

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 914**

51 Int. Cl.:

A23B 7/16 (2006.01)

A23B 9/14 (2006.01)

C07K 1/14 (2006.01)

A01G 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2016 PCT/US2016/033617**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16187581**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2016 E 16797408 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3298024**

54 Título: **Composiciones de extractos de plantas y métodos de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

20.05.2015 US 201562164312 P

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

02.10.2020

73 Titular/es:

**APEEL TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
71 South Los Carneros Road
Goleta, California 93117, US**

72 Inventor/es:

**PEREZ, LOUIS;
ROGERS, JAMES;
BAKUS, RONALD;
HOLLAND, CHANCE y
DU, JENNY**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 784 914 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 extractos de plantas y métodos de preparación de las mismas

Antecedentes

5 La presente divulgación se refiere a composiciones de extractos de plantas y a métodos para formar las mismas. Los productos agrícolas comunes son susceptibles de degradación y descomposición (es decir, deterioro) cuando se exponen al medio ambiente. Dichos productos agrícolas pueden incluir, por ejemplo, huevos, frutas, verduras, productos agrícolas, semillas, nueces, flores y/o plantas enteras (incluidas sus formas procesadas y semiprocadas). Los productos no agrícolas (por ejemplo, vitaminas, dulces, etc.) también son vulnerables a la degradación cuando se exponen al medio ambiente. La degradación de los productos agrícolas puede ocurrir por medios abióticos como resultado de la pérdida de humedad por evaporación de una superficie externa de los productos agrícolas a la atmósfera y/o la oxidación por oxígeno que se difunde en los productos agrícolas desde el medio ambiente y/o daños mecánicos a la superficie y/o degradación inducida por la luz (es decir, fotodegradación). Además, los estresores bióticos tales como, por ejemplo, bacterias, hongos, virus y/o plagas también pueden infestar y descomponer los productos agrícolas.

15 Los enfoques convencionales para prevenir la degradación, mantener la calidad y aumentar la vida útil de los productos agrícolas incluyen refrigeración y/o envases especiales. La refrigeración requiere un equipo intensivo en capital, exige un gasto de energía constante, puede causar daños o pérdida de calidad al producto si no se controla cuidadosamente, debe gestionarse activamente y sus beneficios se pierden al interrumpir una cadena de suministro de temperatura controlada. El embalaje especial también puede requerir equipos costosos, consumir material de embalaje, aumentar los costos de transporte y requerir una gestión activa. A pesar de los beneficios que puede ofrecer la refrigeración y el envasado especial, el manejo y el transporte de los productos agrícolas pueden causar abrasiones o magulladuras en la superficie que desagradan estéticamente al consumidor y sirven como puntos de entrada para bacterias y hongos. Además, los gastos asociados con tales enfoques pueden aumentar el costo del producto agrícola.

25 Las células que forman la superficie aérea de la mayoría de las plantas (como las plantas superiores) incluyen una envoltura externa o cutícula, que proporciona diversos grados de protección contra la pérdida de agua, oxidación, daño mecánico, fotodegradación y/o estresores bióticos, dependiendo de la especie de planta y del órgano de la planta (por ejemplo, frutos, semillas, corteza, flores, hojas, tallos, etc.). La cutina, que es un biopoliéster derivado de los lípidos celulares, forma el componente estructural principal de la cutícula y sirve para proporcionar protección a la planta contra los estresores ambientales (tanto abióticos como bióticos). El grosor, la densidad, así como la composición de la cutina (es decir, los diferentes tipos de monómeros que forman la cutina y sus proporciones relativas) pueden variar de acuerdo con la especie de la planta, el órgano de la planta dentro de la misma o diferentes especies de plantas, y por la etapa de madurez de la planta. La porción de la material vegetal que contiene cutina también puede contener compuestos adicionales (por ejemplo, ceras epicuticulares, compuestos fenólicos, antioxidantes, coloreados, proteínas, polisacáridos, etc.). Esta variación en la composición de cutina, así como el grosor y la densidad de la capa de cutina entre especies de plantas y/u órganos de la planta y/o una planta dada en diferentes etapas de maduración, puede conducir a grados variables de resistencia entre especies de plantas u órganos de la planta al ataque por estresores ambientales (es decir, pérdida de agua, oxidación, lesiones mecánicas y luz) y/o estresores bióticos (por ejemplo, hongos, bacterias, virus, insectos, etc.).

40 El documento WO2015-A-028299 describe que la cutina se extrae de residuos de las cáscaras de tomate, y específicamente que la cutina se obtiene en la extracción de un polímero de poliéster compuesto por una mezcla compleja de ω -hidroxiácido de cadena larga interesterificada típicamente con un esqueleto de 16 o 18 carbonos. El documento US2005-A-053593 describe un producto y un proceso para reducir la contaminación microbiana en la materia orgánica, tal como carne, frutas y verduras procesadas. En particular, este divulgación está relacionada con un producto y proceso para desinfectar superficies usando una composición antimicrobiana que contiene un lípido antimicrobiano, un potenciador seleccionado del grupo que consiste en bacteriocinas, enzimas antimicrobianas, azúcares, alcoholes de azúcar, proteínas de unión al hierro y derivados de los mismos, sideróforos, y combinaciones de los mismos, y opcionalmente un tensioactivo.

Resumen

50 La invención se define por las reivindicaciones, y proporciona un método para preparar una composición de extracto de planta que comprende:

causar que la cutina obtenida de una porción de materia vegetal que contiene cutina que se ha separado al menos parcialmente de una porción de materia vegetal que no contiene cutina se despolimerice al menos parcialmente en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio en el primer disolvente, el primer extracto intermedio que incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina;

causar que el primer extracto intermedio se filtre selectivamente para obtener un segundo extracto intermedio que tenga una pureza más alta que el primer extracto intermedio, el segundo extracto intermedio incluye al menos uno de los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina; y

funcionalizar los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina del segundo extracto intermedio por esterificación para formar la composición del extracto de planta.

Las realizaciones descritas en el presente documento se refieren generalmente a composiciones de extractos de plantas y métodos para aislar monómeros, oligómeros y mezclas de los mismos derivados de la cutina para su aplicación en formulaciones de recubrimiento agrícola, y en particular, a métodos para preparar composiciones de extractos de plantas que incluyen ácidos grasos funcionalizados y no funcionalizados y ésteres grasos (así como sus oligómeros y mezclas de los mismos), que están sustancialmente libres de compuestos acompañantes de derivados de plantas (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos) y pueden usarse en formulaciones de recubrimientos agrícolas.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye el tratamiento térmico y/o mecánico y/o enzimático y/o químico de la materia vegetal para separar al menos parcialmente una porción que contiene cutina de la materia vegetal. En algunas realizaciones, la materia vegetal se somete a temperatura y/o presión elevadas en un medio acuoso (por ejemplo, tal como en la cocción a presión) para separar parcialmente una porción que contiene cutina de la materia vegetal. Alternativamente, la materia vegetal puede someterse a temperaturas más bajas (por ejemplo, tal como en congelación) para separar parcialmente una porción que contiene cutina de la materia vegetal. En algunas realizaciones, la materia vegetal se somete a sonicación en un medio acuoso para separar parcialmente una porción que contiene cutina de la materia vegetal. Opcionalmente, la porción que contiene cutina se calienta en una mezcla de oxalato de amonio y ácido oxálico para ayudar a la separación de la cutina de la porción que no contiene cutina (es decir, el resto de la cutícula y la materia vegetal no deseada). Opcionalmente, esta separación se puede lograr (o ayudar) enzimáticamente usando enzimas capaces de hidrolizar enlaces éster y/o alternativamente usando enzimas capaces de romper polisacáridos que comprenden la porción de la materia vegetal que no contiene cutina. Opcionalmente, la porción que contiene cutina se calienta a reflujo en al menos un disolvente orgánico (tal como cloroformo y/o metanol) para eliminar ceras residuales y/o cualquier componente polar soluble restante de la cutina. Alternativamente, la eliminación de las ceras residuales y los componentes solubles restantes se puede lograr utilizando CO₂ supercrítico o H₂O supercrítico. La cutina luego se calienta a reflujo en un disolvente que tiene un pH alto (por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 10 a 14, y típicamente en el intervalo de 12 a 14), por ejemplo un disolvente en el que el alcóxido de metal o el hidróxido de metal (o la fuente alternativa de alcóxido o hidróxido) se disuelve, para despolimerizar al menos parcialmente la cutina y obtener un extracto intermedio que incluye una pluralidad de monómeros de cutina esterificados o de ácidos grasos, sus oligómeros o mezclas de los mismos. En los casos en que el extracto intermedio se obtiene de la despolimerización mediada por alcóxido (de metal), el pH del extracto intermedio se ajusta entonces para que esté en el intervalo de aproximadamente 6,5 a 9,0. En los casos en que el extracto intermedio obtenido de la despolimerización mediada por hidróxido (metal), el pH del extracto intermedio se ajusta para que esté en el intervalo de aproximadamente 1,0 a 6,0. Alternativamente, la cutina se puede despolimerizar al menos parcialmente en condiciones ácidas para obtener un extracto intermedio que incluye una pluralidad de ácidos grasos de monómeros, oligómeros de cutina o mezclas de los mismos. El extracto intermedio se precipita y/o extrae luego y se purifica (tal como, mediante lavado con uno o más disolventes selectivos) para obtener el extracto de la planta de manera que el extracto de la planta esté sustancialmente libre de compuestos acompañantes derivados de la planta (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos). La purificación adicional por cromatografía o recristalización en un disolvente selectivo también se puede llevar a cabo después del lavado para obtener el extracto final.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye obtener cutina de una porción de materia vegetal que contiene cutina, estando la porción que contiene cutina al menos parcialmente separada de una porción que no contiene cutina de la materia vegetal, y al menos parcialmente despolimerizando la cutina en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, en el que la primera solución tiene un pH en el intervalo de 10 a 14, y el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. El método incluye además evaporar al menos una porción del primer disolvente, causando que el primer extracto intermedio se solidifique, disolviendo el primer extracto intermedio solidificado en un disolvente polar para obtener una segunda disolución, y acidificando la segunda disolución, causando que el primer extracto intermedio se resolidifique.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye obtener cutina de una porción de la materia vegetal que contiene cutina, estando la porción que contiene cutina al menos parcialmente separada de una porción que no contiene cutina de la materia vegetal, y al menos parcialmente despolimerizando la cutina en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, en el que el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. El método incluye además acidificar el primer extracto intermedio, filtrar selectivamente el primer extracto intermedio para obtener un segundo extracto intermedio que tenga una pureza mayor que el primer extracto intermedio y disolver el segundo extracto intermedio en un segundo disolvente para obtener la composición de extracto de planta.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye obtener cutina de una porción de material vegetal que contiene cutina, estando la porción que contiene cutina al menos parcialmente

separada de una porción de la material vegetal que no contiene cutina, y al menos parcialmente despolimerizando la cutina en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, en el que la primera solución tiene un pH en el intervalo de 10 a 14, y el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. El método incluye además evaporar al menos el 25% de un volumen del primer disolvente de la solución, agregar un disolvente polar a la primera solución para obtener una segunda solución y acidificar la segunda solución, causando que el primer extracto intermedio precipite.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye obtener cutina de una porción de material vegetal que contiene cutina, estando la porción que contiene cutina al menos parcialmente separada de una porción de la material vegetal que no contiene cutina, y exponiendo el compuesto a dióxido de carbono supercrítico para reducir selectivamente una concentración de al menos una de proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos, aldehídos y ceras. El método incluye además despolimerizar al menos parcialmente la cutina en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, en el que la primera solución tiene un pH en el intervalo de 10 a 14, y el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. El método también incluye acidificar el primer extracto intermedio y obtener la composición de extracto de planta, en la que la composición de extracto de planta comprende una segunda solución que comprende los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos disueltos en un segundo disolvente.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye obtener cutina de una porción de material vegetal que contiene cutina, estando la porción que contiene cutina al menos parcialmente separada de una porción que no contiene cutina de la materia vegetal, y al menos parcialmente despolimerizando la cutina en un primer disolvente que tiene un pH en el intervalo de 10 a 14 para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, en el que el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. El método incluye además acidificar la primera solución, filtrar selectivamente la primera solución para eliminar los constituyentes de impurezas, evaporar al menos parcialmente el primer disolvente para causar que el primer extracto intermedio se solidifique y disolver el primer extracto intermedio en un segundo disolvente.

En algunas realizaciones, un método para preparar una composición de extracto de planta incluye obtener cutina de una porción de material vegetal que contiene cutina, estando la porción que contiene cutina al menos parcialmente separada de una porción que no contiene cutina de la materia vegetal y al menos parcialmente despolimerizando la cutina en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio en el primer disolvente, el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. El método incluye además filtrar selectivamente el primer extracto intermedio para obtener un segundo extracto intermedio que tenga una pureza mayor que el primer extracto intermedio, el segundo extracto intermedio incluye al menos uno de los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina, y funcionalizar los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina del segundo extracto intermedio para formar la composición de extracto de planta.

En algunas realizaciones, un método para proteger un producto agrícola del estrés biótico incluye obtener una composición de extracto de planta que comprende una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina, funcionalizando los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina, esterificando los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina con una molécula de glicerol, y causando que el producto agrícola se recubra con los monómeros, oligómeros funcionalizados o combinaciones de los mismos derivados de la cutina.

En algunas realizaciones, un método para prolongar la vida de un producto agrícola incluye obtener un extracto de planta que comprende una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina, funcionalizando los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina mediante esterificación de los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina con una molécula de glicerol, y causando que el producto agrícola se recubra con los monómeros, oligómeros funcionalizados o combinaciones de los derivados de la cutina.

Breve divulgación de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de un ejemplo de método para preparar una composición de extracto de planta, de acuerdo con una realización.

La Figura 2 muestra fotografías de lapso de tiempo de alta resolución de limones, con y sin recubrimientos formados por los compuestos descritos en este documento.

La Figura 3 es un gráfico normalizado de las áreas de sección transversal de los limones recubiertos con y sin compuestos descritos en este documento en función del tiempo.

La Figura 4 muestra fotografías de lapso de tiempo de alta resolución de fresas, con y sin recubrimientos formados

por los compuestos descritos en este documento.

La Figura 5 es un gráfico del porcentaje de pérdida de masa de arándanos con y sin recubrimientos formados por los compuestos descritos en el presente documento en función del tiempo.

5 La Figura 6 muestra fotografías de alta resolución de arándanos, con y sin recubrimientos formados por los compuestos descritos en este documento después de cinco días.

La Figura 7 muestra gráficos de datos de pureza de una composición de extracto descrita en este documento.

La Figura 8 es un análisis elemental de una composición de extracto descrita en este documento.

La Figura 9 muestra fotografías de alta resolución de limas sin recubrimiento.

La Figura 10 muestra fotografías de alta resolución de limas recubiertas con compuestos de un primer extracto.

10 La Figura 11 muestra fotografías de alta resolución de limas recubiertas con compuestos de un segundo extracto.

Descripción detallada

15 La cutina de biopolíester forma el componente estructural principal de la cutícula que compone la superficie aérea de la mayoría de las plantas terrestres y juega un papel importante en proporcionar a las plantas una barrera protectora contra los estresores abióticos y bióticos. El grosor, la densidad, así como la composición de la cutina (es decir, los diferentes tipos de monómeros que forman la cutina y sus proporciones relativas) pueden variar de acuerdo con la especie de la planta, el órgano de la planta dentro de la misma o diferente especie de planta, y por la etapa de madurez de la planta. Estas variaciones pueden definir la cantidad, grado o calidad de protección (y grado de plasticidad) que ofrece la capa de cutina a la planta u órgano de la planta contra los estresores ambientales y/o bióticos. La cutina se forma a partir de una mezcla de ácidos grasos mono y/o polihidroxilados polimerizados y ceras cuticulares incrustadas. 20 Entre los ácidos grasos hidroxilados, los ácidos grasos polihidroxilados (por ejemplo, ácidos grasos dihidroxilados o ácidos grasos trihidroxilados), una vez esterificados, pueden formar redes estrechamente unidas con alta densidad de entrecruzamiento y menor permeabilidad en comparación con los ácidos grasos monohidroxilados y, por lo tanto, pueden proporcionar una mejor protección contra estresores del medio ambiente.

25 Las realizaciones descritas en el presente documento se refieren generalmente a composiciones de extractos de plantas y, en particular, a métodos de preparación de composiciones de extractos de plantas que incluyen ácidos grasos hidroxilados y ésteres grasos hidroxilados (así como sus oligómeros y mezclas de los mismos), que están sustancialmente libres de compuestos acompañantes derivados de plantas (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos) y pueden usarse en formulaciones de recubrimientos agrícolas. Específicamente, las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento que se forman a partir de materia vegetal se pueden aplicar posteriormente a otros productos vegetales o agrícolas para formar un recubrimiento protector sobre los productos, o para mejorar o modificar recubrimientos existentes (recubrimientos naturales o depositados) que están en la superficie exterior de los productos. Los recubrimientos aplicados pueden, por ejemplo, servir para proteger los productos de estresores bióticos tales como bacterias, hongos, virus y/o plagas. Los recubrimientos aplicados también pueden (o 30 alternativamente) servir para aumentar la vida útil del producto sin refrigeración, y/o para controlar la velocidad de maduración del producto.

35 En algunas realizaciones, para lograr uno o más de los beneficios descritos anteriormente para aplicaciones en las que posteriormente se forma un recubrimiento agrícola a partir de una composición de extracto de planta derivada de materia vegetal, puede ser necesario que la composición del extracto de planta sea altamente purificada, por ejemplo, para incluir las unidades de monómero y/u oligómero que forman los bloques de construcción estructurales de los recubrimientos y al mismo tiempo estar sustancialmente libres de otros compuestos acompañantes derivados de plantas, tales como proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos. En particular, los extractos de plantas que se utilizarán en aplicaciones de recubrimiento agrícola generalmente necesitan un nivel de pureza sustancialmente mayor que cuando se extraen para otras aplicaciones (por ejemplo, caracterización de la materia vegetal). En algunos casos, lograr el nivel de pureza requerido requiere una serie de etapas adicionales que pueden no ser ventajosos o deseables en otras aplicaciones. 40

45 Las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento pueden derivarse u obtenerse de varias maneras. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las composiciones se derivan directamente de una porción de materia vegetal que contiene cutina, tal como despolimerizando (o al menos parcialmente despolimerizando) la cutina para obtener una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina, y funcionalizando (por ejemplo, modificando) por esterificación los monómeros u oligómeros derivados de la cutina. 50

55 Como se describió anteriormente, las composiciones de la presente divulgación pueden derivarse u obtenerse de fuentes comerciales. Los ácidos grasos así obtenidos pueden funcionalizarse para mejorar sus propiedades como recubrimientos para productos agrícolas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un ácido graso extraído de la cutina

vegetal se esterifica. La esterificación se puede completar directamente mediante la reacción del ácido carboxílico libre con un alcohol apropiado. Alternativamente, la esterificación puede completarse mediante la transesterificación de un éster de ácido graso (por ejemplo, palmitato de metilo) con un alcohol apropiado.

5 En algunas realizaciones, los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina (por ejemplo, las composiciones de ácidos grasos) de la presente divulgación se funcionalizan a sus correspondientes ésteres de glicerol (por ejemplo, ésteres de 1-glicerol o 2-glicerol). Es decir, un ácido graso de la presente divulgación (por ejemplo, ácido palmítico) puede esterificarse usando glicerol o un derivado del mismo para producir un éster de glicerol de ácido graso (por ejemplo, palmitato de 1,3-dihidroxiopropan-2-ilo o palmitato de 2,3-dihidroxiopropilo).

10 Como se expone en la presente divulgación, los ácidos grasos funcionalizados (por ejemplo, ésteres de ácido graso - glicerol) pueden tener propiedades ventajosas que ayudan a preservar los productos agrícolas cuando se aplican a la superficie del producto (por ejemplo, pueden prolongar la vida útil de los productos agrícolas). En algunas realizaciones, sustancialmente todos los ácidos grasos en las composiciones descritas en el presente documento están esterificados con una molécula de glicerol. Por ejemplo, tanto los ácidos grasos derivados comercialmente como los ácidos grasos extraídos de composiciones vegetales pueden funcionalizarse como un éster de glicerol.

15 En algunas realizaciones, las unidades de monómero y/u oligómero de las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento pueden aplicarse a la superficie de un producto agrícola que no produce naturalmente las unidades de monómero y/u oligómero. Por ejemplo, las unidades de monómero y/u oligómero pueden comprender una pluralidad de ácidos grasos que se pueden extraer de la materia vegetal. Estas composiciones se pueden aplicar a productos agrícolas que no producen naturalmente, por ejemplo, los mismos tipos de ácidos grasos.

20 En un ejemplo, una composición de monómeros y/u oligómeros derivados del ácido palmítico se puede aplicar a un producto agrícola que no produce naturalmente ácido palmítico.

Además, en algunas realizaciones, las unidades de monómero y/u oligómeros de las composiciones descritas en el presente documento pueden funcionalizarse y aplicarse a productos agrícolas que no producen naturalmente tal funcionalización. Por ejemplo, un éster de glicerol de un ácido graso (por ejemplo, palmitato de 1,3-dihidroxiopropan-2-ilo o palmitato de 2,3-dihidroxiopropilo o una combinación de los mismos) se puede aplicar a la superficie de un producto agrícola que no produce naturalmente ácidos grasos funcionalizados con glicerol.

En algunas realizaciones, la adición de unidades de monómero y/u oligómero de origen no natural (por ejemplo, funcionalizadas) del extracto de planta (por ejemplo, ácidos grasos) puede tener propiedades beneficiosas cuando se aplican para producir para formar un recubrimiento. Por ejemplo, los recubrimientos pueden reducir la pérdida de humedad del producto y/o reducir el crecimiento microbiano en la superficie del producto.

Las unidades de monómero y/u oligómero de las composiciones de extractos de plantas se obtienen de la cutina que se encuentra en la materia vegetal (por ejemplo, extraída de la materia vegetal tal como los desechos vegetales de otras aplicaciones). La extracción de las unidades de monómero y/u oligómero del extracto de la planta se puede realizar en lugar de adquirir ácidos grasos de fuentes comerciales, o como un suplemento a los ácidos grasos de fuentes comerciales. La materia vegetal generalmente incluye algunas porciones que contienen cutina y/o tienen una alta densidad de cutina (por ejemplo, cáscaras de fruta, hojas, brotes, etc.), así como otras porciones que no contienen cutina o tienen una baja densidad de cutina (por ejemplo, pulpa de fruta, semillas, etc.). Las porciones que contienen cutina pueden formarse a partir de las unidades de monómero y/u oligómero y también pueden incluir otros constituyentes tales como proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos. Las porciones que no contienen cutina típicamente carecen de las unidades de monómero y/u oligómero, o bien incluyen una proporción mucho menor de unidades de monómero y/u oligómero con respecto a otros constituyentes en comparación con las porciones que contienen cutina.

Los métodos descritos en este documento para formar composiciones de extractos de plantas a partir de cutina generalmente pueden incluir primero separar (o al menos parcialmente separar) porciones de materia vegetal que contienen cutina de porciones que no contienen cutina, y obtener cutina de las porciones que contienen cutina (por ejemplo, cuando la porción que contiene cutina es una cáscara de fruta, la cutina se separa de la cáscara). La cutina luego se despolimeriza (o al menos parcialmente se despolimeriza) en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, el primer extracto intermedio incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos de ácidos grasos o cutina esterificada. El primer disolvente (y por lo tanto la primera solución resultante) típicamente tiene un pH en el intervalo de 10 a 14, para permitir el proceso de despolimerización. El pH alto indica que el extracto está sustancialmente desprotonado. En algunas realizaciones, los primeros disolventes y/o la primera solución tienen un pH en el intervalo de 12 a 14. Después de la despolimerización, el extracto que incluye las unidades de monómero y/u oligómero se acidifica para que las unidades de monómero y/u oligómero se protonen o se neutralicen (es decir, generar los ácidos grasos libres y/o ésteres grasos correspondientes y estar en un estado que les permita formar posteriormente un recubrimiento agrícola). Finalmente, el extracto que incluye el ácido graso libre y/o las unidades de monómero y/u oligómero de éster graso libre se disuelve en otro disolvente, dando como resultado una composición de extracto de planta adecuado para aplicaciones de recubrimiento agrícola.

Debido a que la cutina obtenida de la porción que contiene cutina se mezcla típicamente con muchos de los otros

constituyentes descritos anteriormente, el extracto obtenido del proceso de despolimerización puede tener un nivel más alto de constituyentes de impurezas que el que se puede tolerar en aplicaciones de recubrimiento agrícola. Como tal, la cutina y/o la composición de extracto y/o la solución que contiene la composición de extracto se pueden purificar eliminando o filtrando selectivamente los constituyentes de impurezas. El filtrado selectivo puede ocurrir antes o después del proceso de despolimerización, o tanto antes como después de la despolimerización. El filtrado selectivo puede incluir uno o más de los siguientes procesos:

(a) Antes de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina, lavar y/o calentar la cutina en un disolvente selectivo para el cual la solubilidad de los constituyentes de las impurezas en el disolvente selectivo es mayor que la solubilidad de la cutina. En este caso, las impurezas se disuelven en el disolvente selectivo, lo que resulta en menos impurezas en el primer extracto intermedio. En algunas realizaciones, las impurezas se disuelven en el disolvente selectivo inmediatamente después de la despolimerización. Los ejemplos de dicho disolvente pueden incluir cloroformo, éter dietílico, diclorometano, hexano, éter de petróleo, acetato de etilo, acetona, isopropanol, etanol, metanol, dióxido de carbono supercrítico, agua supercrítica, agua y mezclas de los mismos.

(b) Después de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina para obtener la primera solución que comprende el primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, y antes de acidificar el primer extracto intermedio, lavar y/o calentar el primer extracto intermedio en un disolvente selectivo (por ejemplo, acetonitrilo) para el cual la solubilidad de los constituyentes de impurezas en el disolvente selectivo es menor que la solubilidad de los monómeros y/u oligómeros. En este caso, los monómeros y/u oligómeros se disuelven en el disolvente selectivo mientras que las impurezas no. Las impurezas se pueden filtrar, dando como resultado un segundo extracto intermedio disuelto en el disolvente selectivo, por lo que el segundo extracto intermedio tiene una pureza más alta que el primer extracto intermedio. El segundo extracto intermedio puede solidificarse posteriormente, por ejemplo, evaporando el disolvente selectivo.

(c) Después de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina para obtener la primera solución que comprende el primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, y antes de acidificar el primer extracto intermedio, lavar y/o calentar el primer extracto intermedio en un disolvente selectivo (por ejemplo, cloroformo o hexano) para el cual la solubilidad de los constituyentes de impurezas en el disolvente selectivo es mayor que la solubilidad de los monómeros y/u oligómeros. En este caso, las impurezas se disuelven en el disolvente selectivo, eliminando así las impurezas del extracto, y se obtiene un segundo extracto intermedio que tiene una pureza mayor que el primer extracto intermedio.

(d) Después de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina para obtener la primera solución que comprende el primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, y después de acidificar posteriormente el primer extracto intermedio, lavar y/o calentar el primer extracto intermedio en un disolvente selectivo (por ejemplo, acetonitrilo) para el cual la solubilidad de los constituyentes de impurezas en el disolvente selectivo es menor que la solubilidad de los monómeros y/u oligómeros. En este caso, los monómeros y/u oligómeros se disuelven en el disolvente selectivo mientras que las impurezas no. Las impurezas se pueden filtrar, dando como resultado un segundo extracto intermedio disuelto en el disolvente selectivo, por lo que el segundo extracto intermedio tiene una pureza más alta que el primer extracto intermedio. El segundo extracto intermedio puede solidificarse posteriormente, por ejemplo, evaporando el disolvente selectivo.

(e) Después de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina para obtener la primera solución que comprende el primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, y después de acidificar posteriormente el primer extracto intermedio, lavar y/o calentar el primer extracto intermedio en un disolvente selectivo (por ejemplo, cloroformo o hexano) para el cual la solubilidad de los constituyentes de impurezas en el disolvente selectivo es mayor que la solubilidad de los monómeros y/u oligómeros. En este caso, las impurezas se disuelven en el disolvente selectivo, eliminando así las impurezas del extracto, y se obtiene un segundo extracto intermedio que tiene una pureza mayor que el primer extracto intermedio.

(f) Después de obtener un compuesto que comprende cutina de una porción de materia vegetal que contiene cutina y antes de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina, exponer el compuesto a dióxido de carbono supercrítico para reducir selectivamente una concentración de al menos uno de proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos, aldehídos y ceras.

(g) Después de despolimerizar o despolimerizar parcialmente la cutina para obtener la primera solución que comprende el primer extracto intermedio disuelto en el primer disolvente, y antes o después de acidificar el primer extracto intermedio, filtrar la solución para eliminar los componentes de impureza no disueltos, por ejemplo pasando la solución a través de un filtro.

En algunas realizaciones, al menos una porción del extracto de la planta puede incluir monómeros que incluyen múltiples grupos funcionales (por ejemplo, uno de al menos hidroxilo, carboxilo, epoxi, olefina, etc.). Por ejemplo, en algunas realizaciones, los monómeros pueden incluir múltiples grupos funcionales del mismo tipo (por ejemplo, sustituidos con dihidroxilo y trihidroxilo). En algunas realizaciones, los monómeros pueden incluir múltiples grupos funcionales, al menos uno de los cuales es diferente del grupo o grupos funcionales restantes (es decir, incluye más de un tipo de grupo funcional). Estos grupos funcionales pueden ser químicamente reactivos, permitiendo la formación

de redes altamente entrecruzadas, a diferencia de sus análogos monofuncionales (que forman dímeros) o sus análogos difuncionales (que pueden polimerizarse en cadenas lineales). Las propiedades de barrera (es decir, la capacidad de dichos extractos para formar un recubrimiento/barrera agrícola eficaz contra los estresores bióticos o abióticos) generalmente están controlados por la composición química y el grado de entrecruzamiento. Los ácidos grasos polihidroxiados (así como ésteres de los mismos y oligómeros monoméricos) son multifuncionales y, por lo tanto, capaces de formar polímeros altamente entrecruzados. Sin embargo, tales ácidos grasos polihidroxiados no están actualmente disponibles comercialmente. Por lo tanto, dichos ácidos grasos hidroxiados pueden sintetizarse u obtenerse de una fuente biológica adecuada. Dado que la cutina de muchas plantas y/u órganos vegetales (por ejemplo, cáscaras de frutas, sacos de jugo, hojas, brotes, etc.) están compuestas de ácidos grasos mono y polihidroxiados (o pueden descomponerse en ácidos grasos mono o polihidroxiados), una composición de extracto de tales plantas y/u órganos de plantas pueden proporcionar una fuente biológica adecuada de ácidos grasos mono y/o polihidroxiados.

En algunas realizaciones, los monómeros de cutina incluidos en las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento pueden ser ácidos grasos mono y/o polihidroxiados y/o ésteres de los mismos en una combinación adecuada para usar en formulaciones de recubrimiento, por ejemplo, para proteger especies de plantas contra estresores ambientales y/o bióticos. Dado que las bacterias, los hongos y las plagas identifican fuentes de alimentos a través del reconocimiento de moléculas específicas en la superficie de los productos agrícolas, el recubrimiento de productos agrícolas con una formulación que incluye realizaciones de las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento puede hacer que los productos agrícolas sean poco atractivos o irreconocibles para dichas bacterias, hongos y plagas. Tales formulaciones pueden, por ejemplo, también alterar el entorno químico de la superficie de los productos agrícolas, haciendo que la superficie sea desfavorable para el crecimiento de bacterias, hongos o plagas. Además, tales formulaciones también pueden configurarse para evitar simultáneamente la pérdida de humedad de los productos agrícolas y/o su oxidación por el aire ambiental y/o impartir resistencia al daño mecánico y/o fotodegradación y/o retrasar la maduración, minimizando así la descomposición y aumentando la vida útil de los productos agrícolas ayudando en la resistencia a estresores abióticos.

Las realizaciones de las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento pueden sintetizarse o extraerse de la materia vegetal, incluidos los productos de desecho agrícolas, y pueden incluirse en formulaciones de recubrimiento para proteger productos agrícolas de estresores ambientales y bióticos. Las realizaciones de las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento proporcionan varias ventajas, que incluyen, por ejemplo: (1) formación de formulaciones de recubrimiento agrícola que pueden proteger los productos agrícolas de estresores bióticos (es decir, bacterias, virus, hongos o plagas); (2) formación de formulaciones de recubrimientos agrícolas que pueden evitar la evaporación del agua y/o la difusión de oxígeno y/u otras especies gaseosas (por ejemplo, dióxido de carbono y etileno); (3) extensión de la vida útil de los productos agrícolas, por ejemplo, productos poscosecha, sin refrigeración; (4) introducción de estabilidad mecánica en la superficie de los productos agrícolas, ayudando a prevenir los tipos de magulladuras y ruptura de la superficie que aceleran el deterioro; (5) reducción de la fotodegradación de los productos agrícolas; (6) el uso de materiales de desecho agrícolas para obtener las composiciones de extractos de plantas, que a su vez ayudan a eliminar los ambientes de reproducción de bacterias, hongos y plagas, y desvían los materiales de los vertederos; (7) uso en el sitio de pesticidas para proteger las plantas, minimizando así el impacto nocivo de los pesticidas para la salud humana y el medio ambiente; y (8) extracción de productos de desecho comestibles y/o naturales, haciendo que las composiciones de extractos de plantas sean seguras para el consumo humano.

Un método para preparar una composición de extracción de plantas puede incluir el tratamiento térmico y/o mecánico y/o enzimático y/o químico de la materia vegetal para separar al menos parcialmente la porción que contiene cutina de la porción que no contiene cutina de la materia vegetal. En algunas realizaciones, la materia vegetal se somete a temperatura y/o presión elevadas en un medio acuoso (por ejemplo, como en cocción a presión) para separar parcialmente la porción que contiene cutina de la porción que no contiene cutina de la materia vegetal. Alternativamente, la materia vegetal puede someterse a temperaturas más bajas (por ejemplo, como en congelación) para separar parcialmente la porción que contiene cutina de la porción que no contiene cutina de la materia vegetal. En algunas realizaciones, la materia vegetal se somete a sonicación en un medio acuoso para separar parcialmente la porción que contiene cutina de la porción que no contiene cutina de la materia vegetal. Opcionalmente, la porción que contiene cutina se calienta en una mezcla de oxalato de amonio y ácido oxálico para ayudar a la separación de la cutina de la porción que no contiene cutina (es decir, el resto de la cutícula y la materia vegetal no deseada). Opcionalmente, esta separación se puede lograr (o ayudar) enzimáticamente usando enzimas capaces de hidrolizar enlaces éster y/o alternativamente usando enzimas capaces de romper polisacáridos que comprenden la porción de la planta que no contiene cutina. Opcionalmente, la porción que contiene cutina se calienta a reflujo en al menos un disolvente orgánico (tal como cloroformo y/o metanol) para eliminar ceras residuales y/o cualquier componente polar soluble restante de la cutina. Alternativamente, la eliminación de las ceras residuales y los componentes solubles restantes se puede lograr utilizando CO₂ supercrítico o H₂O supercrítica.

La cutina (o componente que contiene cutina) obtenida de la materia vegetal se calienta a reflujo en un disolvente que tiene un pH alto (por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 10 a 14, y típicamente en el intervalo de 12 a 14), por ejemplo, un disolvente que se alcaliniza con alcóxido de metal o hidróxido de metal (o una fuente alternativa de alcóxido o hidróxido) para despolimerizar al menos parcialmente la cutina y obtener un extracto intermedio que incluye una pluralidad de monómeros de cutina esterificados o de ácidos grasos, sus oligómeros o mezclas de los mismos. El

5 disolvente de pH alto puede ser uno en el que los monómeros y/u oligómeros son altamente solubles, pero uno o más de los otros componentes del compuesto que contiene cutina (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos) es insoluble o es menos soluble que los monómeros y/u oligómeros. Como tal, después del proceso de despolimerización, las impurezas no disueltas pueden filtrarse de la solución. En algunas realizaciones, el disolvente de pH alto incluye etanol, metanol u otro alcohol que tiene metal (por ejemplo, metal de sodio), alcóxido de metal o hidróxido de metal disuelto en él.

10 En algunas realizaciones, el disolvente de pH alto está sustancialmente libre de agua (por ejemplo, menos del 5% de agua en masa) o tiene un contenido de agua relativamente bajo (por ejemplo, menos del 50%, menos del 40%, menos del 35%, menos del 30%, menos del 25%, menos del 20%, menos del 15% o menos del 10% de agua en masa). Sin desear limitarse a la teoría, se ha descubierto que el uso de disolventes que no contienen agua o de bajo contenido de agua hace que las composiciones de extractos de plantas resultantes, cuando se solidifican (por ejemplo, después de la eliminación del disolvente de la composición), sean mucho más tratables (por ejemplo, para ser un polvo sólido en lugar de una masa pegajosa) y tener una coloración sustancialmente reducida. Es decir, incluso después de las etapas de purificación posteriores, se encontró que las composiciones de extractos de plantas solidificadas que se formaron mediante la despolimerización de la cutina en un disolvente de pH alto que contenía una cantidad sustancial de agua (por ejemplo, más del 50% de agua en masa) dieron como resultado una masa pegajosa con una cantidad sustancial de coloración, mientras que las composiciones de extracto formadas a través de la despolimerización de cutina en un disolvente que no contiene agua o de bajo contenido de agua pudieron purificarse en un polvo de flujo libre de color amarillo/naranja hasta incoloro. Se ha encontrado que los recubrimientos agrícolas formados a partir de composiciones de extractos de plantas con baja coloración y con la consistencia en polvo descrita anteriormente pueden ser sustancialmente indetectables para el ojo humano, sin modificar la apariencia del producto agrícola al que se aplican. Por otro lado, los recubrimientos formados a partir de extractos con niveles más altos de coloración y/o pegajosos no pueden depositarse de manera uniforme y pueden hacer que el producto agrícola recubierto parezca decolorado y/o dañado.

15 Las razones de la diferencia sustancial en el color y la consistencia de las composiciones solidificadas resultantes cuando se usan disolventes que contienen agua y los que no contienen agua (o bajo contenido de agua) para la despolimerización no están claros. Sin embargo, sin querer limitarse a la teoría, se presume que el volumen estérico del nucleófilo dicta las especies que se despolimerizan, incluidos los componentes en trazas, y que una mezcla indeseable de especies despolimerizadas y componentes en trazas resultantes de la despolimerización disolventes que contienen agua da lugar a color y/o consistencia pegajosa en la composición del extracto.

20 A continuación, la solución que comprende el extracto intermedio disuelto en el disolvente de pH alto se acidifica para hacer que las unidades de monómero y/u oligómero se protonen o se vuelvan neutras (es decir, para generar los correspondientes ácidos grasos libres y/o ésteres grasos y estar en un estado que les permita formar posteriormente un recubrimiento agrícola). En los casos en que el extracto intermedio se obtiene de la despolimerización mediada por alcóxido (metal), el pH del disolvente y el extracto intermedio se pueden ajustar para que estén en el intervalo de aproximadamente 6,5 a 9,0. En los casos en que el extracto intermedio se obtiene de la despolimerización mediada por hidróxido (metal), el pH del disolvente y el extracto intermedio se pueden ajustar para que estén en el intervalo de aproximadamente 1,0 a 6,5. Alternativamente, en lugar de despolimerizar en un disolvente alcalinizado y posteriormente acidificarse, la cutina se puede despolimerizar al menos parcialmente en condiciones ácidas para obtener un extracto intermedio que incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o mezclas de cutina de ácido graso.

25 El extracto intermedio se precipita y/o extrae y purifica (tal como mediante lavado con uno o más disolventes selectivos) para obtener el extracto de la planta de manera que el extracto de la planta esté sustancialmente libre de los compuestos acompañantes derivados de la planta (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos). La purificación adicional por cromatografía o recristalización en disolvente selectivo también se puede llevar a cabo después del lavado para obtener el extracto final.

30 En algunas realizaciones, después de la despolimerización en el disolvente de pH alto para obtener el extracto intermedio, en lugar de acidificar directamente el disolvente de pH alto y el extracto intermedio disuelto, el extracto intermedio se precipita primero (es decir, se solidifica), por ejemplo mediante evaporación de al menos una porción (y en algunos casos sustancialmente todo) del disolvente de pH alto. El extracto intermedio solidificado se disuelve en un disolvente polar como el agua para obtener una segunda solución, y la segunda solución se acidifica a un pH en el intervalo de 1 a 6,5. La acidificación de la segunda solución que comprende el disolvente polar y el extracto intermedio puede hacer que el extracto intermedio se resolidifique, después de lo cual el extracto intermedio se puede filtrar de la segunda solución. El extracto intermedio resolidificado se puede disolver luego en otro disolvente, por ejemplo etanol, para formar la composición final del extracto de planta. Alternativamente, el extracto intermedio resolidificado puede filtrarse selectivamente para eliminar impurezas adicionales y, de este modo, obtener un segundo extracto intermedio que tenga una pureza más alta que el extracto intermedio. Por ejemplo, el segundo extracto intermedio se puede obtener lavando el extracto intermedio en acetonitrilo, como se describió previamente. Finalmente, el segundo extracto intermedio se puede disolver en otro disolvente, por ejemplo etanol, para formar la composición final del extracto de planta.

En otras realizaciones adicionales, después de la despolimerización en el disolvente de pH alto para obtener el extracto intermedio, en lugar de acidificar directamente el disolvente de pH alto y el extracto intermedio disuelto, al menos el 25% del disolvente de pH alto se evapora primero, luego se agrega un disolvente polar tal como agua para formar una segunda solución, y la segunda solución se acidifica a un pH en el intervalo de 1 a 6,5. La acidificación de la segunda solución que comprende el disolvente polar y el extracto intermedio puede hacer que el extracto intermedio precipite (es decir, se solidifique), después de lo cual el extracto intermedio se puede filtrar de la segunda solución. El extracto intermedio solidificado se puede disolver luego en otro disolvente, por ejemplo etanol, para formar la composición final del extracto de planta. Alternativamente, el extracto intermedio solidificado se puede filtrar selectivamente para eliminar impurezas adicionales y de ese modo obtener un segundo extracto intermedio que tenga una pureza más alta que el extracto intermedio. Por ejemplo, el segundo extracto intermedio se puede obtener lavando el extracto intermedio en acetonitrilo, como se describió previamente. Finalmente, el segundo extracto intermedio se puede disolver en otro disolvente, por ejemplo etanol, para formar la composición final del extracto de planta.

Como se usa en el presente documento, "materia vegetal" se refiere a cualquier porción de una planta que contiene cutina que incluye, por ejemplo, frutas (en el sentido botánico, incluyendo cáscaras de frutas y sacos de jugo), hojas, tallos, cortezas, semillas, flores, o cualquier otra porción de la planta.

Como se usa en este documento, los términos "alrededor de" y "aproximadamente" generalmente significan más o menos 10% del valor indicado. Por ejemplo, "aproximadamente 250 μm " incluiría 225 μm a 275 μm , y "aproximadamente 1.000 μm " incluiría 900 μm a 1,100 μm .

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático de un método 100 para preparar una composición de extracto de planta. El método 100 incluye el tratamiento térmico de una materia vegetal para separar al menos parcialmente una porción que contiene cutina de la materia vegetal, en 102. El tratamiento térmico puede incluir, por ejemplo, calentar la materia vegetal (por ejemplo, con vapor, en agua o en otro disolvente), congelando la planta o sometiendo la materia vegetal a tratamientos térmicos cíclicos. La materia vegetal puede incluir cualquier materia vegetal adecuado o cualquier otro producto agrícola tal como, por ejemplo, frutas (incluidas las cáscaras de frutas y sacos de jugo), hojas, tallos, cortezas, semillas y flores. En algunas realizaciones, la materia vegetal puede incluir productos de desecho agrícolas tales como, por ejemplo, cáscara de tomate, piel de uva, cáscara de manzana, cáscara de pimienta, cáscara de limón, hoja de limón, cáscara de lima, hoja de lima, cáscara de naranja, hoja de naranja, fruta de naranja, hoja de clementina, fruta de clementina, hoja de mandarina, fruta de mandarina, semillas de guisante, cáscara de pomelo, hoja de pomelo, semilla de pomelo, cáscara de papaya, frutos de cereza, pieles de arándano, cerezas de café, recortes de hierba o cualquier otra planta o porción de planta que pueda producir cualquier realización de las composiciones de extractos de plantas descritas en este documento. En algunas realizaciones, la materia vegetal puede ser una fruta (por ejemplo, un tomate, arándano o uva) y la porción que contiene cutina puede ser una cáscara de la fruta (por ejemplo, una cáscara de tomate o una piel de arándano o piel de uva) de modo que la ebullición puede separar al menos parcialmente la cáscara de la fruta. La fruta se puede lavar para eliminar residuos de la superficie, ceras o escombros antes de la operación 102. Además, la fruta se puede cortar en mitades, cuartos o piezas pequeñas o moler en piezas más finas y luego hervir hasta que las cáscaras o las pieles estén visiblemente separadas de la pulpa de fruta.

El método 100 puede incluir opcionalmente el procesamiento mecánico de la materia vegetal para separar al menos parcialmente la porción que contiene cutina de la materia vegetal, en 104. El proceso mecánico puede realizarse antes y/o después del tratamiento térmico de la materia vegetal (es decir, 102) (por ejemplo, hervir la materia vegetal en agua) para facilitar la separación de la porción que contiene cutina de la materia vegetal. Los procesos mecánicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, centrifugación, (ultra)sonicación, prensado, molienda de bolas, trituración, etc. En algunas realizaciones, la separación mecánica puede incluir separar una cáscara de fruta de la pulpa de fruta. En algunas realizaciones, la eliminación mecánica de la pulpa podría no realizarse y las pieles de la fruta (por ejemplo, las pieles sobrantes de la fruta después del procesamiento de la fruta) pueden macerarse, mezclarse, cortarse, desmenuzarse, procesarse o bien someterse a alguna otra operación de tratamiento mecánico para romper físicamente las pieles de las frutas en trozos más pequeños o más finos. En algunas realizaciones, se puede usar una pluralidad de procesos mecánicos intermedios para obtener la composición de extracto de planta. Por ejemplo, una etapa mecánica puede usarse para separar la cutina de la porción que no contiene cutina, como se describe en el presente documento, o puede usarse para aumentar cualquier otra operación incluida en el método 100. Tales procesos mecánicos pueden incluir cualquiera de los procesos mecánicos descritos en este documento, tales como, por ejemplo, centrifugación, sonicación, (ultra) sonicación, molienda, trituración, filtración, etc.

La porción que contiene cutina se calienta opcionalmente en una mezcla de oxalato de amonio y ácido oxálico para separar la cutina de la porción que no contiene cutina, en 106. Opcionalmente, este proceso también se puede lograr (o ayudar) usando enzimas capaces de descomponer polisacáridos o pectina. Por ejemplo, la cutina puede incluir la capa cuticular de la materia vegetal. El calentamiento en la mezcla de oxalato de amonio y ácido oxálico altera el pegamento pectínico que une la cutícula a las células subyacentes de la materia vegetal y ayuda a liberar la cutícula. Además, esta etapa rompe el pegamento pectínico que se encuentra dentro de las paredes celulares primarias y entre las células vegetales (por ejemplo, en la lámina media que une las células vecinas), ayudando al aislamiento de una porción que contiene cutina. De esta manera, la solución de oxalato de amonio y ácido oxálico puede facilitar al menos parcialmente el desprendimiento químico de los residuos restantes de la porción del material vegetal que contiene cutina (por ejemplo, la eliminación de cualquier pulpa restante de la cáscara de la fruta). El calentamiento se

- puede realizar a cualquier temperatura adecuada (por ejemplo, 35 grados Celsius, 50 grados Celsius, 55 grados Celsius, 60 grados Celsius, 65 grados Celsius, 70 grados Celsius, 75 grados Celsius, 80 grados Celsius, 85 grados Celsius, 90 grados Celsius, 95 grados Celsius o 100 grados Celsius, incluidos todos los intervalos y valores entre ellos y durante cualquier tiempo adecuado (este proceso puede acelerarse si se lleva a cabo bajo presión elevada). Por ejemplo, en algunas realizaciones, la porción que contiene cutina se puede calentar en la mezcla de oxalato de amonio y ácido oxálico a una temperatura de aproximadamente 75 grados Celsius durante aproximadamente 24 horas. En algunas realizaciones, la porción de la planta, por ejemplo, la cáscara de la fruta, después del tratamiento con la solución de oxalato de amonio y ácido oxálico, se puede aislar por filtración y secarse (por ejemplo, secarse al aire en condiciones ambientales, secarse en horno o liofilizarse) para eliminar el agua residual.
- En algunas realizaciones, la cutina puede tratarse opcionalmente con una enzima, en 108. Por ejemplo, la cutina puede tratarse con una enzima tal como una enzima hidrolizante de carbohidratos para digerir o bien eliminar los carbohidratos (por ejemplo, celulosa o pectina) unidos o incrustados dentro de la cutina. Dichas enzimas pueden incluir, por ejemplo, celulasas, pectinasas y hemicelulasas de origen natural o sintéticas. La degradación enzimática puede usarse antes, después o bien en lugar de la operación 106 para obtener la cutina de la porción que no contiene cutina. En algunas realizaciones, se puede emplear el proceso inverso en el que la cutina se puede tratar con una enzima que puede despolimerizar al menos parcialmente la cutina para producir oligómeros de cutina o cualquier combinación de oligómeros de cutina y monómeros de cutina para dejar atrás los componentes que no contienen cutina, que podría filtrarse o bien separarse. Dichas enzimas pueden incluir, por ejemplo, cutinasas, estererasas o lipasas.
- Opcionalmente, la cutina se calienta a reflujo en al menos un disolvente adecuado (por ejemplo, cloroformo y/o metanol) para eliminar ceras solubles o impurezas polares de la cutina, en 110. Por ejemplo, la cutina solo se puede calentar a reflujo únicamente en cloroformo, a reflujo en cloroformo seguido de reflujo en metanol, a reflujo solo en metanol o a reflujo en una mezcla de cloroformo y metanol, o cualquier otro disolvente adecuado (o combinaciones de los mismos) en el que la cera y/o los componentes polares son solubles. En algunas realizaciones, la cutina se puede calentar a reflujo en una solución diluida de una base fuerte (por ejemplo, hidróxido de potasio en agua o en un disolvente alcohólico), o una solución de una base moderadamente fuerte o débil (por ejemplo, carbonato de potasio en agua o en disolvente alcohólico) para eliminar impurezas pigmentadas solubles. Alternativamente, la eliminación de las ceras residuales y los componentes solubles restantes se puede lograr utilizando CO₂ supercrítico o H₂O supercrítica. El calentamiento a reflujo se puede realizar a cualquier temperatura adecuada y durante cualquier período de tiempo adecuado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cutina puede calentarse a reflujo en cloroformo a aproximadamente 60-65 grados Celsius durante aproximadamente 24-36 horas para eliminar cualquier cera y/o compuestos no polares incrustados en la cutina. Esto puede ser seguido por calentamiento a reflujo en metanol a 65-70 grados Celsius durante aproximadamente 4-12 horas, por ejemplo, para eliminar cualquier componente orgánico polar (por ejemplo, flavonoides y glicósidos flavonoides) presentes en la cutina. La finalización de la operación se puede determinar por la claridad de los disolventes. Por ejemplo, el proceso puede monitorearse con instrumentación (por ejemplo, RMN, GC-MS, React-IR, FTIR, espectrofotometría, etc.) configurado para analizar la claridad de los disolventes y puede continuar hasta que se logre una claridad predeterminada. Cada uno de los procesos de extracción con cloroformo y/o metanol se puede realizar en cualquier aparato capaz de calentar a reflujo (es decir, recircular y/o reciclar) los disolventes tales como, por ejemplo, un matraz de reacción equipado con un condensador, un aparato Soxhlet, un extractor de Kumagawa, un extractor asistido por ultrasonido, un robot extractor automatizado o cualquier otro aparato de extracción adecuado. Tal aparato puede, por ejemplo, reducir la cantidad de disolvente usado en el proceso de extracción. Se puede usar cualquier otro disolvente o combinaciones de los mismos (es decir, una mezcla binaria o ternaria) para eliminar impurezas no deseadas. Los disolventes adecuados pueden incluir, por ejemplo, éter dietílico, diclorometano, hexano, éter de petróleo, acetato de etilo, acetona, isopropanol, etanol, acetonitrilo, dióxido de carbono supercrítico, agua supercrítica, agua y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, también se pueden realizar múltiples etapas de extracción en uno o más disolventes. En algunas realizaciones, las etapas intermedias de tratamiento enzimático también se pueden realizar entre los procesos de extracción con disolvente, por ejemplo, para liberar compuestos no deseados de la cutina. La solución obtenida después de la operación 110 puede incluir una muestra relativamente pura de la cutina incluida en la porción de la planta junto con cualquier polisacárido unido o embebido en forma residual (por ejemplo, celulosa), metabolitos de la planta (por ejemplo, flavonoides) y/o proteínas.
- La cutina se calienta luego en una solución de alcóxido de metal o hidróxido de metal para despolimerizar al menos parcialmente la cutina y obtener un extracto intermedio que incluye una pluralidad de ésteres y/o ácidos grasos monoméricos y/u oligoméricos de cutina (o combinaciones de los mismos), en 112. El alcóxido de metal puede incluir, por ejemplo, metóxido de sodio, etóxido de sodio, isopropóxido de sodio, n-propóxido de sodio, isobutóxido de sodio, n-butóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, iso-propóxido de potasio, n-propóxido de potasio, isobutóxido de potasio o n-butóxido de potasio. El hidróxido de metal puede incluir, por ejemplo, hidróxidos de metal del Grupo I o del Grupo II, tales como hidróxido de litio, sodio, potasio, calcio, rubidio o cesio. También se incluyen precursores o compuestos que generarán alcóxido o hidróxido en un medio de reacción adecuado (tales como metales puros (por ejemplo, sodio metálico) u óxidos en metanol o amoníaco en agua). El calentamiento a reflujo de la cutina en presencia del alcóxido de metal o hidróxido de metal se puede realizar a cualquier temperatura adecuada y durante cualquier período de tiempo adecuado tal como, por ejemplo, a aproximadamente 65 grados Celsius durante aproximadamente 24 horas. En algunas realizaciones, el calentamiento a reflujo de la cutina en presencia del alcóxido

de metal para obtener ésteres grasos (u oligómeros de los mismos) se puede llevar a cabo en reactivos anhidros, disolventes anhidros, una atmósfera cerrada y/o una atmósfera nitrogenada para favorecer la formación del éster sobre la saponificación y la formación de ácido. En algunas realizaciones, la temperatura y/o el tiempo de calentamiento a reflujo pueden ser tales que la cutina se despolimerice solo parcialmente para producir una combinación predeterminada de oligómeros y monómeros. En algunas realizaciones, la temperatura y/o el tiempo de calentamiento a reflujo pueden ajustarse de tal manera que la cutina se despolimerice en su mayoría por el alcóxido de metal o el hidróxido de metal en una pluralidad de ésteres grasos o ácidos grasos derivados de la cutina monomérica, respectivamente. En algunas realizaciones, el calentamiento a reflujo en el alcóxido de metal o el hidróxido de metal se puede realizar en una mezcla del alcóxido de metal o el hidróxido de metal y un disolvente, por ejemplo, metanol, etanol, hexano, tolueno, etc. En el caso de la despolimerización de cutina con el hidróxido de metal, también se puede utilizar agua como disolvente para obtener ácidos grasos derivados de la cutina. En algunas realizaciones, el disolvente puede incluir metanol. La concentración de alcóxido de metal, disolvente y/o el pH de la solución pueden, por ejemplo, facilitar la preservación de los componentes despolimerizados de cutina en forma de éster o ácido monomérico, lo que puede evitar la oligomerización o repolimerización de los monómeros de cutina liberados incluidos en el extracto intermedio. En algunas realizaciones, la despolimerización y transesterificación de la cutina para obtener monómeros de cutina esterificados se puede llevar a cabo con calentamiento a reflujo en una solución de metanol que contiene trifluoruro de boro y/o un alcóxido de metal (por ejemplo, metóxido de sodio).

En algunas realizaciones, después de la despolimerización, cualquier sólido no despolimerizado se puede eliminar de la mezcla de reacción mediante, por ejemplo, filtración o centrifugación. El filtrado que contiene monómeros de cutina solubilizados se somete luego a un ajuste de pH. El pH del extracto intermedio obtenido después de la despolimerización con alcóxido de metal se ajusta para que esté en el intervalo de aproximadamente 6,5 a 9,0 en 114, incluidos todos los intervalos y valores entre ellos. En algunas realizaciones, el pH del extracto intermedio obtenido después de la despolimerización con hidróxido de metal se ajusta para que esté en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 6,5, en 114. En algunas realizaciones, el ajuste del pH puede realizarse directamente en el medio de reacción de despolimerización (por ejemplo, KOH metanólico). Opcionalmente, el disolvente de reacción se puede eliminar, por ejemplo, por evaporación para obtener un extracto crudo concentrado que luego se puede reconstituir en un disolvente diferente de la reacción de despolimerización (por ejemplo, evaporación de metanol y reconstitución con agua) antes del ajuste del pH. Por ejemplo, el pH se puede ajustar para que esté en el intervalo de 1,5 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 4 a aproximadamente 6,5, aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5, aproximadamente 5 a aproximadamente 6,5, o aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,5, incluidos todos los intervalos y valores entre ellos. El ajuste del pH se puede realizar usando cualquier ácido adecuado tal como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido ascórbico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido bórico, cualquier otro ácido adecuado, cualquier otro agente de ajuste de pH adecuado, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el ajuste del pH puede ser suficiente para protonar un grupo hidroxilo secundario y/o primario de la pluralidad de monómeros de cutina esterificados, pero insuficiente para protonar un grupo carboxilato presente como resultado de la despolimerización a pH alcalino. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los monómeros de cutina liberados pueden incluir ésteres de un ácido graso, un ácido graso hidroxilado, un ácido graso dihidroxilado y/o un ácido graso trihidroxilado. En algunas realizaciones, los monómeros de cutina liberados pueden incluir un ácido graso, un ácido graso hidroxilado, un ácido graso dihidroxilado y/o un ácido graso trihidroxilado. En algunas realizaciones, los monómeros de cutina liberados pueden incluir las sales de un ácido graso, un ácido graso hidroxilado, un ácido graso dihidroxilado y/o un ácido graso trihidroxilado. Al reducir el pH del extracto intermedio que incluye uno o más de estos ésteres o ácidos grasos hidroxilados, los grupos hidroxilo secundarios son protonados primero (incluidos en los ácidos grasos dihidroxilados y ácidos grasos trihidroxilados), seguidos por los grupos hidroxilo primarios (incluidos en ácidos grasos trihidroxilados, ácidos grasos dihidroxilados y ácidos grasos monohidroxilados). Cualquier disminución adicional del pH del extracto intermedio obtenido de la despolimerización de cutina mediada por hidróxido también puede protonar el grupo carboxilato de los monómeros de cutina obtenidos, lo que modificará la solubilidad de los monómeros en un medio de reacción polar. Por lo tanto, el pH se puede ajustar de manera que se pueda controlar el grado de protonación para ajustar los métodos posteriores de aislamiento del monómero. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el pH de una solución del extracto intermedio se puede ajustar para promover preferentemente la precipitación de los monómeros de cutina de ácido graso (y oligómeros) de la solución y facilitar la recuperación de los monómeros (y oligómeros) mediante, por ejemplo, filtración o centrifugación. En este ejemplo, el pH de una solución del extracto intermedio en agua se puede ajustar para que sea aproximadamente de 1 a 3, de modo que los monómeros (y oligómeros) de cutina grasos precipiten de la solución y los sólidos se puedan recuperar por filtración o centrifugación.

El extracto intermedio se resolidifica en 116. La resolidificación puede incluir, por ejemplo, precipitación de los ésteres grasos o ácidos grasos derivados de la cutina de la solución por evaporación del disolvente o disolventes o la adición de un agente que induce precipitación (tales como sales, ácidos, disolventes desfavorables o agentes de coprecipitación).

Opcionalmente, el extracto crudo puede purificarse lavando el extracto precipitado con un disolvente selectivo (por ejemplo, acetonitrilo) o combinaciones de disolventes selectivos, en 118, y/o recristalización de los monómeros de cutina extraídos, en 120, y/o separación cromatográfica y aislamiento de los monómeros de cutina, en 122.

En algunas realizaciones, el extracto crudo se calienta a reflujo en al menos un disolvente adecuado o (por ejemplo, acetonitrilo, acetona, etc.) o combinaciones de los mismos para eliminar impurezas oligoméricas, fenólicas y coloreadas, en 118. Alternativamente, la eliminación de impurezas oligoméricas, fenólicas y coloreadas se puede lograr utilizando CO₂ supercrítico o H₂O supercrítica. El calentamiento a reflujo se puede realizar a cualquier temperatura adecuada y durante cualquier período de tiempo adecuado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el extracto crudo puede calentarse a reflujo en acetonitrilo a aproximadamente 80-85 grados Celsius durante aproximadamente 24-36 horas para solubilizar componentes monoméricos, dejando un residuo parcialmente soluble y/o insoluble de impurezas oligoméricas, fenólicas y coloreadas. La finalización de la operación se puede determinar por la claridad de la solución enriquecida con monómero. Por ejemplo, el proceso puede monitorearse con instrumentación (por ejemplo, RMN, GC-MS, React-IR, FTIR, espectrofotometría, etc.) configurada para analizar la claridad de los disolventes y puede continuar hasta que se logre una claridad predeterminada. Los procesos de extracción posteriores a la despolimerización se pueden realizar en cualquier aparato capaz de calentamiento a reflujo (es decir, recircular y/o reciclar) los disolventes tales como, por ejemplo, un aparato Soxhlet, un extractor Kumagawa, un extractor asistido por ultrasonido, un robot extractor automatizado, o cualquier otro aparato de extracción adecuado. Tal aparato puede, por ejemplo, reducir la cantidad de disolvente usado en el proceso de extracción. Se puede usar cualquier otro disolvente o combinaciones de los mismos (es decir, una mezcla binaria o ternaria) para eliminar impurezas no deseadas. Los disolventes adecuados pueden incluir, por ejemplo, éter dietílico, diclorometano, hexano, éter de petróleo, acetato de etilo, acetona, isopropanol, etanol, acetonitrilo, dióxido de carbono supercrítico, agua supercrítica, agua y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, también se pueden realizar múltiples etapas de extracción en uno o más disolventes. En algunas realizaciones, las etapas intermedias de tratamiento enzimático también se pueden realizar entre los procesos de extracción con disolventes, por ejemplo, para liberar compuestos no deseados del extracto crudo. La solución resultante puede resolidificarse. La resolidificación puede incluir, por ejemplo, la precipitación de los ésteres grasos o ácidos grasos derivados de la cutina de la solución por evaporación del disolvente o disolventes o la adición de un agente que induce precipitación (tal como sales, disolventes desfavorables o agentes de coprecipitación). El extracto de planta obtenido usando el método 100 puede estar sustancialmente libre de compuestos acompañantes derivados de plantas (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos).

En algunas realizaciones, la composición del extracto de planta obtenida usando el método 100 o cualquier otro método descrito en el presente documento, puede incluir cualquier combinación adecuada de monómeros de cutina que incluyen, por ejemplo, ácidos grasos C₁₆- ω -hidroxilados y/o ácidos grasos C₁₆, hidroxilados y/o ácidos grasos C₁₆, dihidroxilados y/o ácidos grasos C₁₆, trihidroxilados y/o ácidos grasos C₁₆- ω -hidroxilados-oxo, y/o ácidos grasos C₁₈- ω -hidroxilados-oxo y/o ácidos grasos C₁₈ hidroxilados, y/o ácidos grasos C₁₈ dihidroxilados, y/o ácidos grasos C₁₈ trihidroxilados, y/o ácidos grasos C₁₈- ω -hidroxi-oxo, y/o ácidos grasos C₁₈- ω -hidroxilados-epoxilados, y ácidos grasos residuales, y/o ésteres de dichas familias de ácidos grasos C₁₆ hidroxilados y/o ácidos grasos C₁₈ hidroxilados y ácidos grasos residuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de extracto de planta puede incluir una primera fracción que incluye ácidos grasos C₁₆ hidroxilados o ésteres grasos C₁₆ hidroxilados en el intervalo de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 100% en peso, una segunda fracción que incluye ácidos grasos C₁₈ hidroxilados o ésteres grasos C₁₈ hidroxilados en el intervalo de 0% en peso a aproximadamente 90% en peso, y una tercera fracción que incluye ácidos grasos residuales o ésteres grasos residuales en el intervalo de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 75% en peso. En algunas realizaciones, la composición de extracto de planta puede incluir una primera fracción que incluye ácidos grasos C₁₆ hidroxilados o ésteres grasos C₁₆ hidroxilados en el intervalo de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso, una segunda fracción que incluye ácidos grasos C₁₈ hidroxilados o ésteres grasos C₁₈ hidroxilados en el intervalo de 0% en peso a aproximadamente 35% en peso, y una tercera fracción que incluye ácidos grasos residuales o ésteres grasos residuales en el intervalo de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 23% en peso. En algunas realizaciones, la combinación y concentración relativa de los ácidos grasos C₁₆ hidroxilados (o ésteres grasos C₁₆ hidroxilados), los ácidos grasos C₁₈ hidroxilados (o ésteres grasos C₁₈ hidroxilados) y los ácidos grasos residuales (o ésteres grasos residuales) pueden controlarse ajustando los parámetros del proceso (por ejemplo, condiciones de despolimerización y elección de las condiciones de extracción, resolidificación, lavado y purificación posteriores a la despolimerización) incluidas en el método 100, o combinando los extractos de múltiples fuentes vegetales. Los ácidos grasos C₁₆ hidroxilados pueden incluir, pero no se limitan a, al menos uno de ácido 16-hidroxihexadecanoico, ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico, ácido 9,10,16-trihidroxihexadecanoico y ácido 16-hidroxi-10-oxohexadecanoico. Los ésteres grasos C₁₆ hidroxilados pueden incluir, pero no se limitan a, al menos uno de 16-hidroxihexadecanoato de metilo, 9(10),16-dihidroxihexadecanoato de metilo, 9,10,16-trihidroxihexadecanoato de metilo y 16-hidroxi-10-oxohexadecanoato de metilo. Los ácidos grasos C₁₈ hidroxilados pueden incluir al menos uno de ácido 18-hidroxi-9,10-oxooctadecanoico, ácido 9(10),18-dihidroxi-9,10-oxooctadecanoico, ácido 9,10,18-trihidroxi-9,10-oxooctadecanoico y ácido 18-hidroxi-9,10-epoxi-octadecanoico. Los ésteres grasos C₁₈ hidroxilados pueden incluir al menos uno de 18-hidroxi-9,10-epoxi-octadecanoato de metilo, 9(10),18-dihidroxi-9,10-epoxi-octadecanoato de metilo, 9,10,18-trihidroxi-9,10-epoxi-octadecanoato de metilo y 18-hidroxi-9,10-epoxi-octadecanoato de metilo.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera fracción puede incluir aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso de un ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico (o el éster del mismo), aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 27% en peso de un ácido 16-hidroxihexadecanoico (o el éster del mismo), y 0% en peso a aproximadamente 35% en peso de un ácido 16-hidroxi-10-oxohexadecanoico (o el éster del mismo). En algunas realizaciones, la segunda fracción puede incluir al menos 0% en peso a aproximadamente 100%

en peso de un ácido 9,10,18-trihidroxiocadecanoico (o el éster del mismo). En algunas realizaciones, la segunda fracción también puede incluir 0% en peso a aproximadamente 8% en peso de un ácido 9,10,18-trihidroxiocadecanoico (o el éster del mismo), al menos 0% en peso a aproximadamente 9% en peso de un ácido ω -hidroxiocadecanoico (o el éster del mismo), y/o al menos 0% en peso a aproximadamente 33% en peso de un ácido co-hidroxi-9,10-epoxi-ocadecanoico (o el éster del mismo). Los ácidos grasos residuales (y/o ésteres grasos) pueden incluir cualquier otro ácido graso (o éster graso), excluyendo los ácidos grasos C₁₆ y C₁₈ hidroxilados (o ésteres grasos) en cualquier proporción o combinación, tal como por ejemplo, ácido hexadecanoico, ácidos dicarboxílicos, ácido 9,10-dihidroxihexadecano-1,16-dioico, ácido 9,12-octadecadienoico, ácido trans-9-octadecenoico, ácido cis-9-octadecenoico, ácido octadecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido 22-hidroxidocosanoico, dihidroxihexadecano, metil-n, co-dihidroxiocadecanoato, ácido cumárico, ácido ferúlico, otros ácidos grasos C₁₆ o C₁₈, sus ésteres o cualquier otro ácido graso menor a C₁₈ (o ester de los mismos) incluidos en una porción una planta a partir de la cual se prepara la composición del extracto de planta. Además, las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento pueden estar sustancialmente libres de compuestos acompañantes derivados de plantas (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehidos).

Las concentraciones relativas de los diversos monómeros de cutina en el extracto pueden depender de la materia vegetal de origen o de otro producto agrícola utilizado para preparar el extracto de la planta. En algunas realizaciones, se puede seleccionar una planta o una porción de material vegetal de tal manera que la composición de los monómeros de cutina que forman la capa cuticular en la porción de la planta rinda las composiciones de extractos de plantas descritas en este documento. En algunas realizaciones, la materia vegetal puede incluir productos de desecho agrícolas tales como, por ejemplo, cáscara de tomate, pieles de uvas, cáscara de manzana, cáscara de pimiento, cáscara de limón, hoja de limón, cáscara de lima, hoja de lima, cáscara de naranja, hoja de naranja, fruta de naranja, hoja de clementina, fruta de clementina, hoja de mandarina, fruta de mandarina, semillas de guisante, cáscara de pomelo, hoja de pomelo, semilla de pomelo, cáscara de papaya, frutos de cereza, pieles de arándano, cerezas de café, recortes de hierba o cualquier otra planta o porción de planta que pueda producir cualquier realización de las composiciones de extractos de plantas descritas en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el extracto de la planta puede ser un extracto de cáscara de tomate. En tales realizaciones, el extracto de cáscara de tomate puede incluir, por ejemplo, aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 85% en peso de un ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico (o el éster del mismo), aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 7% en peso de un ácido 16-hidroxihexadecanoico (o el éster del mismo), aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 4% en peso de un ácido 9,10,18-trihidroxiocadecanoico (o el éster del mismo), y aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 25% en peso de ácidos grasos residuales (o ester de los mismos). Por ejemplo, la composición de extracto de cáscara de tomate puede incluir aproximadamente 66% en peso, aproximadamente 67% en peso, aproximadamente 68% en peso, aproximadamente 69% en peso, aproximadamente 70% en peso, aproximadamente 71% en peso, aproximadamente 72% en peso, aproximadamente 73% en peso, aproximadamente 74% en peso, aproximadamente 75% en peso, aproximadamente 76% en peso, aproximadamente 77% en peso, aproximadamente 78% en peso, aproximadamente 79% en peso, aproximadamente 80% en peso, aproximadamente 81% en peso, aproximadamente 82% en peso, aproximadamente 83% en peso, o aproximadamente 84% en peso del ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico (o el éster del mismo), incluyendo todos los intervalos entre ellos. Además, la composición de extracto de cáscara de tomate puede incluir aproximadamente 4% en peso, aproximadamente 5% en peso, o aproximadamente 6% en peso del ácido 16-hidroxihexadecanoico (o el éster del mismo), incluyendo todos los intervalos entre ellos. El ácido 9,10,18-trihidroxiocadecanoico (o el éster del mismo) puede ser aproximadamente 2% en peso, o aproximadamente 3% en peso, incluidos todos los intervalos entre ellos, y los ácidos grasos residuales (o ester de los mismos) pueden ser aproximadamente 21% en peso %, aproximadamente 22% en peso, aproximadamente 23% en peso, o aproximadamente 24% en peso, incluidos todos los intervalos entre ellos.

En algunas realizaciones, la planta o porción de la planta seleccionada para obtener la composición de extracto de planta puede incluir naturalmente proporciones más altas de los ácidos grasos C₁₆ y/o C₁₈ hidroxilados (o los ésteres de los mismos). Por ejemplo, las porciones de la planta seleccionadas para obtener las composiciones de extractos de planta descritas en el presente documento pueden incluir una mayor proporción del ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico (o el éster del mismo) de modo que la composición del extracto de planta obtenida de la porción de la planta tiene una concentración del ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico (o el éster del mismo) como se describe en el presente documento (por ejemplo, aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso de la primera fracción, es decir, la fracción del ácido graso C₁₆ hidroxilado (o el éster del mismo)). En algunas realizaciones, se pueden seleccionar diversas combinaciones de diferentes especies de plantas y/o porciones de plantas (es decir, órganos de plantas) para ajustar las concentraciones relativas de los ácidos grasos C₁₆ y/o C₁₈ hidroxilados (o ester de los mismos) obtenidos en la composiciones de los extractos de plantas descritas en el presente documento. Los ácidos grasos dihidroxilados (por ejemplo, el ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico) (o los ester de los mismos) y los ácidos grasos trihidroxilados (por ejemplo, ácido 9,10,18-trihidroxiocadecanoico) (o los ester de los mismos) pueden formar redes fuertemente unidas con alta densidad de entrecruzamiento y baja permeabilidad con respecto a los ácidos grasos monohidroxilados (o los ester de los mismos). Por lo tanto, las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento pueden incluir una proporción relativa de los ácidos grasos dihidroxilados (o los ester de los mismos) y los ácidos grasos trihidroxilados (o los ester de los mismos), que pueden permitir que las composiciones de extractos de la planta se usen en formulaciones de recubrimientos agrícolas. Tales recubrimientos se pueden usar para recubrir varias porciones de las plantas, tales

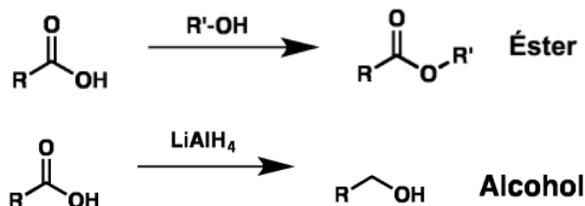
como, por ejemplo, tallos, brotes, flores, frutas, hojas, semillas, raíces, de las plantas etc., y prevenir la pérdida de humedad, la difusión de oxígeno (que conduce a la oxidación), estresores bióticos, arañazos o daños en la superficie, etc. Tales recubrimientos también pueden usarse para retrasar la maduración. Dado que las composiciones de extractos de plantas se obtienen de fuentes naturales, las composiciones de extractos de plantas pueden ser seguras para el consumo humano. Además, las composiciones de extractos de plantas pueden ser biodegradables.

En algunas realizaciones, un método para proteger una porción de material vegetal de estresores ambientales y bióticos puede incluir recubrir la porción de la planta con un recubrimiento que incluye una composición de extracto de planta. La composición de extracto de planta puede incluir al menos aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso de ácidos grasos C₁₆ hidroxilados (y/o ésteres de los mismos), al menos 0% en peso a aproximadamente 35% en peso de ácidos grasos C₁₈ hidroxilados (y/o ésteres de los mismos), y al menos aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 23% en peso de ácidos grasos residuales (y/o ésteres de los mismos). El extracto de planta puede estar sustancialmente libre de compuestos acompañantes derivados de plantas (por ejemplo, proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos). En algunas realizaciones, los ácidos grasos C₁₆ hidroxilados (o ésteres de los mismos) pueden incluir aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso de un ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico (o un éster del mismo), aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 27 % en peso de un ácido 16-hidroxihexadecanoico (o un éster del mismo), y 0% en peso a aproximadamente 35% en peso de un ácido 16-hidroxi-10-oxohexadecanoico (o un éster del mismo). En algunas realizaciones, los ácidos grasos C₁₈ hidroxilados (o ésteres de los mismos) pueden incluir 0% en peso a aproximadamente 100% en peso de un ácido 9,10,18-trihidroxi-octadecanoico (o un éster del mismo), 0% en peso a aproximadamente 8% en peso de un ácido 9(10),18-dihidroxi-octadecanoico (o un éster del mismo), 0% en peso a aproximadamente 9% en peso de un ácido ω-hidroxi-octadecanoico (o un éster del mismo), y/o 0% en peso a aproximadamente 33% en peso de un ácido cohidroxi-9,10-epoxi-octadecanoico (o un éster del mismo). En algunas realizaciones, los ácidos grasos residuales (y/o los ésteres grasos) pueden incluir, por ejemplo, ácido hexadecanoico, ácidos dicarboxílicos, ácido 9,10-dihidroxihexadecano-1,16-dioico, ácido 9,12-octadecadienoico, ácido trans-9-octadecenoico, ácido cis-9-octadecenoico, ácido octadecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido 22-hidroxidocosanoico, dihidroxihexadecano, metil-n, co-dihidroxi-octadecanoato, ácido cumárico, ácido ferúlico, otros ácidos grasos C₁₆ o C₁₈ ésteres de los mismos, o cualquier otro ácido graso < a C₁₈ (o ésteres de los mismos). La composición de extracto de planta incluida en el recubrimiento se puede extraer de una planta o porción adecuada de una planta, tal como, por ejemplo, piel de tomate, piel de uva, cáscara de limón, hoja de limón, cáscara de lima, hoja de lima, cáscara de naranja, hoja de naranja, fruta de naranja, hoja de clementina, fruta de clementina, semilla de guisante, hoja de pomelo, pieles de arándano y fruta de cereza. Además, la composición de extracto de planta incluida en el recubrimiento se puede extraer usando el método 100 o cualquiera de los métodos descritos en este documento.

En algunas realizaciones, los monómeros y/u oligómeros derivados de la cutina que resultan de la despolimerización de la cutina se funcionalizan (por ejemplo, se modifican, por ejemplo, mediante la conversión del ácido carboxílico en un éster o alcohol) antes de aplicarse a la superficie de un producto agrícola para formar una capa protectora. Funcionalizar los monómeros y/u oligómeros puede, en algunos casos, impartir propiedades deseables, tales como solubilidad modificada o hidrofobicidad, lo que puede dar como resultado propiedades mejoradas de los recubrimientos protectores formados posteriormente. Los ácidos grasos pueden convertirse en ésteres mediante varias transformaciones químicas, por ejemplo, mediante la esterificación de Fischer con un alcohol y una cantidad catalítica de ácido (por ejemplo metanol, etanol, butanol, etc.) para formar el éster correspondiente (éster metílico, éster etílico, éster butilo). Por ejemplo, el ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico de las pieles de tomate se puede convertir en 9(10),16-dihidroxihexadecanoato de etilo mediante la adición de un exceso de etanol y una cantidad catalítica de ácido. Como otro ejemplo, el ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico de las pieles de tomate se puede convertir en 9(10),16-dihidroxihexadecanoato de metilo al agregar un exceso de metanol y una cantidad catalítica de ácido. Alternativamente, los ácidos grasos podrían convertirse en alcoholes usando un agente reductor como LiAlH₄. Por ejemplo, el ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanoico de las pieles de tomate se puede convertir en hexadecano-1,7(8),16-triol con LiAlH₄.

Funcionalización de los compuestos

En algunas realizaciones, la funcionalización de los monómeros y/u oligómeros derivados de la cutina incluye llevar a cabo una o más de las siguientes reacciones:



en las que R representa el radical ácido graso.

En algunas realizaciones, los monómeros y/u oligómeros se pueden glicerar para formar monómeros y/u oligómeros

R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente -H, -alquilo C₁-C₆, -alqueno C₁-C₆, o -alquino C₁-C₆;

El símbolo ----- representa un enlace doble cis o trans u opcionalmente sencillo;

n es un número entero entre 0 y 8;

m es un número entero entre 0 y 3;

5 q es un número entero entre 0 y 5; y

r es un entero entre 0 y 8.

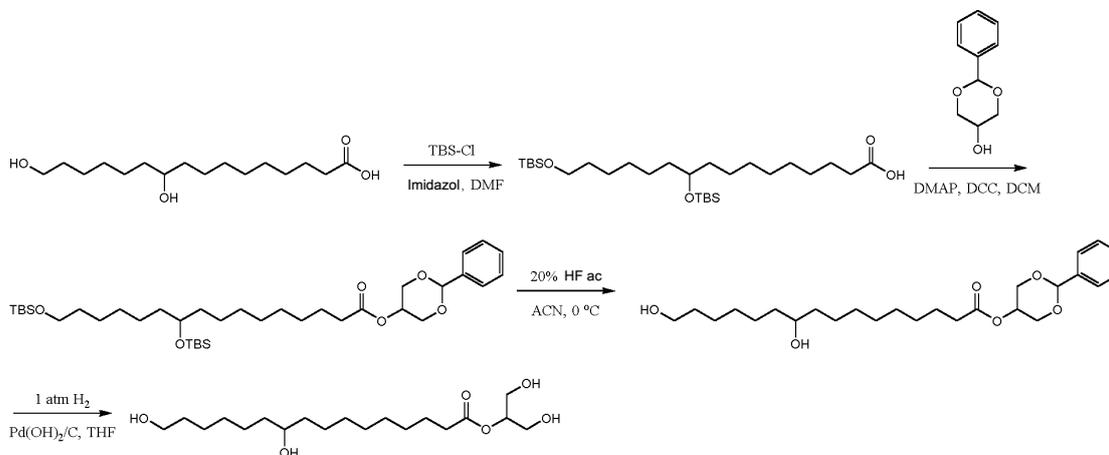
Los monómeros y/u oligómeros modificados/funcionalizados (por ejemplo, esterificados o glicerados) que forman la composición de extracto de planta resultante se pueden aplicar a la superficie de un producto agrícola para formar un recubrimiento protector. Como se observa en las Figuras 2-6 y sus descripciones asociadas a continuación, se ha encontrado que los recubrimientos protectores formados a partir de composiciones que comprenden monoacilglicéridos (por ejemplo, compuestos de Fórmula I y/o Fórmula II, como se describió anteriormente) reducen la tasa de pérdida de masa posterior a la cosecha en una variedad de productos agrícolas, y en algunos casos reducen la tasa de moldeo y/o deterioro posterior a la cosecha.

Los compuestos de Fórmula I y/o Fórmula II pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica de síntesis orgánica como se expone en parte por los siguientes esquemas y ejemplos de síntesis. En los esquemas descritos a continuación, se entiende que los grupos protectores para grupos sensibles o reactivos se emplean cuando sea necesario de acuerdo con principios generales o químicos. Los grupos protectores se manipulan de acuerdo con métodos estándar de síntesis orgánica (T. W. Greene y P. G. M. Wuts, "Protective Groups in Organic Synthesis", tercera edición, Wiley, Nueva York 1999). Estos grupos se eliminan en una etapa conveniente de la síntesis del compuesto usando métodos que son fácilmente evidentes para los expertos en la materia. Los procesos de selección, así como las condiciones de reacción y el orden de su ejecución, deberán ser consistentes con la preparación de los compuestos de Fórmula I.

Los expertos en la materia reconocerán si existe un estereocentro en los compuestos de Fórmula I y/o Fórmula II. Por consiguiente, la presente divulgación incluye ambos estereoisómeros posibles (a menos que se especifique en la síntesis) e incluye no solo compuestos racémicos sino también los enantiómeros y/o diastereómeros individuales. Cuando se desea un compuesto como un enantiómero o diastereómero único, puede obtenerse por síntesis estereoespecífica o por resolución del producto final o cualquier compuesto intermedio conveniente. La resolución del producto final, un compuesto intermedio o un material de partida puede verse afectado por cualquier método adecuado conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, "Stereochemistry of Organic Compounds" de E. L. Eliel, S. H. Wilen y L. N. Mander (Wiley-Interscience, 1994).

Los compuestos descritos en el presente documento pueden prepararse a partir de materiales de partida disponibles comercialmente o sintetizarse usando procesos orgánicos, inorgánicos y/o enzimáticos conocidos. En algunas realizaciones, se puede preparar un compuesto de Fórmula I a partir de un ácido o éster correspondiente de acuerdo con el Esquema 1.

35 Esquema 1. Preparación de palmitato de 2-glicero-10,16-dihidroxi a partir del ácido 10,16-dihidroxi-palmitico



Como se muestra en el Esquema 1, los compuestos de Fórmula I pueden prepararse protegiendo cualquier grupo hidroxilo que pueda estar presente en el ácido. Como se muestra arriba en el Esquema 1, los grupos hidroxilo pueden protegerse con un grupo protector -TBS (terc-butildimetilsililo). La esterificación del ácido protegido con un derivado de glicerol adecuadamente protegido (por ejemplo, 2-fenil-1,3-dioxan-5-ol) se puede lograr con la ayuda de DMAP y

40

DCC. La desprotección de los grupos protectores de sililo se puede lograr con un agente apropiado tal como ácido fluorhídrico. Finalmente, el grupo glicerol se puede desproteger mediante, por ejemplo, hidrogenación.

5 Un experto en la técnica comprenderá que los procedimientos de síntesis química establecidos en este documento pueden ajustarse según sea necesario. Por ejemplo, se pueden usar otros grupos protectores para proteger, por ejemplo, los grupos alcohol como entenderá un experto en la materia.

10 En algunas realizaciones, los monómeros, oligómeros y combinaciones de los mismos derivados de la cutina comprenden ácidos grasos, y la etapa de conversión comprende esterificar los ácidos grasos. En algunas realizaciones, los monómeros, oligómeros y combinaciones de los mismos derivados de la cutina comprenden ésteres, y la etapa de conversión comprende transesterificar los ésteres. En algunas realizaciones, los monómeros, oligómeros y combinaciones de los mismos derivados de la cutina comprenden amidas, y la etapa de conversión comprende transesterificar las amidas. En algunas realizaciones, la etapa de conversión comprende tratar los monómeros, oligómeros y combinaciones de los mismos derivados de la cutina con un alcohol y una base o ácido apropiados. En algunas realizaciones, la base es hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de litio o carbonato de potasio. En algunas realizaciones, el ácido es ácido clorhídrico, sulfúrico o acético.

15 En algunas realizaciones, los compuestos de la presente divulgación se pueden preparar por esterificación directa usando un disolvente adecuado, por ejemplo, metanol. Por ejemplo, un ácido graso apropiado (por ejemplo, ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico) puede convertirse en un éster correspondiente (por ejemplo, 10,16-dihidroxihexadecanoato de metilo) por tratamiento con un exceso de un disolvente adecuado (por ejemplo, metanol). En algunas realizaciones, la esterificación tiene lugar en presencia de un ácido adecuado tal como ácido sulfúrico. En algunas realizaciones, los grupos hidroxilo en el ácido graso, si están presentes, se protegen usando un grupo protector adecuado (por ejemplo, -TBS), mientras que en algunas realizaciones los grupos hidroxilo en el ácido graso no están protegidos.

25 Las Figuras 2-6 ilustran los efectos de recubrir una variedad de productos agrícolas con composiciones de extractos de plantas descritas en este documento. Los recubrimientos formados en los productos agrícolas mostrados en las Figuras 2, 3, 5 y 6 se formaron a partir de composiciones que incluían una mezcla de compuestos de 2-monoacilglicéridos (es decir, compuestos de Fórmula I) y un aditivo que incluía compuestos de 1-monoacilglicéridos (es decir, compuestos de Fórmula II), en los que la relación en masa del aditivo con respecto al compuesto de Fórmula I estaba en un intervalo de 0,1 a 1. Para formar los recubrimientos, las mezclas sólidas de las composiciones se disolvieron primero completamente en etanol a una concentración de 10 mg/mL para formar una solución. Luego, la solución se aplicó a los productos agrícolas mediante aspersión o recubrimiento por inmersión, como se detalla para cada uno de los casos a continuación. Luego, los productos agrícolas se secaron en bastidores de secado en condiciones ambientales (temperatura en el intervalo de 23-27 °C, humedad relativa en el intervalo de 40% -55%) hasta que se evaporó todo el disolvente, permitiendo que se formaran los recubrimientos sobre los sustratos. Cada uno de los recubrimientos resultantes tenía un espesor en el intervalo de 0,1 µm a 1 µm.

35 La Figura 2 muestra los efectos de la pérdida de masa a lo largo del tiempo observada en limas en el transcurso de 3 semanas, tanto para limas no recubiertas como para limas que fueron recubiertas con las composiciones descritas anteriormente. Para formar los recubrimientos, las limas se colocaron en una bolsa y la solución que contenía la composición se vertió en la bolsa. Luego se selló la bolsa y se agitó ligeramente hasta que toda la superficie de cada lima se humedeció. Luego, las limas se sacaron de la bolsa y se dejaron secar en bastidores de secado en condiciones ambientales a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 23-27 °C y humedad relativa en el intervalo de aproximadamente 40-55%. Las limas se mantuvieron a estas mismas condiciones de temperatura y humedad relativa durante todo el tiempo que fueron probadas. 202 es una fotografía de alta resolución de una lima sin recubrimiento inmediatamente después de ser recogida (Día 1), y 204 es una fotografía de alta resolución de una lima inmediatamente después de ser recogida y recubierta el mismo día. 212 y 214 son fotografías de las limas no recubiertas y recubiertas, respectivamente, tomadas el día 22, 21 días después de las fotografías 202 y 204. Para visualizar mejor la pérdida de área de sección transversal (que está directamente relacionada con la pérdida de masa), una superposición 222 del contorno de la lima sin tratar en el día 1 se muestra alrededor de 212, y una superposición 224 del contorno de la lima sin tratar en el día 1 se muestra alrededor de 214. Las limas recubiertas tenían un área de sección transversal mayor del 90% de su área original (por ejemplo, más del 92% de su área original), mientras que las limas no recubiertas tenían un área de sección transversal inferior al 80% de su área original, lo que indica una pérdida de masa reducida observada para las limas recubiertas en comparación con las limas no recubiertas almacenados bajo las mismas condiciones.

55 La Figura 3 muestra gráficos para limas recubiertas (302) y no recubiertas (304) que indican la reducción en el área de sección transversal en función del tiempo durante un período de 20 días. Específicamente, en cada día, se tomaron imágenes de alta resolución de cada una de las limas y se analizaron con un software de procesamiento de imágenes (como en la Figura 2) para determinar la relación del área de sección transversal en el día particular con respecto al área de sección transversal inicial de la lima. Como se ve en la Figura 3, después de 20 días, las limas recubiertas tenían un área de sección transversal mayor del 90% de su área original (por ejemplo, mayor del 92% de su área original), mientras que las limas no recubiertas tenían un área de sección transversal menor del 80% de su área original, lo que indica la pérdida de masa reducida observada para las limas recubiertas en comparación con las limas no recubiertas almacenadas en las mismas condiciones.

La Figura 4 muestra fotografías de alta resolución de 4 fresas recubiertas y 4 no recubiertas en el transcurso de 5 días. Las fresas recubiertas se recubrieron por aspersión de acuerdo con los siguientes procedimientos. Primero, las fresas se colocaron en bastidores de secado. Se colocó una solución que contenía la composición de recubrimiento en una botella de aspersión que generó una aspersión de niebla fina. El cabezal de aspersión se mantuvo aproximadamente a seis pulgadas de las fresas, y las fresas se rociaron y luego se dejaron secar en los bastidores de secado. Las fresas se mantuvieron en condiciones ambientales a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 23-27 °C y humedad relativa en el intervalo de aproximadamente 40-55% mientras se secaban y durante todo el tiempo que se probaron. Como se observa, las fresas sin recubrimiento comenzaron a exhibir crecimiento de hongos y decoloración en el día 3, y estaban cubiertas de hongos en su mayoría en el día 5. Por el contrario, las fresas recubiertas no exhibieron ningún crecimiento de hongos visible en el día 5 y fueron en gran medida similares en color general y apariencia en el día 1 y día 5, lo que indica una reducción en el moldeo y el deterioro de las fresas recubiertas en comparación con las fresas sin recubrimiento almacenadas en las mismas condiciones.

La Figura 5 muestra gráficos del porcentaje de pérdida de masa en el transcurso de 5 días en arándanos (502) sin recubrimiento, arándanos recubiertos con una solución de 10 mg/mL de compuestos disueltos en etanol (504) y arándanos recubiertos con una solución de 20 mg/mL de compuestos disueltos en etanol (506). Para formar los recubrimientos sobre los arándanos, se usaron los siguientes procedimientos de recubrimiento por inmersión. Cada arándano se recogió suavemente con un juego de pinzas y se sumergió individualmente en la solución durante aproximadamente 1 segundo o menos, después de lo cual el arándano se colocó en una bastidor de secado y se dejó secar. Los arándanos se mantuvieron en condiciones ambientales a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 23-27 °C y humedad relativa en el intervalo de aproximadamente 40-55% mientras se secaban y durante todo el tiempo que se probaron. La pérdida de masa se midió pesando cuidadosamente los arándanos cada día, y el porcentaje de pérdida de masa reportado fue igual a la relación de reducción de masa con respecto a la masa inicial. Como se muestra, el porcentaje de pérdida de masa para los arándanos sin recubrimiento fue casi del 20% después de 5 días, mientras que el porcentaje de pérdida de masa para los arándanos recubiertos con la solución de 10 mg/mL fue inferior al 15% después de 5 días, y el porcentaje de pérdida de masa para los arándanos recubiertos con la solución de 20 mg/mL fue inferior al 10% después de 5 días, lo que indica una pérdida de masa reducida observada para los arándanos recubiertos en comparación con los arándanos no recubiertos almacenados en las mismas condiciones.

La Figura 6 muestra fotografías de alta resolución de los arándanos (602) sin recubrimiento y de los arándanos recubiertos con la solución (604) de 10 mg/mL en el día 5. Las pieles de los arándanos 602 sin recubrimiento estaban muy arrugadas como resultado de la pérdida de masa de los arándanos, mientras que las pieles de los arándanos recubiertos permanecieron muy lisas.

En algunas realizaciones, la despolimerización de la cutina y/o la formación de la composición de extracto de planta se lleva a cabo por una primera parte, mientras que la aplicación de la composición de extracto de planta a un producto agrícola para formar un recubrimiento protector sobre el producto agrícola se llevo a cabo por una segunda parte diferente de la primera parte. Por ejemplo, un fabricante de las composiciones de extractos de planta (es decir, una primera parte) puede formar las composiciones mediante uno o más de los métodos descritos en el presente documento. El fabricante puede vender o proporcionar la composición de extracto de planta resultante a una segunda parte, por ejemplo, un agricultor, transportista, distribuidor o minorista de productos, y la segunda parte puede aplicar la composición a uno o más productos agrícolas para formar un recubrimiento protector sobre los productos. Alternativamente, el fabricante puede vender o proporcionar la composición de extracto de planta resultante a una parte intermediaria, por ejemplo, un mayorista, que luego vende o proporciona la composición de extracto de planta a una segunda parte, tal como un agricultor, transportista, distribuidor o minorista del producto, y la segunda parte puede aplicar la composición a uno o más productos agrícolas para formar una recubrimiento protector sobre los productos.

En algunos casos en los que intervienen múltiples partes, la primera parte puede proporcionar opcionalmente instrucciones o recomendaciones sobre la composición del extracto, ya sea escrita u oral, indicando uno o más de los siguientes: (i) que la composición está destinada a ser aplicada a un producto con el propósito de recubrir o proteger el producto, para extender la vida útil del producto, para reducir el deterioro del producto o para modificar o mejorar la apariencia estética del producto; (ii) condiciones y/o métodos que son adecuados para aplicar las composiciones a las superficies de los productos; y/o (iii) beneficios potenciales (por ejemplo, vida útil prolongada, tasa reducida de pérdida de masa, tasa reducida de moldeo y/o deterioro, etc.) que pueden resultar de la aplicación de la composición a un producto. Mientras que las instrucciones o recomendaciones pueden ser suministradas por la primera parte directamente con la composición del extracto de la planta (por ejemplo, en el empaque en el que se vende o distribuye la composición), las instrucciones o recomendaciones pueden suministrarse alternativamente por separado, por ejemplo en un sitio web propio o controlado por la primera parte, o en material publicitario o de marketing proporcionado por o en nombre de la primera parte.

En vista de lo anterior, se reconoce que en algunos casos, una parte que fabrica una composición de extracto de plantas de acuerdo con uno o más métodos descritos en el presente documento (es decir, una primera parte) puede no formar directamente un recubrimiento sobre un producto a partir de la composición del extracto, pero en su lugar puede dirigir (por ejemplo, puede indicar o solicitar) a un tercero que forme un recubrimiento sobre un producto a partir de la composición del extracto. Es decir, incluso si la primera parte no recubre un producto por los métodos y composiciones descritos en este documento, la primera parte aún puede hacer que la composición de extracto de

planta se aplique al producto para formar un recubrimiento protector sobre el producto al proporcionar instrucciones o recomendaciones como se describió anteriormente. En consecuencia, como se usa en el presente documento, el acto de aplicar una composición de extracto de planta a un producto (por ejemplo, un producto vegetal o agrícola) también incluye dirigir u ordenar a otra parte que aplique la composición de extracto de planta al producto, o hacer que la composición de extracto de planta se aplique al producto.

En algunas realizaciones, la composición de extracto de planta se puede aplicar directamente a una porción de una planta. En algunas realizaciones, la composición de extracto de planta se puede calentar para modificar las propiedades físicas y/o químicas de la composición antes y/o durante y/o después del proceso de aplicación. En algunas realizaciones, la composición de extracto de planta se puede disolver y/o suspender en un disolvente, en soluciones acuosas o en un vehículo líquido para formar el recubrimiento. El disolvente puede incluir cualquier disolvente polar, no polar, prótico o aprótico, incluyendo cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de disolventes que pueden usarse para disolver las composiciones de extractos de plantas descritas en el presente documento incluyen agua, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, acetato de etilo, cloroformo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, éter dietílico, metil terc-butil éter, cualquier otro disolvente adecuado o una combinación de los mismos. Las soluciones acuosas de tales composiciones de extractos de plantas pueden ser adecuadas para recubrir productos agrícolas, por ejemplo, formando un recubrimiento sobre el producto agrícola. En algunas realizaciones, los recubrimientos se pueden configurar para cambiar la energía superficial del producto agrícola. Varias propiedades de los recubrimientos descritos en este documento pueden ajustarse ajustando la densidad de entrecruzamiento del recubrimiento, su grosor o su composición. Esto se puede utilizar, por ejemplo, para controlar la maduración de frutas o productos de poscosecha. Por ejemplo, los recubrimientos de composición de extracto de plantas que incluyen principalmente unidades monoméricas de cutina bifuncionales o polifuncionales pueden, por ejemplo, tener densidades de entrecruzamiento más altas que las que incluyen unidades monoméricas de cutina monofuncionales o bifuncionales. Por lo tanto, los recubrimientos de composición de extracto de plantas que incluyen principalmente unidades monoméricas de cutina bifuncionales o polifuncionales pueden dar como resultado tasas de maduración más lentas.

En algunas realizaciones, se puede agregar un ácido o una base a la formulación de recubrimiento para lograr un pH deseado adecuado para recubrir la composición de extracto de planta recubriendo el producto agrícola. En algunas realizaciones, se pueden incluir aditivos tales como, por ejemplo, tensioactivos, emulsionantes, agentes espesantes, polímeros no iónicos, ceras o sales en la formulación del recubrimiento. En algunas realizaciones, se pueden incluir ácidos débiles, iones o moléculas no reactivas en la formulación del recubrimiento para controlar o ajustar las propiedades de las películas o recubrimientos resultantes. En algunas realizaciones, los estabilizadores o modificadores de pH también se pueden incluir en la formulación del recubrimiento. En algunas realizaciones, la formulación de recubrimiento puede incluir materiales adicionales que también se transportan a la superficie con el recubrimiento, o se depositan por separado y posteriormente se encapsulan por el recubrimiento (es decir, el recubrimiento se forma al menos parcialmente alrededor del material adicional), o se depositan por separado y posteriormente son soportados por el recubrimiento (es decir, el material adicional se ancla a la superficie externa del recubrimiento). Los ejemplos de tales materiales adicionales pueden incluir células, moléculas de señalización biológica, vitaminas, minerales, pigmentos, aromas, enzimas, catalizadores, antifúngicos, antimicrobianos y/o fármacos de liberación prolongada. Los materiales adicionales pueden no ser reactivos con la superficie del producto agrícola y/o recubrimiento, y/o reactivos con la superficie y/o recubrimiento.

En algunas realizaciones, el recubrimiento puede incluir un aditivo configurado, por ejemplo, para modificar la viscosidad, la presión de vapor, la tensión superficial o la solubilidad del recubrimiento. En algunas realizaciones, el aditivo se puede configurar para aumentar la estabilidad química del recubrimiento. Por ejemplo, el aditivo puede ser un antioxidante configurado para inhibir la oxidación del recubrimiento. En algunas realizaciones, el aditivo se puede agregar para reducir o aumentar la temperatura de fusión o la temperatura de transición vítrea del recubrimiento. En algunas realizaciones, el aditivo se puede configurar para reducir la difusividad del vapor de agua, oxígeno, CO₂ o etileno a través del recubrimiento o permitir que el recubrimiento absorba más luz ultravioleta (UV), por ejemplo para proteger el producto agrícola (por ejemplo, cualquiera de los productos descritos en el presente documento). En algunas realizaciones, el aditivo se puede configurar para proporcionar un olor intencional, por ejemplo, una fragancia (por ejemplo, olor a flores, frutas, plantas, fresca, aromas, etc.). En algunas realizaciones, el aditivo se puede configurar para proporcionar color y puede incluir, por ejemplo, un tinte o un aditivo de color aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA). En algunas realizaciones, los aditivos pueden incluir edulcorantes, aditivos de color, sabores, especias, potenciadores del sabor, sustitutos de grasas y componentes de formulaciones utilizadas para reemplazar grasas, nutrientes, emulsionantes, agentes de carga, agentes limpiadores, estabilizadores, estabilizadores de emulsión, espesantes, saborizantes o fragancias, un ingrediente de un sabor o fragancia, aglutinantes, texturizantes, humectantes, agentes de control de pH, acidulantes, agentes leudantes, agentes antiaglomerantes, agentes antifúngicos, agentes antimicrobianos, antioxidantes y/o filtros UV. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede incluir un fotoiniciador, que puede iniciar el entrecruzamiento del recubrimiento al exponerse a una fuente de luz apropiada, por ejemplo, luz UV.

En algunas realizaciones, cualquiera de los recubrimientos de composiciones de extractos de plantas descritos en el presente documento puede ser sin sabor o tener altos umbrales de sabor, por ejemplo, por encima de 500 ppm, y puede ser inodoro o tener un umbral de olor alto. En algunas realizaciones, los materiales incluidos en cualquiera de los recubrimientos descritos en el presente documento pueden ser sustancialmente transparentes. Por ejemplo, la

composición del extracto de la planta, el disolvente y/o cualquier otro aditivo incluido en el recubrimiento pueden seleccionarse de manera que tengan índices de refracción sustancialmente iguales o similares. Al hacer coincidir sus índices de refracción, pueden combinarse ópticamente para reducir la dispersión de la luz y mejorar la transmisión de la luz. Por ejemplo, al utilizar materiales que tienen índices de refracción similares y tienen una propiedad clara y transparente, se puede formar un recubrimiento que tiene características sustancialmente transparentes.

Cualquiera de los recubrimientos descritos en el presente documento puede disponerse en la superficie externa de un producto agrícola utilizando cualquier medio adecuado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el producto agrícola puede recubrirse por inmersión en un baño de la formulación de recubrimiento (por ejemplo, una solución acuosa o acuosa-orgánica mixta u orgánica de la composición de extracto de planta). El recubrimiento depositado puede formar una capa delgada en la superficie de un producto agrícola, que puede proteger el producto agrícola de los estresores bióticos, la pérdida de agua y/o la oxidación. En algunas realizaciones, el recubrimiento depositado puede tener un espesor de menos de aproximadamente 1500 nm, de modo que el recubrimiento sea transparente a simple vista. Por ejemplo, el recubrimiento depositado puede tener un espesor de aproximadamente 10 nm, aproximadamente 20 nm, aproximadamente 30 nm, aproximadamente 40 nm, aproximadamente 50 nm, aproximadamente 100 nm, aproximadamente 150 nm, aproximadamente 200 nm, aproximadamente 250 nm, aproximadamente 300 nm, aproximadamente 350 nm, aproximadamente 400 nm, aproximadamente 450 nm, aproximadamente 500 nm, aproximadamente 550 nm, aproximadamente 600 nm, aproximadamente 650 nm, aproximadamente 700 nm, aproximadamente 750 nm, aproximadamente 800 nm, aproximadamente 850 nm, aproximadamente 900 nm, aproximadamente 950 nm, aproximadamente 1.000 nm, aproximadamente 1.100 nm, aproximadamente 1.200 nm, aproximadamente 1.300 nm, aproximadamente 1.400 nm o aproximadamente 1.500 nm, incluyendo todos los intervalos entre ellos. En algunas realizaciones, el recubrimiento depositado puede depositarse uniformemente sobre el producto agrícola y estar libre de defectos y/o poros. En algunas realizaciones, el proceso de recubrimiento por inmersión puede incluir el recubrimiento secuencial del producto agrícola en baños de precursores de recubrimiento que pueden sufrir autoensamblaje o unión covalente sobre el producto agrícola para formar el recubrimiento. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede depositarse sobre productos agrícolas haciendo pasar los productos agrícolas bajo una corriente de la formulación de recubrimiento (por ejemplo, una cascada del recubrimiento líquido). Por ejemplo, los productos agrícolas se pueden disponer en un transportador que pasa a través de la corriente de la formulación del recubrimiento. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede ser nebulizado, depositado en vapor o vapor seco sobre la superficie del producto agrícola. En algunas realizaciones, el recubrimiento se puede configurar para que se fije en la superficie del producto agrícola mediante entrecruzamiento UV o mediante exposición a un gas reactivo, por ejemplo, oxígeno.

En algunas realizaciones, el recubrimiento de la composición de extracto de planta se puede revestir por aspersión sobre los productos agrícolas. Los aspersores disponibles comercialmente se pueden usar para asperjar el recubrimiento o precursores del recubrimiento sobre el producto agrícola. En algunas realizaciones, la formulación de recubrimiento puede cargarse eléctricamente en el aspersor antes de aplicar el recubrimiento por aspersión sobre el producto agrícola, de modo que el recubrimiento depositado se adhiera electrostáticamente y/o covalentemente a la superficie exterior del producto agrícola.

El recubrimiento puede configurarse para evitar la pérdida de agua o humedad de la porción recubierta de la planta, retrasar la maduración y/o prevenir la difusión de oxígeno en la porción recubierta de la planta, por ejemplo, para reducir la oxidación de la porción recubierta de la planta. El recubrimiento también puede proteger la porción recubierta de la planta contra los estresores bióticos, tales como, por ejemplo, bacterias, hongos, virus y/o plagas que pueden infestar y descomponer la porción recubierta de la planta. Dado que las bacterias, los hongos y las plagas identifican todas las fuentes de alimentos mediante el reconocimiento de moléculas específicas en la superficie del producto agrícola, recubrir los productos agrícolas con el recubrimiento que contiene las composiciones de extractos de plantas puede depositar moléculas de contraste molecular en la superficie de la porción de la planta, que puede hacer que los productos agrícolas sean irreconocibles. Además, el recubrimiento también puede alterar el entorno físico y/o químico de la superficie del producto agrícola, haciendo que la superficie sea desfavorable para el crecimiento de bacterias, hongos o plagas. El recubrimiento también puede formularse para proteger la superficie de la porción de la planta de la abrasión, magulladuras o daños mecánicos, y/o proteger la porción de la planta de la fotodegradación. La porción de la planta puede incluir, por ejemplo, una hoja, un tallo, un brote, una flor, una fruta, una raíz, etc. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede usarse para recubrir frutas y, por ejemplo, retrasar la maduración de la fruta

Aplicación de recubrimientos a la producción

Cualquiera de los recubrimientos descritos en este documento puede disponerse en la superficie externa de un producto agrícola utilizando cualquier medio adecuado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el producto agrícola puede recubrirse por inmersión en un baño del recubrimiento (por ejemplo, una solución acuosa de moléculas orgánicas que unen hidrógeno). El recubrimiento puede formar una capa delgada en la superficie del producto agrícola, que puede proteger el producto agrícola de estresores bióticos, pérdida de agua y/u oxidación. En algunas realizaciones, el recubrimiento depositado puede tener un espesor de menos de aproximadamente 2 micras, por ejemplo, menos de 1 micra, menos de 900 nm, menos de 800 nm, menos de 700 nm, menos de 600 nm, menos de 500 nm, menos de 400 nm, menos de 300 nm, menos de 200 nm o menos de 100 nm, de modo que el recubrimiento sea transparente a simple vista. Por ejemplo, el recubrimiento depositado puede tener un espesor de aproximadamente 50 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 110 nm, 120 nm, 130 nm, 140 nm, 150 nm, 200 nm,

250 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm, o aproximadamente 1.000 nm incluyendo todos los intervalos entre ellos. El recubrimiento depositado puede tener un alto grado de cristalinidad para disminuir la permeabilidad, de modo que el recubrimiento se deposita conforme al producto agrícola y está libre de defectos y/o poros. En algunas realizaciones, el proceso de recubrimiento por inmersión puede incluir el recubrimiento secuencial del producto agrícola en baños de precursores que pueden sufrir autoensamblaje o unión covalente sobre el producto agrícola para formar el recubrimiento. En algunas realizaciones, los recubrimientos pueden depositarse sobre productos agrícolas haciendo pasar los productos agrícolas bajo una corriente del recubrimiento (por ejemplo, una cascada del recubrimiento líquido). Por ejemplo, los productos agrícolas se pueden disponer en un transportador que pasa a través de la corriente del recubrimiento. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede depositarse con vapor sobre la superficie del producto agrícola. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede formularse para fijarse en la superficie del producto agrícola mediante entrecruzamiento UV o mediante exposición a un gas reactivo, por ejemplo, oxígeno. En algunas realizaciones, el recubrimiento se puede aplicar en el campo antes de la cosecha como alternativa a los pesticidas.

En algunas realizaciones, los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos funcionalizados derivados de la cutina se disuelven en un disolvente adecuado (por ejemplo, agua, etanol o una combinación de los mismos) antes de recubrir el producto agrícola.

En algunas realizaciones, el proceso de disposición de la composición sobre el producto agrícola comprende el recubrimiento por inmersión del producto agrícola en una solución que comprende la pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina. En algunas realizaciones, el proceso de disposición de la composición sobre el producto agrícola comprende el recubrimiento por aspersión del producto con una solución que comprende la pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina.

En algunas realizaciones, cualquiera de los recubrimientos puede recubrirse por aspersión sobre los productos agrícolas. Los aspersores disponibles comercialmente se pueden usar para asperjar el recubrimiento o precursores del recubrimiento sobre el producto agrícola. En algunas realizaciones, los recubrimientos pueden cargarse eléctricamente en el aspersor antes de recubrir por aspersión sobre el producto agrícola, de modo que el recubrimiento se adhiera covalentemente a la superficie exterior del producto agrícola.

En algunas realizaciones, el recubrimiento puede depositarse sobre el producto agrícola de modo que el recubrimiento no esté unido a la superficie del producto agrícola. En algunas realizaciones, uno o más componentes del recubrimiento, por ejemplo, la molécula orgánica que se une al hidrógeno, se puede unir covalentemente (o por hidrógeno) a al menos una porción de la superficie del producto agrícola. Esto puede dar como resultado propiedades de recubrimiento mejoradas tales como, por ejemplo, mayor durabilidad, un control más estricto de la permeabilidad y grosor del recubrimiento. En algunas realizaciones, se pueden depositar múltiples capas del recubrimiento sobre la superficie del producto agrícola para lograr un recubrimiento duradero.

En algunas realizaciones, la composición de extracto de planta comprende una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina y un disolvente seleccionado de agua, etanol y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el método hace que uno o más de los monómeros de cutina se entrecrucen en la superficie del producto.

Cualquiera de los recubrimientos descritos en este documento puede usarse para proteger cualquier producto agrícola. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede recubrirse con un producto agrícola comestible, por ejemplo, frutas, verduras, semillas y nueces comestibles, hierbas, especias, productos, carne, huevos, productos lácteos, mariscos, granos o cualquier otro artículo consumible. En tales realizaciones, el recubrimiento puede incluir componentes que no son tóxicos y seguros para el consumo humano y/o animal. Por ejemplo, el recubrimiento puede incluir componentes que sean aditivos alimentarios directos o indirectos aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA), sustancias en contacto con alimentos aprobados por la FDA, que cumplan los requisitos reglamentarios de la FDA para ser utilizados como aditivos alimentarios o sustancias en contacto con alimentos, y/o es un material generalmente reconocido como seguro (GRAS) por la FDA. Se pueden encontrar ejemplos de dichos materiales en el Título 21 del Código de Regulaciones Federales de la FDA, que se encuentra en "<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm>". En algunas realizaciones, los componentes del recubrimiento pueden incluir un suplemento dietético o ingrediente de un suplemento dietético. Los componentes del recubrimiento también pueden incluir un aditivo alimentario o aditivo de color aprobado por la FDA. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede incluir componentes que se derivan naturalmente, como se describe en este documento. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede ser sin sabor o tener un umbral de sabor alto por debajo de 500 ppm, no tener olor o tener un umbral de olor alto, y/o ser sustancialmente transparente. En algunas realizaciones, el recubrimiento se puede configurar para ser lavado del producto agrícola comestible, por ejemplo, con agua.

En algunas realizaciones, el recubrimiento descrito en el presente documento puede recubrirse sobre un producto agrícola no comestible. Tales productos agrícolas no comestibles pueden incluir, por ejemplo, flores, semillas, brotes, tallos, hojas, plantas enteras y similares no comestibles. En tales realizaciones, el recubrimiento puede incluir componentes que no son tóxicos, pero el nivel umbral para la no toxicidad puede ser mayor que el prescrito para productos comestibles. En tales realizaciones, el recubrimiento puede incluir una sustancia de contacto con alimentos

aprobada por la FDA, un aditivo alimentario aprobado por la FDA o un ingrediente farmacológico aprobado por la FDA, por ejemplo, cualquier ingrediente incluido en la base de datos de medicamentos aprobados por la FDA, que se puede encontrar en "http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/drugsatfda/index.cfm". En algunas realizaciones, el recubrimiento puede incluir materiales que satisfacen los requisitos de la FDA para ser utilizados en medicamentos o están incluidos en el Directorio Nacional del Código de Descubrimiento de Medicamentos de la FDA, "http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/ndc/default.cfm". En algunas realizaciones, los materiales pueden incluir ingredientes farmacológicos inactivos de un producto farmacéutico aprobado como se enumera en la base de datos de la FDA, "http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/ndc/default.cfm".

Las realizaciones de los recubrimientos descritos en el presente documento proporcionan varias ventajas, que incluyen, por ejemplo: (1) los recubrimientos pueden proteger los productos agrícolas de estresores bióticos, es decir, bacterias, virus, hongos o plagas; (2) los recubrimientos pueden evitar la evaporación del agua y/o la difusión de oxígeno; (3) el recubrimiento puede ayudar a extender la vida útil de los productos agrícolas, por ejemplo, productos post cosecha, sin refrigeración; (4) los recubrimientos pueden introducir estabilidad mecánica en la superficie de los productos agrícolas, eliminando la necesidad de empaques costosos diseñados para prevenir los tipos de magulladuras que aceleran el deterioro; (5) el uso de materiales de desecho agrícolas para obtener los recubrimientos puede ayudar a eliminar los ambientes de reproducción de bacterias, hongos y plagas; (6) los recubrimientos se pueden usar en lugar de pesticidas para proteger las plantas, minimizando así el impacto nocivo de los pesticidas para la salud humana y el medio ambiente; (7) los recubrimientos pueden derivarse naturalmente y, por lo tanto, ser seguros para el consumo humano. Dado que los componentes de los recubrimientos descritos en este documento pueden obtenerse en algunos casos de residuos agrícolas, dichos recubrimientos pueden hacerse a un costo relativamente bajo. Por lo tanto, los recubrimientos pueden ser particularmente adecuados para los pequeños agricultores, por ejemplo, al reducir el costo requerido para proteger los cultivos de los pesticidas y las pérdidas de productos agrícolas después de la cosecha debido a la descomposición por estresores bióticos y/o ambientales.

Los siguientes ejemplos son solo para fines ilustrativos.

Ejemplos

Todos los reactivos y disolventes se adquirieron y usaron sin purificación adicional a menos que se especifique lo contrario. El ácido palmítico (98%) se adquirió a través de Sigma-Aldrich. p-TsOH y MTBE se adquirieron a través de Alfa-Aesar. Tolueno, Et₂O y EtOAc se adquirieron a través de VWR. La lipasa Lipozyme® TL IM se adquirió a través de Novozymes. Se adquirió Pd/C al 10% en peso a través de Strem Chemicals y se usó tal como se recibió. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de aire con disolventes no secos a menos que se indique lo contrario. Los rendimientos se refieren a materiales cromatográfica y espectroscópicamente (RMN de ¹H) homogéneos, a menos que se indique lo contrario. Las reacciones se controlaron mediante cromatografía en capa fina (TLC) realizada en placas de gel de sílice de 0,25 mm (60 Å, F-254) de E. Merck usando luz UV como agente de visualización y una mezcla ácida de anisaldehído, molibdato de amonio cérico o solución acuosa básica de permanganato de potasio (KMnO₄) y calor como agentes de desarrollo. Los espectros de RMN se registraron en instrumentos Bruker Avance de 500 MHz y/o Varian VNMRs de 600 MHz y se calibraron utilizando disolvente residual no deuterado como referencia interna (CHCl₃ @ 7,26 ppm RMN de ¹H, 77,16 ppm RMN de ¹³C). Las siguientes abreviaturas (o combinaciones de las mismas) se utilizaron para explicar las multiplicidades: s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuádruplete, m = multiplete, br = ancho. Los espectros de masas (MS) se registraron en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo mediante ionización por electroaspersión (ESI) o desorción de campo (FD) en las instalaciones de espectrometría de masas de UC Santa Barbara. El 1,3-bis(benciloxi)propan-2-ol se sintetizó de acuerdo con el procedimiento de Nemoto et al., (J. Org. Chem., 1992, 57, página 435).

Las siguientes abreviaturas se usan en los siguientes ejemplos y en toda la memoria descriptiva:

DCC = N,N'-Diciclohexilcarbodiimida

DCM = diclorometano

DMAP = Dimetilamino piridina

DMF = N,N-dimetilformamida

MBTE = ^tBME = terc-butilmetil éter

p-TsOH = ácido p-toluensulfónico

TBS = TBDPS = terc-butildimetilsililo

Ejemplo 1: Composición del extracto de planta obtenida de la piel/cáscara-I de tomate (no de acuerdo con la invención)

Los tomates enteros se cortaron en mitades o cuartos y se hirvieron en agua hasta que las pieles se aflojaron visiblemente. Las pieles se separaron mecánicamente de la pulpa del tomate utilizando un molino de alimentos para eliminar la mayor cantidad posible de pulpa y semillas de las cáscaras. Las cáscaras separadas se calentaron luego

en una solución acuosa de aproximadamente 16 gramos por litro de oxalato de amonio y aproximadamente 4 gramos por litro de ácido oxálico a 75 grados Celsius durante aproximadamente 16 horas para romper el pegamento pectínico presente entre la capa cuticular y la pulpa de tomate subyacente. La cáscara restante, incluida la cutina, se aisló por filtración, se enjuagó con agua y se secó en horno a 65 grados Celsius para eliminar la humedad residual antes de la despolimerización. La piel (es decir, la porción que contiene cutina) se despolimerizó en una solución metanólica que incluía un exceso estequiométrico de hidróxido de potasio (en relación con la piel del tomate) a aproximadamente 65 grados Celsius durante aproximadamente 24 horas. La solución resultante se filtró para eliminar los restos de sólidos y se recogió el filtrado. Cualquier exceso de disolvente se eliminó de la solución filtrada por evaporación rotatoria. El sólido crudo se redisolvió en agua destilada y se enfrió en un baño de hielo, y el pH de la solución resultante se ajustó a aproximadamente 2 añadiendo HCl acuoso a la solución. Los monómeros y oligómeros de ácido graso multifuncional despolimerizados de la cutina se solidificaron por precipitación de la solución o por evaporación y los monómeros se aislaron por filtración para producir el extracto de cáscara de tomate. El extracto de cáscara de tomate se purificó usando cromatografía en columna usando una relación volumétrica 3:1 de hexano:acetona. El extracto de cáscara de tomate incluía 70% en peso de ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, 5% en peso de ácido 16-hidroxihexadecanoico, 3% en peso de ácido 9,10,18-trihidroxiocetadecanoico y 22% en peso de ácidos grasos residuales y otros subproductos vegetales.

Ejemplo 2: Composición del extracto de planta obtenida de la piel/cáscara-II de tomate (no de acuerdo con la invención)

Las cáscaras de tomate secas y el orujo obtenidos directamente de una instalación industrial de procesamiento de tomate se trituraron en un polvo fino usando un molino eléctrico y luego se sometieron directamente a despolimerización. El desecho (es decir, cáscaras y orujo que contienen cutina) se despolimerizó en una solución metanólica que incluye un exceso estequiométrico de hidróxido de potasio (en relación con el desecho de tomate) a aproximadamente 65 grados Celsius durante aproximadamente 24 horas. La solución resultante se filtró para eliminar los residuos sólidos y se recogió el filtrado. Cualquier exceso de disolvente se eliminó de la solución filtrada por evaporación rotatoria. El sólido crudo se redisolvió en agua destilada y se enfrió en un baño de hielo, y el pH de la solución resultante se ajustó a aproximadamente 2 añadiendo HCl acuoso a la solución. Los monómeros y oligómeros de ácido graso multifuncional despolimerizados de la cutina se solidificaron por precipitación de la solución o por evaporación y los monómeros se aislaron por filtración para producir el extracto de cáscara de tomate crudo. El extracto de cáscara de tomate crudo seco se cargó seco sobre Celite y se sometió a extracción Soxhlet con acetonitrilo durante 1 día. La solución en el depósito de disolvente debajo del aparato Soxhlet se recogió y el exceso de disolvente se eliminó mediante un evaporador rotatorio para producir un extracto de cáscara de tomate purificado y resolidificado.

Ejemplo 3: Composición del extracto de la planta obtenida del arándano (no de acuerdo con la invención)

Los arándanos fueron cortados en cubitos y hervidos en agua hasta que sus cáscaras se aflojaron visiblemente. La mezcla acuosa que contenía pulpa de bayas y pieles de bayas se sometió a sonicación para separar mecánicamente la pulpa de bayas de las pieles. La mezcla se sonicó durante 5-10 minutos a la vez. La sonicación se aplicó alternando con la filtración de la mezcla acuosa de bayas a través de un filtro grueso mediante el cual la torta del filtro se lavó con agua destilada para eliminar los desechos finos y aislar una torta de filtro enriquecida cada vez más en la piel de la baya. Las etapas de sonicación y filtración se continuaron alternadamente hasta que se eliminó la mayor parte de la pulpa de las bayas de la torta de filtro final enriquecida en pieles de bayas. Después de secar en horno a 65 grados Celsius para eliminar la humedad residual, las pieles de arándano se sometieron a una primera extracción Soxhlet con cloroformo durante 2 días, seguido de una segunda extracción Soxhlet con metanol durante 1 día. Las pieles ricas en cutina se despolimerizaron posteriormente en una solución metanólica que incluía un exceso estequiométrico de hidróxido de potasio (en relación con la piel de arándano) a aproximadamente 65 grados Celsius durante aproximadamente 24 horas. La solución resultante se filtró para eliminar los residuos de sólidos y se recogió el filtrado. Cualquier exceso de disolvente se eliminó de la solución filtrada por evaporación rotatoria. El sólido crudo se redisolvió en agua destilada y se enfrió en un baño de hielo, y el pH de la solución resultante se ajustó a aproximadamente 2 añadiendo HCl acuoso a la solución. Los monómeros y oligómeros de ácidos grasos multifuncionales despolimerizados de la cutina de arándano se solidificaron por precipitación de la solución o por evaporación y los monómeros se aislaron por filtración para producir el extracto de piel de arándano. El extracto de arándano se purificó usando cromatografía en columna usando una relación volumétrica 3:1 de hexano: acetona.

Ejemplo 4: Composición del extracto de la planta obtenida de la uva (no de acuerdo con la invención)

Los residuos de uva blanca que sobraron de la vinificación se hirvieron en agua hasta que sus pieles se aflojaron visiblemente. La mezcla acuosa que contenía pulpa y pieles de uva se sometió a sonicación para separar mecánicamente la pulpa de las pieles de uva. La mezcla se sonicó durante 5-10 minutos a la vez. La sonicación se aplicó alternando con la filtración de la mezcla acuosa de bayas a través de un filtro grueso por el cual la torta del filtro se lavó con agua destilada para eliminar semillas y residuos finos y aislar una torta del filtro cada vez más enriquecida en la piel de la uva. Las etapas de sonicación y filtración continuaron alternadamente hasta que aproximadamente la mitad de la pulpa de bayas (volumétricamente) se retiró de la torta de filtro final enriquecida con piel de uva. La torta del filtro se sometió luego a un tratamiento enzimático para separar cualquier pulpa de uva restante de las pieles de uva. La torta del filtro se dispersó en una solución tampón acuosa (acetato 0,2 mM, pH 4) que contenía 0,1% en peso de celulasa y 0,1% en peso de pectinasa y se agitó en un agitador orbital a 40 grados Celsius y 200 rpm durante 24 horas. La mezcla acuosa se filtró luego a través de un filtro grueso y se lavó con agua destilada para obtener una torta

de filtro enriquecida con piel de uva que contenía cutina. Después de secar en horno a 65 grados Celsius para eliminar la humedad residual, las pieles de uva se sometieron luego a una primera extracción Soxhlet con cloroformo durante 2 días, seguido de una segunda extracción Soxhlet con metanol durante 1 día. Las pieles ricas en cutina se despolimerizaron posteriormente en una solución metanólica que incluía un exceso estequiométrico de hidróxido de potasio (en relación con la piel de la uva) a aproximadamente 65 grados Celsius durante aproximadamente 24 horas. La solución resultante se filtró para eliminar los residuos de sólidos y se recogió el filtrado. Cualquier exceso de disolvente se eliminó de la solución filtrada por evaporación rotatoria. El sólido crudo se redisolvió en agua destilada y se enfrió en un baño de hielo, y el pH de la solución resultante se ajustó a aproximadamente 2 añadiendo HCl acuoso a la solución. Los monómeros y oligómeros de ácido graso multifuncional despolimerizados de la cutina se solidificaron por precipitación de la solución o por evaporación y los monómeros se aislaron por filtración para producir el extracto de piel de uva. El extracto de piel de uva se purificó usando cromatografía en columna usando una relación volumétrica 3:1 de hexano:acetona.

Ejemplo 5: Composición del extracto de planta obtenida de la piel/cáscara de tomate y recubrimiento agrícola formado a partir de la misma

Las cáscaras o el orujo de tomate seco obtenidos directamente de una instalación industrial de procesamiento de tomate se trituraron en un polvo fino usando un molino eléctrico y luego se sometieron directamente a despolimerización. Las cáscaras o el orujo que contienen cutina se despolimerizaron en dos lotes de una mezcla etanólica (por ejemplo, un primer disolvente) que estaban sustancialmente libres de agua (por ejemplo, menos del 5% de agua en masa). La mezcla etanólica se formó agregando sodio metálico a etanol en condiciones inertes, generando etóxido de sodio dentro de la mezcla. Las cáscaras y el orujo que contenían cutina se agregaron luego al primer y segundo lotes de la mezcla etanólica. Las soluciones resultantes se calentaron y se mantuvieron a reflujo bajo atmósfera inerte. La reacción continuó durante 24 horas para el primer lote y 48 horas para el segundo lote, dando como resultado la respectivas soluciones primera y segunda que incluían cada una 10,16-dihidroxihexadecanoato de sodio crudo.

Las soluciones se enfriaron luego a temperatura ambiente y se acidificaron a un pH de aproximadamente 7 mediante la adición de HCl 3 M. Las soluciones acidificadas se filtraron para eliminar las sales insolubles, el material sin reaccionar y otras impurezas, y los filtrados se evaporaron a sequedad. Los materiales resultantes se redisolvieron cada uno en metanol y se absorbieron sobre 3 veces su respectiva masa de Celite evaporando el disolvente. Las mezclas adsorbidas se extrajeron entonces mediante Soxhlet secuencialmente con heptano, acetato de etilo y metanol. Se controló por UPLC-MS (ESI+) la separación del ácido 10,16-dihidroxipalmitico de otras especies e impurezas dentro de las mezclas adsorbidas. El ácido 10,16-dihidroxipalmitico se dividió preferiblemente en el acetato de etilo, con menos impurezas polares que se extrajeron del Celite en el lavado con heptano, y las impurezas más polares que se extrajeron en el lavado con metanol. La composición de extracto obtenida de cada uno de los dos lotes era un polvo de flujo libre de amarillo a incoloro después de la evaporación del disolvente. Los polvos de cada uno de los dos lotes se combinaron en una sola composición. La Figura 7 muestra datos de pureza, obtenidos usando espectrometría de masas y la Figura 8 muestra un análisis elemental del polvo resultante, lo que indica un alto nivel de pureza.

Una primera porción del ácido 10,16-dihidroxipalmitico de la composición se funcionalizó luego para formar 10,16-dihidroxipalmitato de etilo, mientras que una segunda porción se funcionalizó para formar 10,16-dihidroxipalmitato de 2,3-dihidroxipropilo (es decir, el éster 1-monoacilglicérido del ácido 10,16-dihidroxipalmitico). El 10,16-dihidroxipalmitato de etilo se preparó por esterificación de Fisher del ácido 10,16-dihidroxipalmitico en etanol usando ácido sulfúrico como catalizador. El 10,16-dihidroxipalmitato de 2,3-dihidroxipropilo se preparó por reacción del ácido 10,16-dihidroxipalmitico con glicidol bajo catálisis básica.

El 10,16-dihidroxipalmitato de etilo se disolvió luego en etanol sustancialmente puro a una concentración de 67 mg/mL para formar una primera composición de extracto, y el 10,16-dihidroxipalmitato de 2,3 dihidroxipropilo se disolvió en etanol sustancialmente puro a una concentración de 37 mg/mL para formar una segunda composición de extracto. Finalmente, se formaron recubrimientos agrícolas a partir de la primera composición de extracto en un primer conjunto de limones y de la segunda composición de extracto en un segundo conjunto de limones utilizando el siguiente proceso. La primera y segunda composiciones de extracto se vertieron en respectivas primera y segunda bolsas de plástico. Luego se colocaron 10 limones en cada bolsa, y cada una de las bolsas se agitó durante aproximadamente 10 segundos para asegurar que las composiciones de extracto cubrieran la totalidad de cada limón. Luego, los limones se retiraron y se colocaron en bastidores de secado, y el disolvente se dejó evaporar. Esto dio como resultado que se depositaran aproximadamente 20 mg del extracto de 10,16-dihidroxipalmitato de etilo sobre cada limón del primer conjunto de limones, y aproximadamente 11 mg del extracto de 10,16-dihidroxipalmitato de 2,3-dihidroxipropilo se depositaron sobre cada limón del segundo conjunto de limones.

Las Figuras 9-11 son fotografías de alta resolución de limones sin tratar. La Figura 9 muestra los limones 900 sin tratar. La Figura 10 muestra los limones recubiertos con extractos de plantas de la primera composición de extracto (1000). La Figura 11 muestra los limones recubiertos con los extractos de plantas de la segunda composición de extracto (1100). Cada fotografía se tomó aproximadamente 24 horas después de que se formaron los recubrimientos. Los recubrimientos formados a partir de ambas composiciones de extracto eran translúcidos y sustancialmente indetectables para el ojo humano. Sin embargo, el recubrimiento formado a partir de la segunda composición de

extracto redujo el brillo de los limones, mientras que se mantuvo el brillo de los limones recubiertos con la primera composición de extracto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de extracto de planta, que comprende:
- causar que la cutina obtenida de una porción de materia vegetal que contiene cutina que se ha separado al menos parcialmente de una porción de materia vegetal que no contiene cutina se despolimerice al menos parcialmente en un primer disolvente para obtener una primera solución que comprende un primer extracto intermedio en el primer disolvente, el primer extracto intermedio que incluye una pluralidad de monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina;
- causar que el primer extracto intermedio se filtre selectivamente para obtener un segundo extracto intermedio que tenga una pureza más alta que el primer extracto intermedio, el segundo extracto intermedio incluye al menos uno de los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina; y
- funcionalizar los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina del segundo extracto intermedio por esterificación para formar la composición del extracto de planta.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la funcionalización de los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina mediante esterificación comprende la gliceración de los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina para formar compuestos monoacilglicéridos.
3. El método de la reivindicación 1, en el que funcionalizar los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina mediante esterificación comprende esterificar los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina para formar ésteres etílicos.
4. El método de la reivindicación 1, en el que los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina comprenden ácidos grasos.
5. El método de la reivindicación 4, en el que los ácidos grasos son ácido palmítico o ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico.
6. El método de la reivindicación 1, en el que los monómeros, oligómeros o combinaciones de los mismos derivados de la cutina incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido graso hidroxilado, un ácido graso dihidroxilado, un ácido graso trihidroxilado, un éster graso hidroxilado, un éster graso dihidroxilado y un éster graso trihidroxilado.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- antes de causar que la cutina se despolimerice al menos parcialmente en el primer disolvente, causar que la materia vegetal se procese mecánicamente para separar una porción de la materia vegetal que contiene cutina de una porción que no contiene cutina de la materia vegetal.
8. El método de la reivindicación 7, en el que la materia vegetal incluye una fruta, y el procesamiento mecánico separa una cáscara de fruta del resto de la fruta.
9. El método de la reivindicación 1, en el que el primer disolvente tiene un pH en el intervalo de 10 a 14, y opcionalmente causar que la cutina se despolimerice al menos parcialmente comprende calentar a reflujo la cutina en el primer disolvente.
10. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de extracto de planta se caracteriza por estar sustancialmente libre de proteínas, polisacáridos, fenoles, lignanos, ácidos aromáticos, terpenoides, flavonoides, carotenoides, alcaloides, alcoholes, alcanos y aldehídos.
11. Un método para formar un recubrimiento protector sobre una planta o producto agrícola, comprendiendo dicho método el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y que además comprende causar que la composición de extracto de planta se aplique a una planta o producto agrícola para formar dicho recubrimiento protector sobre la planta o producto agrícola.
12. El método de la reivindicación 11, en el que el recubrimiento protector protege la planta o el producto agrícola de estresores bióticos o abióticos; y/o el recubrimiento protector aumenta la vida útil de la planta o producto agrícola; y/o el recubrimiento protector cambia la velocidad de maduración de la planta o producto agrícola.
13. El método de la reivindicación 11, en el que el producto vegetal o agrícola al que se aplica la composición de extracto de planta es diferente de la planta de la que se obtiene la cutina.
14. El método de la reivindicación 11, en el que la composición de extracto de planta se disuelve en un segundo disolvente antes de recubrir el producto agrícola.
15. El método de la reivindicación 14, en el que el segundo disolvente comprende agua o etanol.

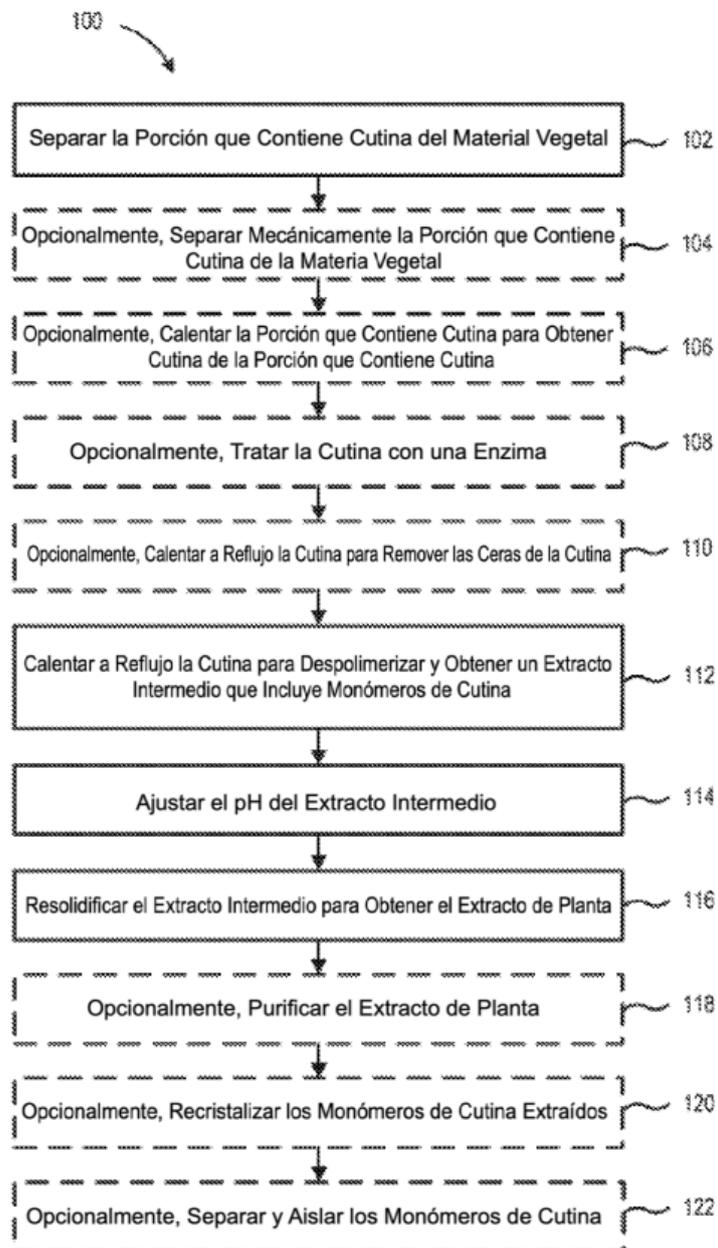


FIG. 1

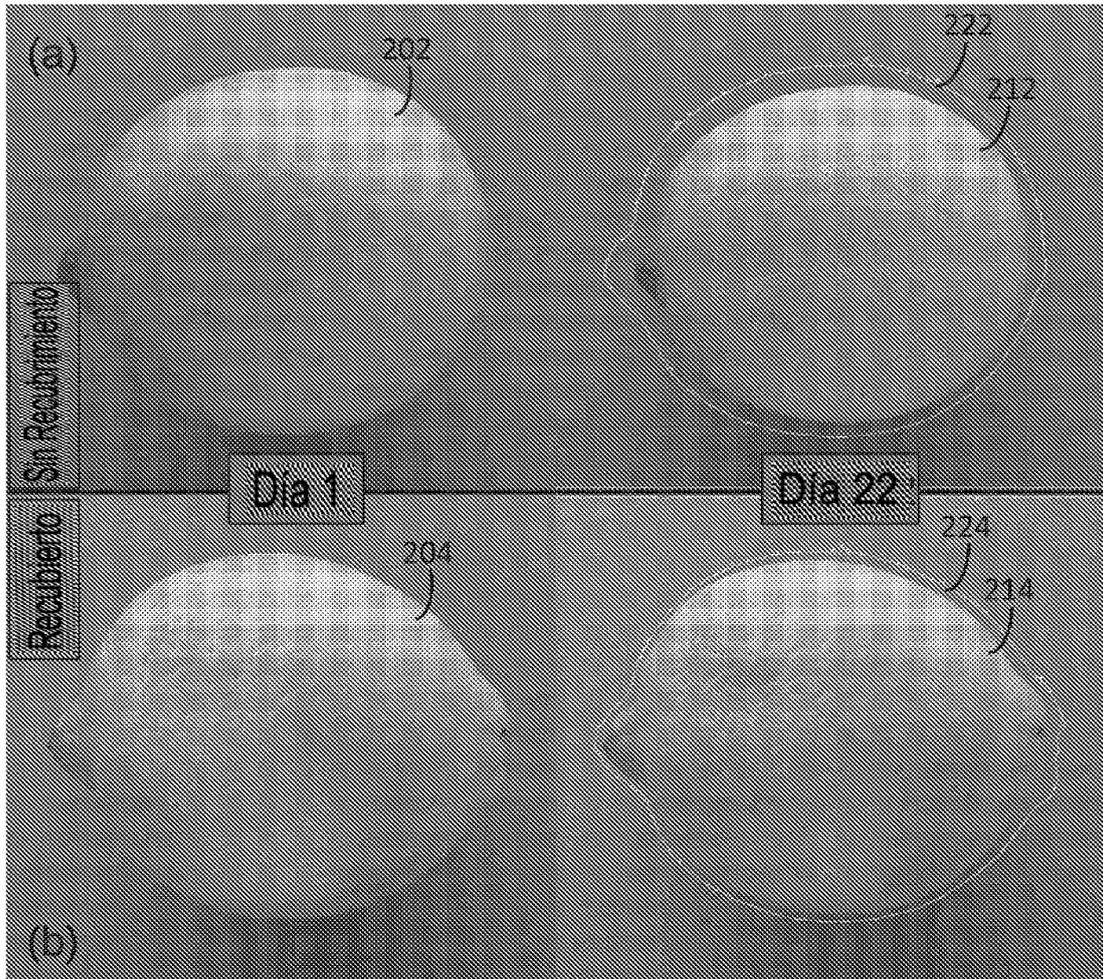


FIG. 2

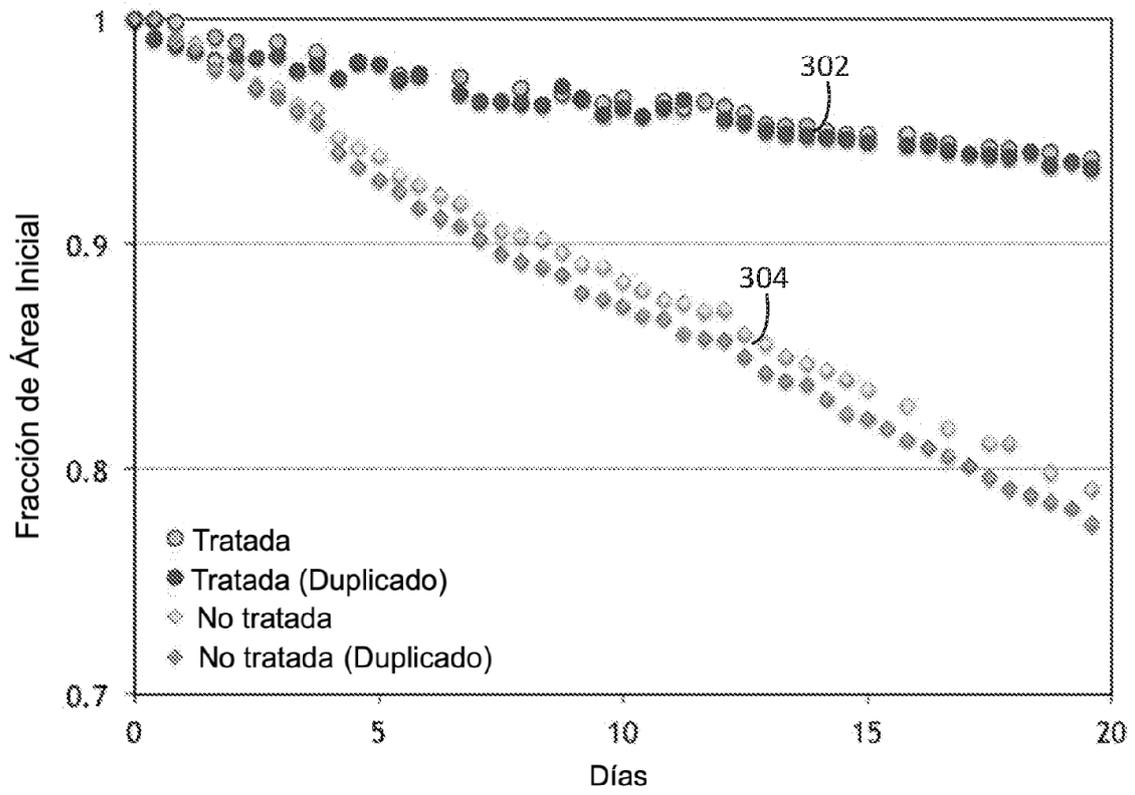


FIG. 3

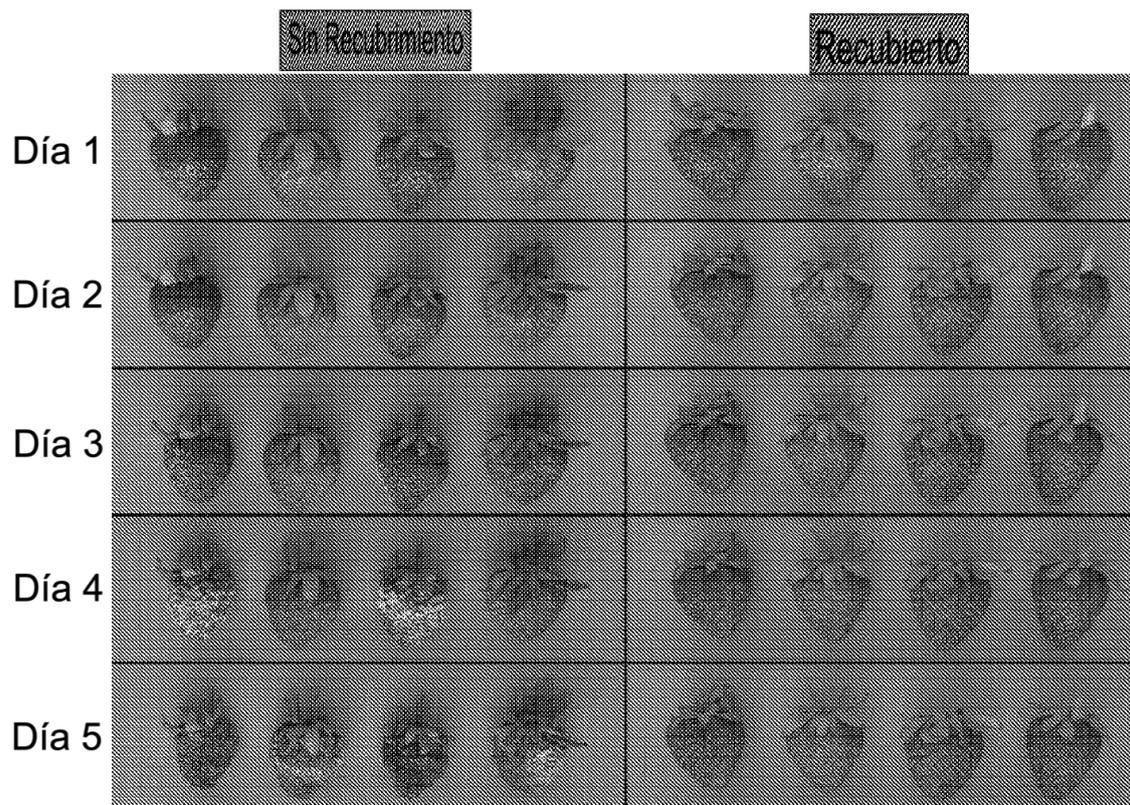


FIG. 4

Pérdida de masa de Arándanos en función del tiempo

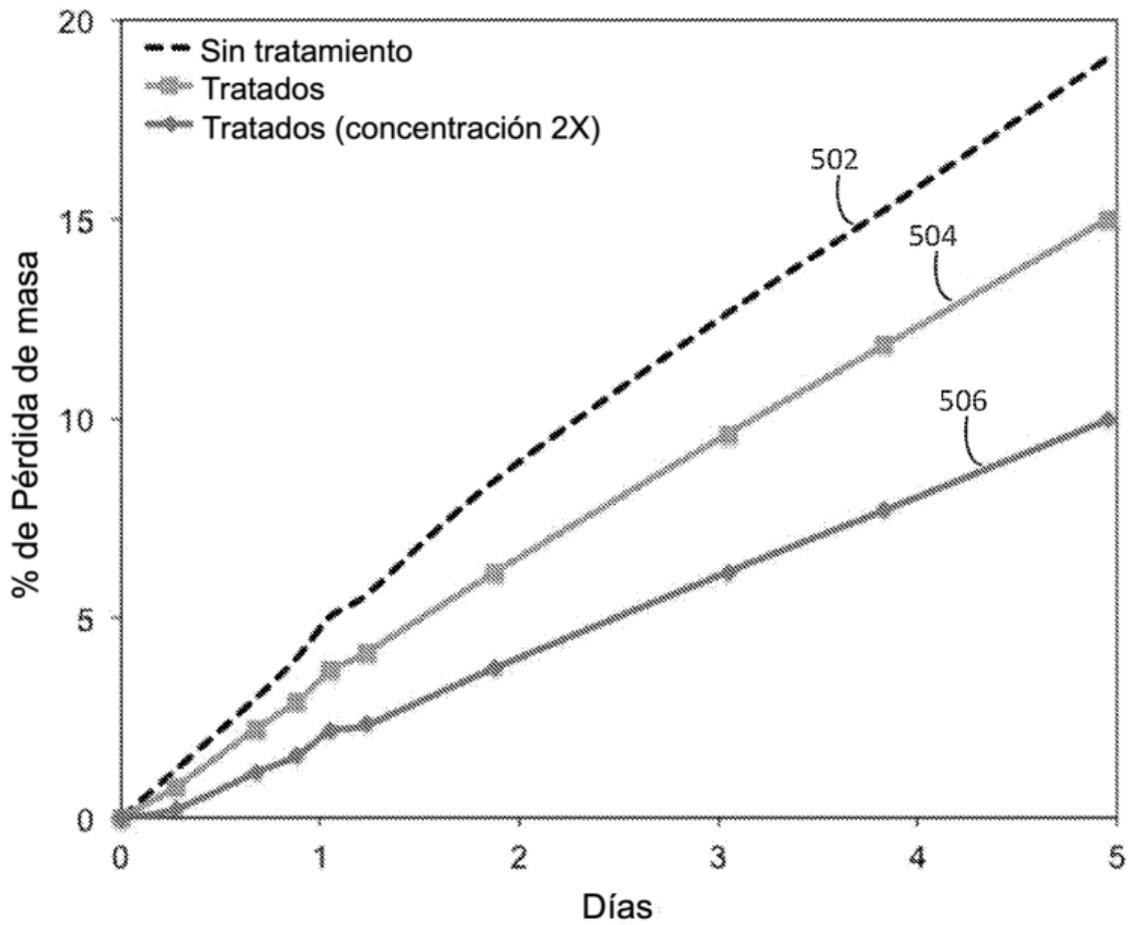


FIG. 5

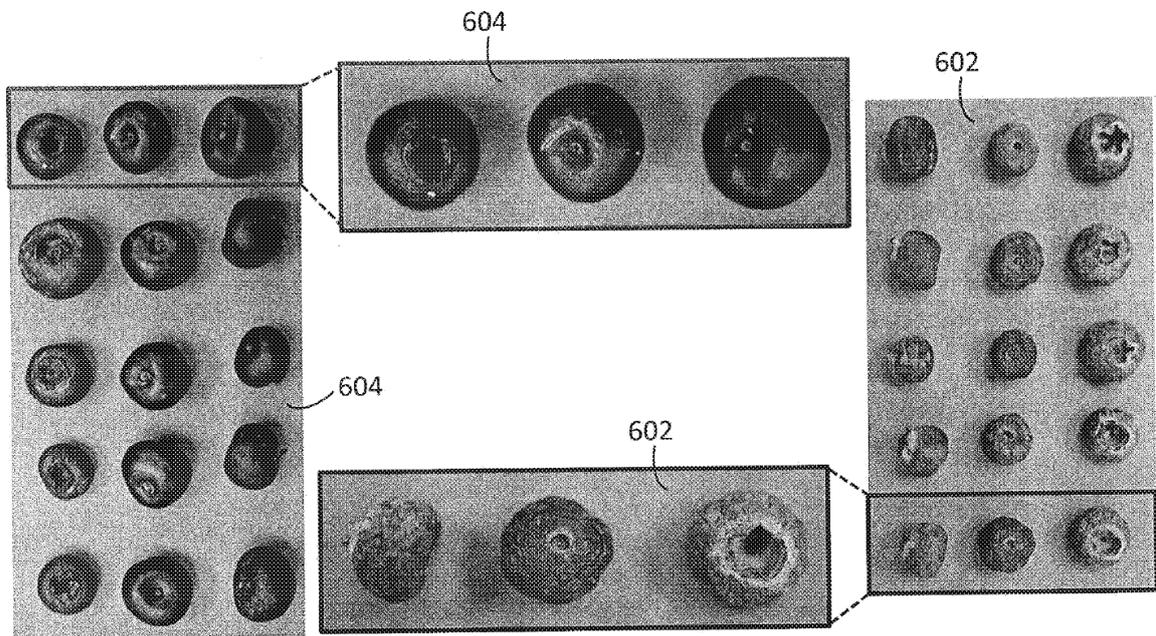


FIG. 6

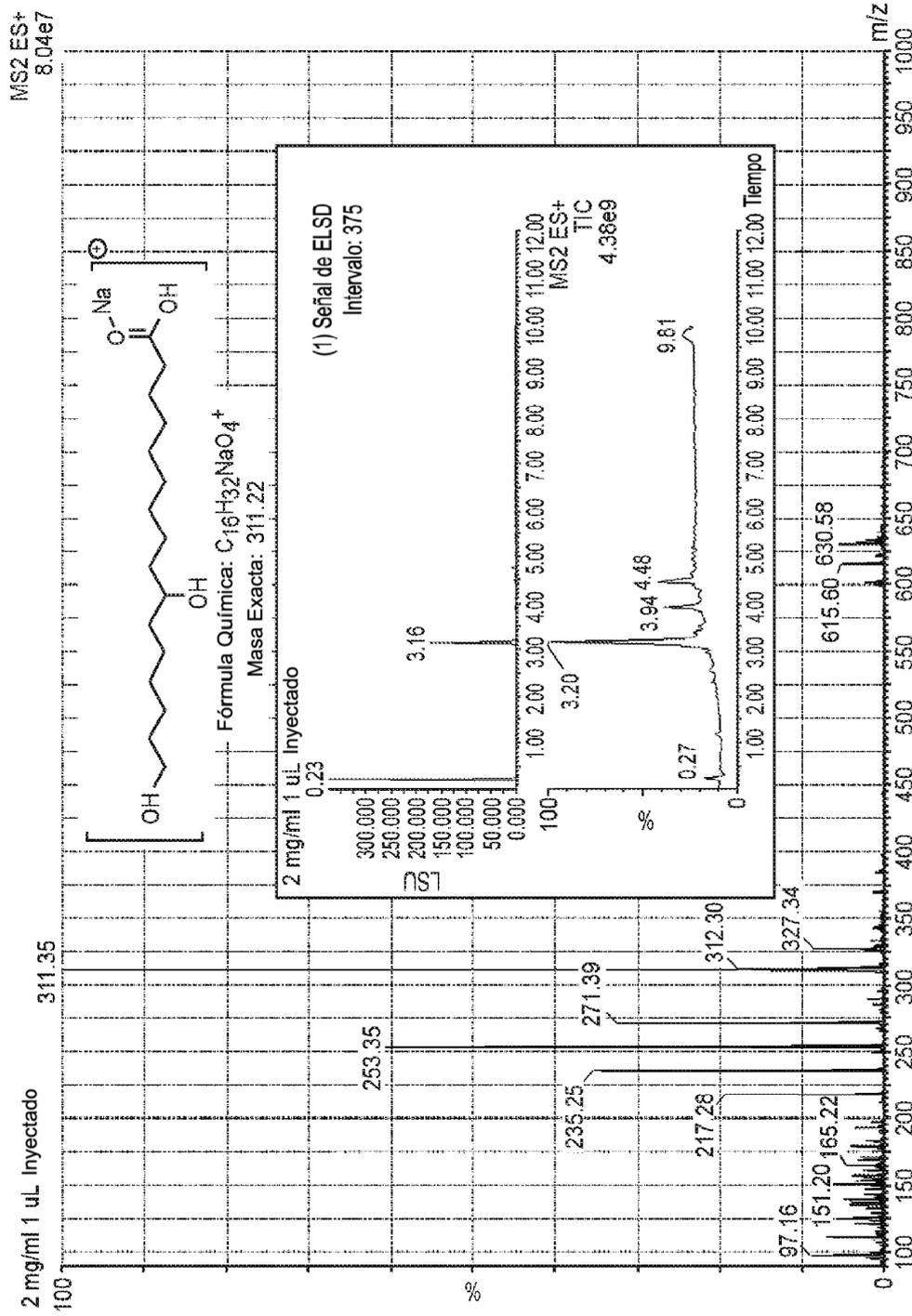
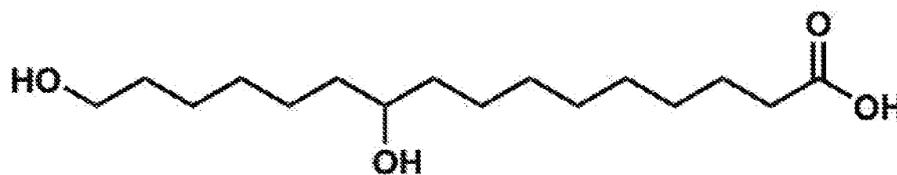


FIG. 7

Muestra	Peso	Porcentaje en Peso			C/N	
ID	(μg)	C	H	N	relación	Banderas
ALS155	1352	65.32%	10.62%	0.32%	207.35	N<DL
ALS155-R	1159	65.46%	10.61%	0.32%	203.59	N<DL
	Límite de Detección (μg)	C	H	N		
		1.3	3.1	5.0		



Fórmula Química: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$

m/z: 288.23 (100.0%), 289.23 (17.3%), 290.24 (1.4%)

Análisis Elemental: C, 66.63; H, 11.18; O, 22.19

FIG. 8

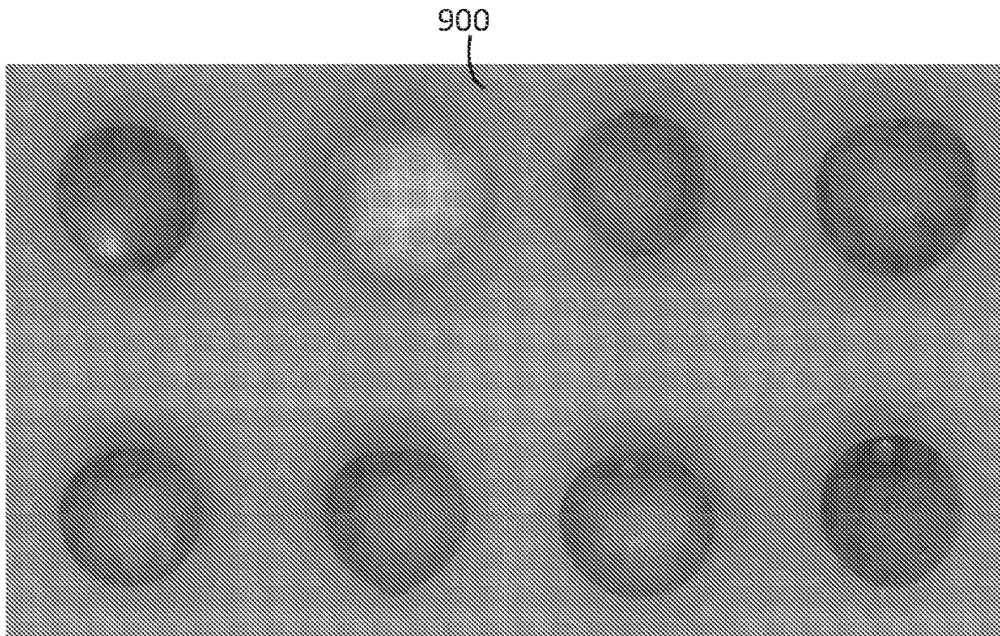


FIG. 9

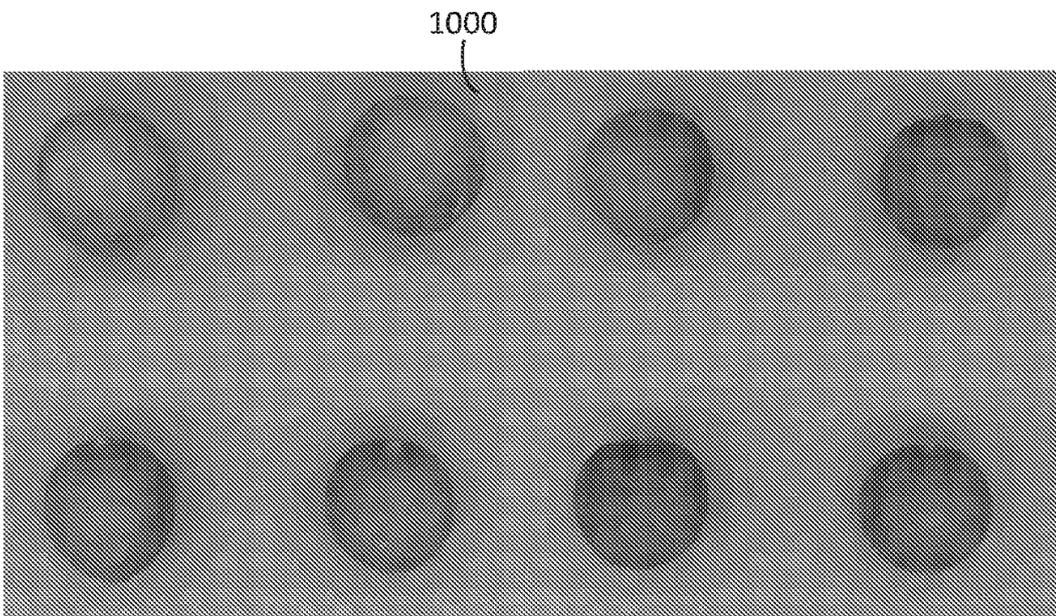


FIG. 10

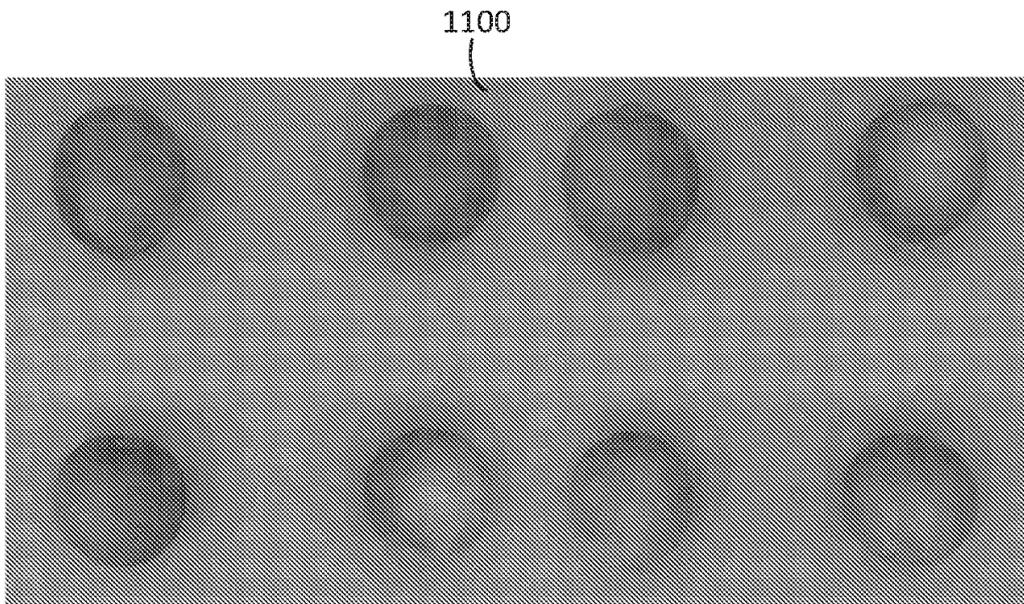


FIG. 11