. En algunas realizaciones, se usa uno o más grupos arilo sustituidos en los que al menos un sustituyente es uno o más de alqueno, alquilo, alquino, acetilamino, alcoxicarboxi, alcoxi, alcoxycarbonilo, carbonilo, alquilcarbonilo, carboxi, arilamino, haloalcoxi, halo, hidroxilo, dialquilalquilo, dialquilamino, alquilsulfonilo, sulfonilalquilo, alquiltio, tioalquilo, arilaminosulfonilo y haloalquiltio.

También entre los grupos R¹, R², R³ y R⁴ adecuados están, por ejemplo, grupos heterocíclicos sustituidos y no sustituidos que están conectados al compuesto de ciclopropeno a través de un grupo oxo intermedio, grupo amino, grupo carbonilo, grupo sulfonilo, grupo tioalquilo, o grupo aminosulfonilo; ejemplos de dichos grupos R¹, R², R³ y R⁴ son diheteroarilamino, heteroariltioalquilo y diheteroarilaminosulfonilo.

También entre los grupos R¹, R², R³ y R⁴ adecuados están, por ejemplo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, yodato, isocianato, isocianuro, isotiocianato, pentafluorotio; acetoxi, carboetoxi, cianato, nitrato, nitrito, perclorato, alenyl; butilmercapto, dietilfosfonato, dimetilfenilsililo, isoquinolilo, mercapto, naftilo, fenoxi, fenilo, piperidino, piridilo, quinolilo, trietilsililo, trimetilsililo; y análogos sustituidos de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el grupo químico G es un sistema de anillo de 3 a 14 miembros. Los sistemas de anillos adecuados como grupo químico G pueden estar sustituidos o no sustituidos; pueden ser aromáticos (incluidos, por ejemplo, fenilo y naftilo) o alifáticos (incluidos alifáticos insaturados, alifáticos parcialmente saturados o alifáticos saturados); y pueden ser carbocíclicos o heterocíclicos. Entre los grupos G heterocíclicos, algunos heteroátomos adecuados son, por ejemplo, nitrógeno, azufre, oxígeno y combinaciones de los mismos. Los sistemas de anillos adecuados como grupo químico G pueden ser monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, policíclicos, espiro o fusionados; entre los sistemas de anillos G del grupo químico adecuado que son bicíclicos, tricíclicos o fusionados, los diversos anillos en un solo grupo químico G pueden ser del mismo tipo o pueden ser de dos o más tipos (por ejemplo, un anillo aromático puede estar fusionado con un anillo alifático).

En algunas realizaciones, G es un sistema de anillo que contiene un anillo de 3 miembros saturado o insaturado, tal como, por ejemplo, un anillo de ciclopropano, ciclopropeno, epóxido o aziridina sustituido o no sustituido.

En algunas realizaciones, G es un sistema de anillo que contiene un anillo heterocíclico de 4 miembros; en algunas de tales realizaciones, el anillo heterocíclico contiene exactamente un heteroátomo. Independientemente, en algunas realizaciones, G es un sistema de anillo que contiene un anillo heterocíclico con 5 o más miembros; en algunas de tales realizaciones, el anillo heterocíclico contiene de 1 a 4 heteroátomos. Independientemente, en algunas realizaciones, el anillo en G no está sustituido; en otras realizaciones, el sistema de anillo contiene de 1 a 5 sustituyentes; en algunas de las realizaciones en las que G contiene sustituyentes, cada sustituyente se elige independientemente entre los sustituyentes descritos anteriormente en la presente memoria. También son adecuadas realizaciones en las que G es un sistema de anillo carbocíclico.

En algunas realizaciones, cada G es independientemente un fenilo, piridilo, ciclohexilo, ciclopentilo, cicloheptilo, pirolo, furilo, tiofenilo, triazolilo, pirazolilo, 1,3-dioxolano o morfolino sustituidos o no sustituidos. Entre estas realizaciones, se incluyen aquellas realizaciones, por ejemplo, en las que G es fenilo, ciclopentilo, cicloheptilo o ciclohexilo no sustituido o sustituido. En algunas de estas realizaciones, G es ciclopentilo, cicloheptilo, ciclohexilo, fenilo o fenilo sustituido. Entre las realizaciones en las que G es fenilo sustituido se encuentran realizaciones, por ejemplo, en las que hay 1, 2 o 3 sustituyentes. Independientemente, también entre las realizaciones en las que G es fenilo sustituido se encuentran realizaciones, por ejemplo, en las que los sustituyentes se seleccionan independientemente de metilo, metoxi y halo.

También se contemplan realizaciones en las que R³ y R⁴ se combinan en un solo grupo, que está unido al átomo de carbono número 3 del anillo de ciclopropeno mediante un doble enlace. Algunos de tales compuestos se describen en la Publicación de Patente de Estados Unidos 2005/0288189.

En algunas realizaciones, se usan uno o más ciclopropenos en los que uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno. En algunas realizaciones, R¹ o R² o ambos R¹ y R² son hidrógeno. Independientemente, en algunas realizaciones, R³ o R⁴ o ambos R³ y R⁴ son hidrógeno. En algunas realizaciones, R², R³ y R⁴ son hidrógeno.

En algunas realizaciones, uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ es una estructura que no tiene doble enlace. Independientemente, en algunas realizaciones, uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ es una estructura que no tiene triple enlace. Independientemente, en algunas realizaciones, uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ es una estructura que no tiene un sustituyente de átomo de halógeno. Independientemente, en algunas realizaciones, uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ es una estructura que no tiene ningún sustituyente que sea iónico.

En algunas realizaciones, uno o más de R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₁₀). En algunas realizaciones, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₈). En algunas realizaciones, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄). En algunas realizaciones, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno o metilo. En algunas realizaciones, R¹ es alquilo (C₁-C₄) y cada uno de R², R³ y R⁴ es hidrógeno. En algunas realizaciones, R¹ es metilo y

cada uno de R², R³ y R⁴ es hidrógeno, y el ciclopropeno se conoce en este documento como 1-metilciclopropeno ("1-MCP").

5 En algunas realizaciones, se usa un ciclopropeno que tiene un punto de ebullición a una presión atmosférica de 50°C o inferior; o 25 ° C o menos; o 15 ° C o menos. Independientemente, en algunas realizaciones, se usa un ciclopropeno que tiene un punto de ebullición a una presión de la atmósfera de -100°C o mayor; -50 ° C o más; o -25 ° C o más; o 0 ° C o más.

10 La práctica de la presente invención implica el uso de uno o más agentes de encapsulación molecular. Los agentes encapsulantes moleculares adecuados incluyen, por ejemplo, agentes encapsulantes moleculares orgánicos e inorgánicos. Los agentes de encapsulación molecular orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, ciclodextrinas sustituidas, ciclodextrinas no sustituidas y éteres de corona. Los agentes de encapsulación molecular inorgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, zeolitas. El agente de encapsulación molecular preferido variará dependiendo de la estructura del ciclopropeno o de los ciclopropenos que se usen.

15 En algunas realizaciones, el agente de encapsulación molecular contiene una o más ciclodextrinas. En algunas realizaciones, cada agente de encapsulación molecular que se usa es una ciclodextrina.

20 Las ciclodextrinas son compuestos cuyas moléculas son estructuras en forma de cono que tienen estructuras que están hechas de 6 o más unidades de glucosa. Como se usa en el presente documento, una declaración de que se prepara una ciclodextrina a partir de ciertas unidades de glucosa se debe entender como una descripción de la estructura de la molécula de ciclodextrina, que puede o no elaborarse haciendo reaccionar esas ciertas moléculas de glucosa. Las ciclodextrinas pueden estar hechas de hasta 32 unidades de glucosa. Las ciclodextrinas que están hechas de 6, 7 y 8 unidades de glucosa son conocidas, respectivamente, como alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina y gamma-ciclodextrina. Algunas ciclodextrinas están disponibles, por ejemplo, de Wacker Biochem Inc., Adrian, MI, así como de otros proveedores.

25 Independientemente del número de unidades de glucosa en la ciclodextrina, la clase de compuestos llamados "ciclodextrinas" se considera aquí que también incluye derivados de moléculas de ciclodextrina. Es decir, el término "ciclodextrina" se aplica aquí a moléculas que son estructuras en forma de cono que tienen estructuras que están hechas de 6 o más unidades de glucosa y también se aplica a derivados de tales moléculas, cuando tales derivados son capaces de funcionar como agentes encapsulantes moleculares. Algunos derivados adecuados son, por ejemplo, moléculas que tienen una estructura que está (o podría formarse) mediante la adición de un grupo alquilo (tal como, por ejemplo, un grupo metilo) a una ciclodextrina. Algunos otros derivados son, por ejemplo, moléculas que tienen una estructura que está (o podría formarse) mediante la adición de un grupo hidroxialquilo (tal como, por ejemplo, un grupo hidroxipropilo) a una ciclodextrina. Algunos derivados que se consideran "ciclodextrinas" son, por ejemplo, beta-ciclodextrina parcialmente metilada y alfa-ciclodextrina parcialmente hidroxipropilada.

30 En algunas realizaciones, se usa exactamente uno de alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina o gamma-ciclodextrina. En algunas realizaciones, se usa una mezcla de dos o más de alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina y gamma-ciclodextrina. En algunas realizaciones, se usa alfa-ciclodextrina. En algunas realizaciones, no se usa ningún agente de encapsulación molecular distinto de alfa-ciclodextrina.

35 Las mezclas de agentes encapsulantes moleculares adecuados también son adecuadas.

40 La presente invención implica uno o más complejos de ciclopropeno. Un complejo de ciclopropeno es una composición en la cual uno o más agentes de encapsulación molecular encapsula uno o más ciclopropeno o una porción de uno o más ciclopropeno.

45 En algunas realizaciones, al menos un complejo de ciclopropeno es un complejo de inclusión. En dicho complejo de inclusión, el agente de encapsulación molecular forma una cavidad, y el ciclopropeno o una porción del ciclopropeno se encuentra dentro de esa cavidad. En algunos de estos complejos de inclusión, no existe un enlace covalente entre el ciclopropeno y el agente de encapsulación molecular. Independientemente, en algunos de estos complejos de inclusión, no existe un enlace iónico entre el ciclopropeno y el complejo de encapsulación molecular, si existe o no atracción electrostática entre uno o más fracciones polares en el ciclopropeno y uno o más fracciones polares en el agente de encapsulación molecular.

50 Independientemente, en algunos de tales complejos de inclusión, el interior de la cavidad del agente de encapsulación molecular es sustancialmente apolar o hidrófobo o ambos, y el ciclopropeno (o la porción del ciclopropeno localizado dentro de esa cavidad) también es sustancialmente apolar o hidrofóbico o ambos. Aunque la presente invención no se limita a ninguna teoría o mecanismo particular, se contempla que, en tales complejos apolares de ciclopropeno, las fuerzas de van der Waals o las interacciones hidrofóbicas, o ambas, causen que la molécula de ciclopropeno o parte de la misma permanezca dentro de la cavidad del agente de encapsulación molecular.

55

El complejo de ciclopropeno se caracteriza por la relación de moles de agente de encapsulación molecular a moles de ciclopropeno. La relación molar de ciclopropeno a agente de encapsulación molecular es de 0.92: 1 a 1.5: 1. En algunas realizaciones, la relación molar de ciclopropeno a agente de encapsulación molecular es 0.95: 1 o superior; o 0.97: 1 o superior; o 0.98: 1 o superior. En algunas realizaciones, la relación molar de ciclopropeno a agente de encapsulación molecular es 1.2 o inferior; o 1.0 o menos. La cantidad de agua, en peso basado en el peso de la composición, es 2-10%. En algunas realizaciones, la cantidad de agua, en peso basado en el peso de la composición, es 8% o menos; o 6% o menos. En algunas realizaciones, la cantidad de agua, en peso basado en el peso de la composición, es 4% o más. En algunas realizaciones, la cantidad de complejo de ciclopropeno en la composición de la presente invención, en peso basado en el peso de la composición, es 50% o mayor; o 80% o más; o 90% o más.

A veces es útil caracterizar las composiciones de la presente invención determinando la suma del peso del agua y el peso del complejo de ciclopropeno. En algunas realizaciones, la cantidad de esa suma es 98% o más, o 99% o más, en base al peso de la composición. En algunas realizaciones (denominadas en este documento "realizaciones en polvo") de la presente invención, la composición está en forma de un polvo, y la cantidad de complejo de ciclopropeno en la composición es 80% o más en peso basado en el peso de la composición. A veces es útil caracterizar las partículas en una realización en polvo observando el tamaño de las partículas de polvo. Un método útil es el método de "área de imagen", que se realiza de la siguiente manera. Una muestra representativa del polvo de interés se extiende sobre una superficie plana de modo que todas o casi todas las partículas no se solapen con ninguna otra partícula. Las partículas se observan luego, por ejemplo, haciendo una imagen bidimensional de las partículas, por ejemplo, mediante microscopía óptica. Se observa la imagen de cada partícula y se registra el área de la imagen de cada partícula. Además, se observa la imagen de cada partícula para determinar su dimensión de anchura, que se define aquí como la longitud del segmento de línea radial más corto de la imagen de esa partícula. Un "segmento de línea radial" como se usa en este documento es un segmento de línea que pasa a través del centro geométrico de la imagen de la partícula y que tiene sus puntos finales en el perímetro de la imagen de la partícula.

Como se usa en el presente documento, la dimensión de anchura de la imagen de una partícula se define aquí como la longitud del segmento de línea radial de la imagen de la partícula que es perpendicular al segmento de línea radial más corto. En algunos casos, la imagen de una partícula es rectangular o casi rectangular, y se forma una estimación útil del área de la imagen multiplicando la dimensión de ancho por la dimensión de amplitud.

Una forma útil de caracterizar una muestra de polvo es observar el porcentaje del área de la imagen de la muestra que está en forma de partículas de tamaño relativamente grande. En algunas realizaciones de la presente invención, el 20% o más del área de la imagen de las partículas en la muestra, en base al área total de todas las imágenes de todas las partículas en la muestra, está en forma de partículas que tienen dimensión de ancho de 10 micrómetros o más. En algunas realizaciones, la cantidad del área de la imagen de las partículas en la muestra que está en forma de partículas que tienen una dimensión de ancho de 10 micrómetros o más, se basa en el área total de todas las imágenes de todas las partículas en la muestra, 30% o más, o 50% o más; o 75% o más; o 85% o más. En algunas realizaciones, la cantidad del área de la imagen de las partículas en la muestra que está en forma de partículas que tienen una dimensión de ancho de 20 micrómetros o más, se basa en el área total de todas las imágenes de todas las partículas en la muestra 20% o más; o 30% o más, o 50% o más; o 75% o más; o 85% o más. En algunas realizaciones, la cantidad del área de la imagen de las partículas en la muestra que está en forma de partículas que tienen una dimensión de ancho de 50 micrómetros o más, se basa en el área total de todas las partículas en la muestra, 20% o más; o 30% o más, o 50% o más; o 75% o más; o 85% o más.

Las partículas en la muestra tendrán alguna dimensión de profundidad, medida perpendicularmente al plano de la imagen. Aunque no limita la presente invención a ninguna suposición particular acerca de la dimensión de profundidad de las partículas, se contempla que las áreas de imagen de las partículas, como se definió anteriormente, se correlacionarán con los volúmenes y las masas de las partículas. Por lo tanto, se contempla que el método de área de imagen como se definió anteriormente proporcionará una evaluación útil de colecciones de partículas en las que existe una cantidad relativamente grande de la masa o volumen de la muestra en forma de partículas relativamente grandes.

El recipiente en el que tiene lugar la formación del complejo de ciclopropeno se conoce aquí como el "reactor". La presente invención implica hacer complejo de ciclopropeno usando un método continuo. En un método continuo, se agrega al menos un ingrediente al reactor al mismo tiempo que el complejo de ciclopropeno se elimina del reactor. Un reactor en el que se realiza un proceso continuo se denomina aquí "reactor continuo". La adición de cada ingrediente puede, de forma independiente, ser continua o interrumpirse ocasionalmente. La eliminación del complejo de ciclopropeno puede ser continua o interrumpirse ocasionalmente. En realizaciones continuas, los ingredientes se añaden al reactor en una o más corrientes. Cada corriente puede contener un ingrediente o una mezcla de dos o más ingredientes.

Se añaden agua y agente de encapsulación molecular al reactor continuo. El agua y el agente de encapsulación molecular se pueden agregar por separado o como una solución o suspensión de agente de encapsulación molecular en agua. Si se usa una solución o suspensión de agente de encapsulación molecular en agua, se puede añadir opcionalmente agua o agente de encapsulación molecular adicional, o ambos, por separado de la solución o

lodo. Si se usa una solución o suspensión, la concentración de agente encapsulante molecular en la solución o lodo puede ser menor, igual o mayor que la solubilidad del agente encapsulante molecular en agua a la temperatura del reactor.

5 El ciclopropeno también se agrega al reactor continuo. El ciclopropeno puede agregarse por cualquier método. En algunas realizaciones, el ciclopropeno es gaseoso a la temperatura del reactor. En algunas realizaciones, el reactor contiene algo de líquido, y un método adecuado para añadir ciclopropeno gaseoso al reactor es forzar el ciclopropeno gaseoso utilizando un exceso de presión en el reactor en un punto por debajo de la superficie del líquido en el reactor.

10 Opcionalmente, se pueden agregar al reactor reactivos adicionales (es decir, ingredientes distintos de ciclopropeno, agente de encapsulación molecular y agua). Por ejemplo, si el producto del proceso será un polvo, se puede agregar material al reactor que mejorará la capacidad de ese polvo para fluir correctamente. En algunas realizaciones, no se agregan ingredientes adicionales al reactor.

15 Se contempla que el complejo de ciclopropeno se formará en el reactor.

El complejo de ciclopropeno y el agua se eliminan continuamente, opcionalmente con interrupciones ocasionales. Se contempla que otros materiales también pueden eliminarse continuamente, tales como, por ejemplo, ciclopropeno que no entra en un complejo de ciclopropeno, agente de encapsulación molecular que no entra en un complejo de ciclopropeno, impurezas (si las hay), subproductos (si se forma alguno), ingredientes adicionales (si los hay), otros materiales y mezclas de los mismos.

25 Es útil caracterizar un reactor continuo mediante la tasa de adición de volumen (es decir, la velocidad de adición de todos los materiales que se agregan al reactor, expresada en unidades de volumen por unidad de tiempo). También es útil caracterizar un reactor continuo por la tasa de eliminación de volumen (es decir, la velocidad de eliminación de todos los materiales que se eliminan del reactor, expresados en unidades de volumen por unidad de tiempo). Se contempla que la velocidad de adición de volumen y la tasa de eliminación de volumen pueden fluctuar cada una, posiblemente independientemente una de otra, en cantidades relativamente pequeñas y que las velocidades analizadas en la presente memoria son valores promedio. Un reactor continuo funciona durante un período de tiempo durante el cual la velocidad de adición de volumen es igual a la velocidad de eliminación de volumen (en lo sucesivo denominado "estado estacionario de volumen"). En tales realizaciones, el reactor se caracteriza por el "tiempo de residencia", que se calcula dividiendo el volumen de los contenidos del reactor por la tasa de adición de volumen. La tasa de adición de volumen se considera en este documento "igual" a la tasa de eliminación de volumen incluso si las dos velocidades no son exactamente iguales, si la desigualdad entre las dos velocidades no provoca ningún cambio consecuente en el volumen de los contenidos del reactor. Como se usa en el presente documento, un cambio consecuente en el volumen de los contenidos del reactor es un cambio del 5% o más, ya sea un aumento o una disminución, en base al volumen de los contenidos del reactor. El tiempo de residencia en el que el complejo de ciclopropeno se prepara en un reactor continuo es de entre 15 minutos y 24 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia es de 1 hora o más; o 2 horas o más; o 4 horas o más, pero menos de o igual a 24 horas. El complejo de ciclopropeno se prepara en un reactor continuo que tiene un tiempo de residencia de 24 horas o menos; o 10 horas o menos, pero mayor o igual a 15 minutos. En algunas realizaciones estables en volumen, también son constantes otros diversos parámetros del proceso, tales como, por ejemplo, temperatura, concentración de cada ingrediente y concentración de complejo de ciclopropeno.

45 En algunas realizaciones estables en volumen, al comienzo del proceso, una o más de las condiciones del proceso (temperatura del contenido del reactor, concentración de ingredientes, concentración de complejo de ciclopropeno, índices de fluidez, o combinación de los mismos) tiene un valor diferente del valor que alcanzará cuando se alcance la condición de volumen estable. Se contempla que una vez que se alcanza la condición de volumen estable, el proceso se operará durante un período de tiempo significativo en esa condición. En algunas realizaciones, la mayoría o la totalidad del complejo de ciclopropeno que se usa se produce mientras el reactor está en la condición de volumen constante.

55 En algunas realizaciones estables en volumen, la relación de la velocidad molar de adición (es decir, moles por unidad de tiempo) de ciclopropeno a la velocidad molar de adición del agente de encapsulación molecular es de 1.0:1 a 1.5:1; o 1.1:1 a 1.5:1. Independientemente, en algunas realizaciones, la relación de la velocidad molar de adición de ciclopropeno a la velocidad molar de adición de agente de encapsulación molecular es de 1.2:1 a 0.92:1. En algunas realizaciones de la presente invención, el material que contiene complejo de ciclopropeno y agua se elimina del reactor. En algunas realizaciones, ese material se seca (es decir, se trata para separar el agua del material). Se puede usar cualquier método de secado. Algunos métodos adecuados de secado incluyen, por ejemplo, uno o más métodos mecánicos, uno o más métodos de disolventes, uno o más métodos de vacío, uno o más métodos de gases secos y combinaciones de los mismos.

65 Algunos métodos mecánicos de secado adecuados incluyen, por ejemplo, filtración a vacío, otros métodos de filtración, centrifugación, otros métodos mecánicos y combinaciones de los mismos.

Algunos métodos de secado de disolvente adecuados incluyen, por ejemplo, lavar con disolvente soluble en agua (es decir, exponer el material a disolvente soluble en agua y luego eliminar el disolvente junto con agua disuelta en el disolvente). Los disolventes solubles en agua adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes solubles en agua, cetonas solubles en agua y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa un método disolvente de secado que incluye lavar con metanol o acetona o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, se usa un método disolvente de secado que incluye lavar con acetona.

Los métodos de secado de gas seco implican exponer el material a un gas que tiene un contenido de agua relativamente bajo (es decir, tiene una humedad relativa del 50% o inferior). El gas puede ser, por ejemplo, aire, nitrógeno u otro gas o una mezcla de los mismos, siempre que el gas tenga un contenido de agua relativamente bajo. En algunas realizaciones, se usa nitrógeno. El gas puede estar a cualquier temperatura. El gas puede forzarse a moverse en relación con el material que se está secando, o el gas puede estar en reposo. En algunas realizaciones, el material a secar se pone en contacto con el gas cuando el gas está a una temperatura de 20 °C o superior; o 50 °C o más; o 100 °C o más. Independientemente, en algunas realizaciones, el material a secar se pone en contacto con el gas cuando el gas está a una temperatura de 150 °C o inferior.

En algunas realizaciones, el secado se realiza usando uno o más de un método mecánico de secado, un método de secado con disolvente, un método de secado al vacío, un método de secado con gas seco o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, se contempla que el reactor se agitará, por ejemplo, mediante agitación.

En el proceso de fabricación del complejo de ciclopropeno, se pueden realizar otras operaciones apropiadas, tales como, por ejemplo, el ajuste de la temperatura, otras operaciones, y combinaciones de las mismas, de forma continua o intermitente.

Debe entenderse que, para los fines de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, cada operación descrita en este documento se realiza a 20 °C a menos que se especifique lo contrario.

30 EJEMPLOS

Ejemplo Comparativo C1

En una solución agitada que consistía en 1 parte de alfa-ciclodextrina comercial y 9 partes de agua se burbujeó 1-metilciclopropeno a una velocidad tal que la reacción de encapsulación se completó en 30 minutos. La suspensión espesa resultante se deshidrató, se lavó con acetona y se secó con nitrógeno calentado para dar el complejo de 1-metilciclopropeno / alfa-ciclodextrina seco que contenía 4.1% de agua y 4.2% de 1-metilciclopropeno en peso. Esto representa una relación molar de ciclopropeno a agente encapsulante de 0.82: 1. Una muestra representativa fue fotografiada por microscopía óptica. Se midieron la anchura y el ancho de todos los cristales en el campo. Los cristales con un ancho superior a 10.0 micras constituyeron el 19% del área cristalina total en el campo.

Ejemplo 2

En una solución agitada que consiste en 1 parte de alfa-ciclodextrina comercial y 9 partes de agua se burbujeó 1-metilciclopropeno a una velocidad tal que la reacción de encapsulación se completó en 90 minutos. Después de este inicio, se inició una alimentación continua de la solución de alfa-ciclodextrina a un ritmo tal que se alcanzó un tiempo de residencia promedio de 90 minutos. La suspensión reaccionada se eliminó a la misma velocidad. Después de 3 horas, la suspensión espesa resultante se deshidrató, se lavó con acetona y se secó con nitrógeno calentado para producir el complejo 1-metilciclopropeno / alfa-ciclodextrina seco que contenía 5.0% de agua y 4.8% de 1-metilciclopropeno en peso. Esto representa una relación molar de ciclopropeno a agente encapsulante de 0.96:1. Una muestra representativa fue fotografiada por microscopía óptica. Se midieron la amplitud y el ancho de todos los cristales en el campo. Los cristales con un ancho superior a 10.0 micras constituyeron el 89% del área cristalina total en el campo.

55

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
- 5 (a) uno o más complejos de ciclopropeno en los que uno o más agentes de encapsulación molecular encapsula uno o más ciclopropeno o una porción de uno o más ciclopropeno, y
- (b) 2-10% de agua en peso basado en el peso de dicha composición,
- 10 en la que la relación molar de ciclopropeno en dicha composición a agente de encapsulación molecular en dicha composición es de 0.92:1 a 1.5:1.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de agua en dicha composición es 2-6% en peso basado en el peso de dicha composición.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación molar de dicho ciclopropeno a dicho agente de encapsulación molecular es de 0.95:1 a 1.5:1.
4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho complejo de ciclopropeno comprende 1-metilciclopropeno y alfaciclodextrina.
- 20 5. La composición de la reivindicación 1, en la que
- dicha composición comprende 80% o más de dicho uno o más complejos de ciclopropeno, en peso basado en el
- 25 dicha composición es un polvo; y
- en una imagen bidimensional de una muestra representativa de dicho polvo, 20% o más del área de las imágenes
- 30 de las partículas de dicho complejo de ciclopropeno, en base al área de todas las imágenes de todas las partículas de dicho complejo de ciclopropeno en dicha imagen de dicha muestra, está en forma de partículas de dicho complejo de ciclopropeno que tienen una dimensión de anchura de 10 micrómetros o más.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que dicho complejo de ciclopropeno comprende 1-metilciclopropeno y alfaciclodextrina.
- 35 7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación molar de ciclopropeno en dicha composición a agente de encapsulación molecular en dicha composición es de 0.92:1 a 1.0:1.
- 40 8. Un proceso para fabricar una composición que comprende uno o más complejos de ciclopropeno en el que uno o más agentes de encapsulación molecular encapsula uno o más ciclopropeno o una porción de uno o más ciclopropeno, donde dicho proceso comprende los pasos de
- 45 (i) agregar agua, ciclopropeno y agente de encapsulación molecular a un reactor continuo con tiempo de residencia de 15 minutos a 24 horas,
- (ii) eliminar material de dicho reactor continuo, en el que dicho material comprende agua y complejo de ciclopropeno,
- y
- 50 (iii) eliminar posteriormente agua de dicho material para formar dicha composición,
- en el que, después de dicha etapa de eliminación de agua, la relación molar de ciclopropeno en dicha composición es de 0.92:1 a 1.5:1 y la cantidad de agua que queda en dicha composición es 2-10% en peso basado en el peso de dicha composición, y
- 55 en el que el tiempo de residencia se calcula dividiendo el volumen de los contenidos del reactor por la tasa de adición de volumen.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el tiempo de residencia en dicho reactor continuo es de 1 hora a 24 horas.
- 60 10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho complejo de ciclopropeno comprende un complejo de 1-metilciclopropeno y alfa-ciclodextrina.
- 65 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la relación molar de ciclopropeno en dicha composición a agente de encapsulación molecular en dicha composición es de 0.92:1 a 1.0:1.