



No. 13-252771- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:17:40
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 115

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COMPOSICIONES, ARTICULOS Y METODOS DE CICLODEXTRINA

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL A01N 3/02

71. SOLICITANTE: CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC

DOMICILIO: Minnesota, Estados Unidos de América

74. APODERADA SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Esquema reservado para el adhesivo de radicación

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-252771- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:17:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

DIRECCIÓN DE N.
SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/057017	Fecha 20 de Octubre de 2011
Publicación Internacional No.		WO 2012/134539 A1	Fecha 04 de Octubre de 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
COMPOSICIONES, ARTÍCULOS Y MÉTODOS DE CICLODEXTRINA			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) A01N 3/02		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC			TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: 4567 American Boulevard West, Bloomington, No. TELÉFONO:			
CIUDAD: Minnesota 55437, CORREO ELECTRONICO:			
PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América			
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1.WOOD,		Willard E.	Estadounidense
2.KUDUK,		William J.	Estadounidense
3.KEUTE,		Joseph, S.	Estadounidense
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	ESTADO
1. 3470 Siems Court,		Arden Hills,	Minnesota 55112,
2. 2716 Hennepin Avenue South Apt. B1,		Minneapolis,	Minnesota 55408,
3. 11103 Woodhill Lane,		Blaine,	Minnesota 55449,
			PAÍS RESIDENCIA
			Estados Unidos de América
			Estados Unidos de América
			Estados Unidos de América
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
LÓPEZ DÍAZ		SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
DIRECCIÓN	Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6	No. TELÉFONO	6181088
CIUDAD	Bogotá, D.C.	CORREO ELECTRÓNICO	notificaciones@clarkemodet.com.co.
PAÍS	Colombia		
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
Estados Unidos de América		US	61/468.041
			(32) FECHA AAA/MM/DD
			2011/03/27

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de Internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 13-099865// 13- 105454	Fecha 03/10/2013 18/10/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios 85		9. ☐ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 24		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. Regla 4.17	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 5		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

COMPOSICIONES, ARTÍCULOS Y MÉTODOS DE CICLODEXTRINA

Esta solicitud se presenta como una solicitud de patente internacional de PCT el 19 de octubre de 2011, en nombre de CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC, una corporación nacional estadounidense, solicitante para la designación de todos los países salvo EE. UU., e inventores Willard E. Wood, un ciudadano estadounidense, y William J. Kuduk, un ciudadano estadounidense, solicitantes para la designación de EE. UU. únicamente, y reivindica la prioridad de la solicitud de patente de EE. UU. con N.º de serie 61/468.041, presentada el 27 de marzo de 2011.

ANTECEDENTES

El periodo de validez de productos o materiales de producto, incluidas plantas enteras y sus partes, que incluyen frutas, verduras, tubérculos, bulbos, flores cortadas y otras plantas o materiales vegetales que respiran de forma activa, suele estar determinado, al menos en parte, por la cantidad de una hormona etileno generada por el material vegetal que respira. El etileno es una hormona de maduración vegetal conocida. Con cualquier concentración sustancial de etileno en y alrededor del material vegetal, la maduración de la planta se inicia, mantiene o acelera dependiendo de la concentración. Los artículos hortícolas sensibles e insensibles a etileno (productos y ornamentales) se clasifican como climatéricos o no climatéricos en función de su patrón de producción de etileno y su respuesta a etileno añadido de forma externa. Los cultivos climatéricos responden a etileno mediante una inducción temprana de un incremento de la respiración y una maduración acelerada de una forma dependiente de la concentración. Los cultivos no climatéricos maduran sin incrementos súbitos y rápidos de la producción de etileno ni de la respiración. Sin embargo, algunos cultivos no climatéricos son sensibles a etileno exógeno, el cual puede reducir significativamente el periodo de validez poscosecha. Los productos no climatéricos contienen varios receptores de etileno que son activos. Por

lo tanto, la exposición de productos no climatéricos a etileno exógeno puede desencadenar trastornos fisiológicos que reduzcan su periodo de validez y calidad. Remítase a, Burg et al., *Plant Physiol.* (1967) 42 144-152 y en general a Fritz et al. Pat. de EE. UU. N.º 3.879.188. Se han efectuado numerosos intentos para eliminar el etileno de la atmósfera ambiental del envase que rodea al producto o eliminar el etileno del entorno de almacenamiento para incrementar el periodo de validez. Se considera que se consigue reducir la concentración de etileno reduciendo el estímulo de un receptor específico para etileno en plantas. Muchos compuestos aparte del etileno interaccionan con este receptor: algunos imitan la acción de etileno; otros impiden la unión del etileno y de este modo contrarrestan su acción.

Muchos compuestos que actúan como antagonistas o inhibidores bloquean la acción del etileno uniéndose al sitio de unión del etileno. Estos compuestos se pueden utilizar para contrarrestar la acción del etileno. Desafortunadamente, se suelen difundir del sitio de unión en un periodo de varias horas lo cual produce una reducción a plazo más largo de la inhibición. Remítase a E. Sisler y C. Wood, *Plant Growth Reg.* 7, 181-191 (1988). Por lo tanto, un problema con este tipo de compuestos es que la exposición debe ser continua para que el efecto dure más de unas pocas horas. Se ha demostrado que el ciclopentadieno es un agente bloqueante eficaz de la unión de etileno. Remítase a E. Sisler et al., *Plant Growth Reg.* 9, 157-164 (1990). Los métodos para combatir la respuesta a etileno en plantas con diazociclopentadieno y sus derivados se describen en la Pat. de EE. UU. N.º 5.100.462 de Sisler et al. y la Pat. de EE. UU. N.º 5.518.988 de Sisler et al. describe el uso de ciclopropanos que tienen un grupo alquilo C₁₋₄ para bloquear la acción del etileno.

Un inhibidor o antagonista olefínico adecuado de los sitios receptores o de la generación de etileno en productos es 1-metilciclopropano. Sus derivados y análogos se han probado como antagonistas o inhibidores de la generación de etileno en material vegetal o material de producto que

respira. Se ha demostrado que el 1-metilciclopropeno (1-MCP), el 1-buteno y otras olefinas tienen al menos cierta actividad medible para inhibir la generación de etileno y de este modo incrementar el periodo de validez. Se han presentado un gran número de propuestas para el método de producción y liberación de 1-MCP con el fin de inhibir la liberación de etileno y, como resultado, se ralentiza la maduración y se conserva la calidad de los materiales vegetales. En la actualidad, el 1-MCP se dispensa mediante la liberación de 1-MCP de un polvo o sobre activado por la humedad que contiene 1-MCP en forma de complejo. En estas tecnologías, se libera 1-MCP de una fuente puntual que provoca un gradiente de concentración en la cámara de almacenamiento, de este modo se produce una variación en la inhibición de la maduración, en la que parte del producto tiene una durabilidad extendida mientras que otra parte del producto que está expuesta a una concentración inferior de 1-MCP tiende a tener una inhibición de etileno menor y tiene un periodo de validez reducido.

A pesar de estos esfuerzos, en la técnica sigue existiendo una necesidad sustancial de métodos para una prevención mejorada de la maduración y degradación en plantas. En particular, la presión ejercida por la urbanización, la producción y el crecimiento de la población a nivel mundial requiere el desarrollo de nuevas tecnologías para incrementar la eficiencia y el rendimiento de los recursos naturales empleados en proporcionar alimentos a la creciente población global. En Estados Unidos, por ejemplo, se estima que entre aproximadamente un 8% y un 16% de la pérdidas de beneficio de productos frescos se debe al deterioro o mermas que se estima que ascienden a 8 mil millones de dólares - 28 mil millones de dólares para todo el sistema. Estas pérdidas se traducen en recursos significativos desperdiciados, por ejemplo, el uso de pesticidas, fertilizantes y herbicidas; el uso de tierra y agua; el transporte, incluido el uso de petróleo y gasolina; y recursos asociados con el almacenamiento de productos. Las pérdidas de estos y otros recursos se deben a deficiencias en la producción y a un suministro que permite

que se deterioren las frutas y verduras de forma significativa antes de que estos productos críticos lleguen al consumidor. El estudio de viabilidad del Centro de las Naciones Unidas para la Ingeniería y la Maquinaria Agrícolas de Asia y el Pacífico sobre la aplicación de la tecnología verde para un desarrollo agrícola sostenible establece que:

"La tecnología es un enlace que conecta la sostenibilidad con una mayor productividad, donde la productividad de los recursos naturales se mantiene de forma eficiente planeando cuidadosamente la conservación y la explotación de recursos tales como el terreno, el agua, las plantas y los animales".

(Feasibility Study on the Application of Green Technology for Sustainable Agriculture Development, United Nations Asian and Centre for Agricultural Engineering and Machinery, <http://www.unapcaem.org/publication/GreenTech.pdf>, en la pág. 20). El cambio climático supone un reto creciente para la tecnología agrícola ya que la población mundial aumenta y la cantidad de terreno arable disminuye. Más bocas que alimentar junto con menos terreno arable y patrones pluviométricos variables suponen una demanda creciente de tecnología que permita a los agricultores sacar más provecho de menos recursos. La Comisión Europea ha anunciado recientemente una iniciativa para optimizar el envasado de alimentos sin comprometer la seguridad con el fin de reducir el desperdicio de alimentos (Harrington, R., "Packaging placed centre stage in European food waste strategy," <http://www.foodqualitynews.com/Public-Concerns/Packaging-placed-centre-stage-in-European-food-waste-strategy>). La iniciativa es una respuesta a descubrimientos recientes de que se desperdician hasta 179 kg de alimentos por persona al año. El plan subraya la necesidad de innovación, tal como "envasado activo" o "envasado inteligente", como un aspecto de la solución.

Por lo tanto, la tecnología que aborda la cuestión del deterioro de frutas y verduras es de importancia crucial como

una tecnología "verde" que reduce el desperdicio de alimentos y sus recursos asociados al incrementar la eficiencia eficaz del terreno arable.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un material de envasado que incluye una composición de ciclodextrina. La composición de ciclodextrina contiene una cantidad eficaz y una cantidad liberada de forma controlada de un inhibidor olefínico de la generación de etileno en el producto. El material de envasado se reviste sobre al menos una parte de una de sus superficies con la composición de ciclodextrina. Tras el revestimiento, la composición de ciclodextrina se somete a radiación electromagnética tal como radiación ultravioleta (UV) o radiación de un haz de electrones (e-beam). La composición de ciclodextrina reacciona cuando se expone a la radiación de tal modo que se crea un enlace entre la composición y el material de envasado o la composición se polimeriza para formar una capa o revestimiento polimérico sobre la superficie del material de envasado, o se produce una combinación de polimerización y enlace. El material de envasado revestido e irradiado se utiliza posteriormente para formar recipientes, envases, o inserciones o componentes de envasado que generan una cantidad de inhibidor olefínico que inhibe la generación de etileno uniforme, de modo tal que el producto vivo almacenado en el recipiente tenga una calidad uniforme y una durabilidad extendida y útil. Extender la durabilidad de un producto fresco puede resultar en una reducción significativa del desperdicio de alimentos. En algunos casos, el material de envasado se conforma como un recipiente, envase o componente de envasado; y después el recipiente, envase o componente de envasado se reviste con la composición de ciclodextrina y se irradia. Las composiciones de ciclodextrina irradiadas forman una capa o revestimiento sobre al menos una porción del material o recipiente de envasado. La capa o revestimiento contiene el complejo de inclusión ciclodextrínico con el compuesto inhibidor

olefínico en el poro central de la ciclodextrina, de este modo actúa como una fuente eficaz del inhibidor olefínico.

La invención contempla un artículo tratado que es un material o recipiente de envasado tratado sobre el que se ha dispuesto una composición de ciclodextrina irradiada. La composición de ciclodextrina contiene un complejo de inclusión. Dentro del complejo de inclusión, las moléculas de ciclodextrina contienen una cantidad eficaz del inhibidor olefínico de la generación de etileno en el producto. El material o recipiente de envasado tratado se reviste con la composición de ciclodextrina y el material o recipiente de envasado revestido se irradia para formar un material o recipiente de envasado tratado. El material de envasado tratado se conforma posteriormente como un recipiente flexible, rígido o semirrígido. El recipiente tratado libera el inhibidor olefínico en un volumen cerrado dentro de una estructura de envasado de modo que el material vegetal vivo contenido en esta tenga una durabilidad más útil o extendida.

La invención contempla una composición de ciclodextrina que incluye uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico que contiene una ciclodextrina y un inhibidor olefínico. La invención también contempla una composición de ciclodextrina que incluye un compuesto ciclodextrínico sustituido, donde el compuesto ciclodextrínico sustituido reacciona al ser irradiado con radiación electromagnética y donde alguna porción del compuesto ciclodextrínico sustituido incluye un complejo de inclusión. La invención también contempla un revestimiento curado con radiación de una composición de ciclodextrina, de modo que un compuesto ciclodextrínico o una ciclodextrina sustituida se una a una cadena o esqueleto polimérico, donde alguna porción del compuesto ciclodextrínico enlazado incluya un complejo de inclusión. La invención también contempla un revestimiento curado con radiación de una composición de ciclodextrina en el que la ciclodextrina y/o los complejos de inclusión ciclodextrínicos no forman parte del polímero polimerizado con radiación, sino que están atrapados o

retenidos en el revestimiento polimerizado. La invención también contempla un material de envasado que tiene una funcionalización superficial sobre al menos parte de una de sus principales superficies, donde la funcionalización superficial incluye una composición de ciclodextrina curada con radiación.

La invención también contempla un método para formar un complejo de inclusión de un inhibidor olefínico con una ciclodextrina con el fin de formar una composición de ciclodextrina, seguido de la aplicación de la composición de ciclodextrina como revestimiento sobre al menos parte de una superficie principal de un material o recipiente de envasado y la irradiación de al menos la porción revestida del material o recipiente de envasado para formar una película o lámina tratada.

La invención también contempla que el material o recipiente de envasado tratado se puede fabricar empleando un método mediante el cual el material o recipiente de envasado tratado se forme en condiciones con un contenido reducido de agua.

La invención también contempla el uso del material o recipiente de envasado tratado para envasar material de producto que respira. El material de producto está contenido en el material o recipiente de envasado y la porción tratada del material o recipiente de envasado tratado se pone en contacto con una cantidad adecuada y activante de agua, de modo que la ciclodextrina libere el material inhibidor olefínico en una concentración suficiente para inhibir la maduración del producto. El inhibidor olefínico también se libera del material o recipiente de envasado tratado por exposición a un nivel controlado de humedad. Durante la distribución y el almacenamiento, cuando la temperatura de almacenamiento del material de producto envasado es baja (por ejemplo, de entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 14 °C), la humedad en el volumen cerrado que rodea al producto será alta (por ejemplo, de entre aproximadamente el 70% y aproximadamente el 100% de humedad relativa) debido a una

pérdida de agua normal de la respiración del producto en el volumen cerrado del envase. En muchos casos, la cantidad de vapor de agua excede la cantidad que corresponde a una humedad relativa del 100% y el agua líquida condensa dentro del envase. El vapor de agua y/o el agua líquida liberados por el producto en el volumen cerrado del envase es suficiente para liberar el inhibidor olefínico. Como alternativa, la humedad interna del material o recipiente de envasado se ajusta añadiendo agua antes de sellar el envase o recipiente para liberar el inhibidor olefínico. La humedad relativa se puede controlar añadiendo humedad (agua nebulizada, pulverizada o vaporizada) al aire utilizando humidificadores durante el envasado.

La invención contempla además un recipiente o envase para productos que está hecho de materiales de envasado convencionales y contiene una inserción para envases que comprende una sección de una película o lámina tratada de la invención que puede liberar el inhibidor olefínico mediante el incremento o la adición de un nivel controlado de humedad.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

1. Definiciones

Tal como se utiliza en la presente, el término "**composición de ciclodextrina**" se refiere a una composición que contiene un complejo de inclusión ciclodextrínico que es (1) capaz de revestir una lámina, película o recipiente y reaccionar con radiación UV o e-beam para formar una lámina, película o recipiente tratado; o (2) se aplica como revestimiento sobre una lámina, película o recipiente; o (3) es una capa polimerizada sobre al menos una porción de una superficie principal de una lámina, película o recipiente; o (4) se une covalentemente a al menos una porción de una superficie principal de una lámina, película o recipiente; o (5) una combinación de (3) y (4).

Tal como se utiliza en la presente, el término "**curar o curado/a**" o "**curar o curado/a con radiación**" se refiere a la exposición de una composición de ciclodextrina a radiación

electromagnética o radiación de un haz de electrones en condiciones que hacen que la composición sufra una reacción tal como polimerización, unión o injerto con un polímero o una superficie, reticulación o una combinación de estos. La radiación electromagnética incluye radiación ultravioleta (UV), radiación de microondas y radiación gamma, entre otras. Los monómeros y reticulantes **"polimerizables con radiación"** o **"curables con radiación"** son compuestos que se polimerizan o reticulan como resultado de la interacción con radiación electromagnética o radiación de un haz de electrones. En algunas realizaciones, los monómeros polimerizables con radiación y los reticulantes también se pueden polimerizar térmicamente.

Tal como se utiliza en la presente, el término **"ciclodextrina"** o **"compuesto ciclodextrínico"** se refiere a un ciclomalto-oligosacárido que contiene al menos cinco unidades glucopiranosas unidas por un enlace $\alpha(1-4)$. Los ejemplos de ciclodextrinas útiles incluyen α -, β - o γ -ciclodextrina, donde la α -ciclodextrina tiene seis residuos de glucosa; la β -ciclodextrina tiene siete residuos de glucosa y la γ -ciclodextrina tiene ocho residuos de glucosa. Las moléculas de ciclodextrina se caracterizan por una estructura molecular cónica truncada y rígida con un interior vacío o poro de volumen específico. "Ciclodextrina" también puede incluir derivados de la ciclodextrina como los que se definen a continuación, o una mezcla de una o más ciclodextrinas. La siguiente tabla enumera las propiedades de la α -, β - y γ -ciclodextrina.

PROPIEDADES TÍPICAS DE LA CICLODEXTRINA

PROPIEDADES DE CD	α -CD	β -CD	γ -CD
Grado de polimerización (n—)	6	7	8
<u>Tamaño molecular ($\text{\AA}^2$)</u>			
diámetro interior	5.7	7.8	9.5
diámetro exterior	13.7	15.3	16.9
altura	7.0	7.0	7.0
Rotación específica $[\alpha]_D^{25}$	+150.5	+162.5	+177.4
Color del complejo de yodo	Azul	Amarillo	Marrón amarillento
Solubilidad en agua destilada (g/100 mL) 25° C.	14.50	1.85	23.20

Tal como se utiliza en la presente, el término "**complejo de inclusión ciclodextrínico**" se refiere a la combinación de un compuesto inhibidor olefínico y una ciclodextrina, donde el compuesto inhibidor olefínico está dispuesto sustancialmente dentro del poro del anillo de la ciclodextrina. El compuesto inhibidor olefínico en forma de complejo debe satisfacer la exigencia de que su tamaño sea tal que quepa al menos parcialmente en la cavidad interna o poro de la ciclodextrina para formar un complejo de inclusión. Los complejos de inclusión ciclodextrínicos incluyen, inherente a la formación y existencia del complejo de inclusión, cierta cantidad de ciclodextrina "que no está en forma de complejo"; esto se debe a que (1) en algunas realizaciones, la síntesis del complejo de inclusión no da como resultado un 100% de formación de complejo de inclusión; y (2) en algunas realizaciones, el complejo de inclusión está en equilibrio con la ciclodextrina que no está en forma de complejo/el inhibidor olefínico que no está en forma de complejo. Cada combinación de ciclodextrina e inhibidor olefínico tiene un equilibrio característico asociado con el complejo de inclusión ciclodextrínico.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**derivado de la ciclodextrina**" o "**ciclodextrina funcionalizada**" se refiere a una ciclodextrina que tiene un grupo funcional

enlazado a uno de los grupos hidroxilo de los restos de glucosa de la ciclodextrina. Un ejemplo es un grupo que hace que el derivado de la ciclodextrina sea soluble en un monómero polimerizable con radiación. Por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N.º 6.709.746 se describen algunos derivados de la ciclodextrina.

Tal como se utiliza en la presente, se pretende que el término **"inhibidor olefínico"**, **"compuesto inhibidor olefínico"** o "inhibidor olefínico de la generación de etileno" se refiera a un compuesto olefínico que contiene al menos un doble enlace olefínico, que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono y que puede ser alifático o cíclico que presenta al menos una actividad inhibitoria o antagonista de etileno mínima.

Tal como se utiliza en la presente, el término **"material de envasado"** se refiere a todo componente del envase que contiene el producto o que está expuesto al volumen cerrado dentro de una bolsa o recipiente de producto. El material de envasado incluye, por ejemplo, láminas o películas a partir de las cuales se produce un envase para contener producto o todo envase elaborado para contener el producto o todo material utilizado sobre un envase o dentro de este. Los material de envasado incluyen, por ejemplo, películas y papeles metalizados de envasado termoplásticos, y envoltorios o bolsas formadas a partir de estas; papel continuo y láminas con o sin revestimiento así como también bolsas y cajas de cartón; cestas formadas térmicamente; revestimientos peliculares o de cera aplicados directamente sobre el producto o sobre un recipiente; construcciones de envasado multicapa; revestimientos impresos, marca estampada en relieve, etiquetas colocadas en el envase o sobre este o sobre el producto, adhesivos utilizados para cerrar o sellar un envase o adherir etiquetas y similares a este; tinta impresa directamente sobre el producto, directamente sobre el envase o sobre una etiqueta que se adhiere posteriormente al envase; y similares. En algunas realizaciones, uno o más

materiales de envasado empleados en un envase incluyen una composición de ciclodextrina de la invención.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**material de envasado tratado**" se refiere a un material o recipiente de envasado en el cual se ha dispuesto, al menos sobre una porción de una de sus superficies principales, una composición de ciclodextrina que además se ha curado.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**inserción para envases tratada**" se refiere a una pieza o sección de un material de envasado tratado que se inserta en un envase de producto o en algún otro recipiente que define un volumen cerrado.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**laminado tratado**" o "**material de envasado laminado tratado**" se refiere a una composición de ciclodextrina o composición de ciclodextrina curada combinada con, y dispuesta entre, una superficie de un primer material de envasado y una superficie de un segundo material de envasado, donde el primer y el segundo material de envasado son iguales o diferentes. En general, los materiales de envasado tratados incluyen materiales de envasado laminados tratados.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**recipiente tratado**" o "**envase tratado**" se refiere a (1) un material de envasado que se ha conformado como un recipiente o envase flexible, semirrígido o rígido para contener el producto que después se reviste con una composición de ciclodextrina y se cura; o (2) un material de envasado tratado que se ha conformado como un recipiente o envase flexible, semirrígido o rígido. Los recipientes tratados incluyen bolsas, cajas, cajas de cartón, cestas y otros recipientes de este tipo utilizados para envasar material de producto. Teniendo en cuenta su uso deseado y durante un tiempo determinado, el recipiente tratado incluirá un volumen cerrado. Por lo tanto, el recipiente tratado estará cerrado o sellado de modo que contenga un volumen cerrado; o estará incluido dentro de un volumen cerrado.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**recipiente laminado tratado**" se refiere a (1) un primer material de envasado que se ha conformado como un recipiente flexible, semirrígido o rígido para contener producto, donde una composición de ciclodextrina curada se combina con, y se dispone entre, una superficie de un primer material de envasado y una superficie de un segundo material de envasado, donde el primer y el segundo material de envasado son iguales o diferentes; o (2) un primer material de envasado que ha sido conformado como un recipiente flexible, semirrígido o rígido para contener producto, donde una composición de ciclodextrina se combina con, y se dispone entre, una superficie del recipiente y una segunda capa de un material de envasado que es igual o diferente al primer material de envasado, y después la composición de ciclodextrina se cura; o (3) un material de envasado laminado tratado que se ha conformado como un recipiente flexible, semirrígido o rígido. En general, los recipientes tratados incluyen recipientes laminados tratados.

Tal como se utiliza en la presente, el término "**permeable**" tal como se aplica a un material de envasado, una composición de ciclodextrina curada, un material de envasado tratado, un recipiente tratado, un material de envasado laminado tratado o un recipiente laminado tratado quiere decir que el material, el recipiente o la composición tiene una permeabilidad al inhibidor olefínico mayor o igual a $0.01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ en condiciones estándares de presión y temperatura (TPS) y con una humedad relativa del 0%; o una permeabilidad al vapor de agua mayor o igual a $0.1 \text{ (g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h)}$ a 38°C y con una humedad relativa del 90%, cuando se mide de acuerdo con ASTM D96; o una permeabilidad al O_2 mayor o igual a $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ a 23°C y con una humedad relativa del 0%, cuando se mide de acuerdo con ASTM D3985; o una permeabilidad al CO_2 mayor o igual a $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ a 23°C y con una humedad relativa del 0%, cuando se mide de acuerdo con ASTM D1434; o una combinación de estas. Tal como se utiliza en la presente,

el término "**impermeable**" tal como se aplica a un material de envasado, una composición de ciclodextrina curada, un material de envasado tratado, un recipiente tratado, un material de envasado laminado tratado o un recipiente laminado tratado quiere decir que el material, el recipiente o la composición tiene una permeabilidad al inhibidor olefínico menor de $0.01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ en condiciones TPS y con una humedad relativa del 0%; o una permeabilidad al vapor de agua menor de $0.1 \text{ (g} \cdot \text{mm / m}^2 \cdot 24 \text{ h)}$ a 38°C y con una humedad relativa del 90%, cuando se mide de acuerdo con ASTM D96; o una permeabilidad al O_2 menor de $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm / m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ a 23°C y con una humedad relativa del 0%, cuando se mide de acuerdo con ASTM D3985; o una permeabilidad al CO_2 menor de $0.1 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm / m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ a 23°C y con una humedad relativa del 0%, cuando se mide de acuerdo con ASTM D1434; o una combinación de estas.

El término "**producto**" o "**material de producto**" incluye cualquier planta entera, parte de la planta, tal como una fruta, flor, flor cortada, semilla, bulbo, esqueje, raíz, hoja, flor u otro material que respire de forma activa y, que como parte de su maduración, genere etileno como hormona de maduración (climatérico) o que madura sin incrementos súbitos y rápidos de la producción de etileno ni de la respiración (no climatérico).

2. Composiciones, artículos y métodos de elaboración

Hemos descubierto que uno o más compuestos ciclodextrínicos son útiles para formar una composición de ciclodextrina empleando condiciones suaves. Las composiciones de ciclodextrina son útiles para formar un revestimiento sobre al menos una porción de una superficie principal de uno o más materiales o recipientes de envasado. Tras aplicar una composición de ciclodextrina como revestimiento sobre al menos una porción de una superficie de un material o recipiente de envasado, la superficie revestida se irradia con radiación UV o e-beam para formar una lámina, una película o un recipiente tratado. En algunas

realizaciones, el material de envasado tratado se utiliza para formar un recipiente. En otras realizaciones, el material de envasado tratado se utiliza para formar una inserción para envases tratada, donde una sección del material de envasado tratado se une al recipiente del producto o simplemente se inserta en este. El recipiente tratado o un recipiente que contiene una inserción para envases tratada dispuesta en su interior se emplea para envasar el producto.

El empleo de las composiciones, los artículos y los métodos de la invención permite utilizar compuestos inhibidores olefínicos de una forma segura, conveniente y graduable que evita someter al complejo de inclusión ciclodextrínico a condiciones extremas que puedan provocar la pérdida de inhibidor olefínico en el complejo de inclusión ciclodextrínico. Además, el material de envasado, los recipientes y las inserciones para envases tratados de la invención producen niveles bajos pero constantes de liberación de inhibidor olefínico cuando se disponen en el interior de un volumen cerrado en presencia de vapor de agua, y de este modo proporcionan una inhibición a largo plazo de la maduración del producto mientras se encuentren en el interior del volumen cerrado.

Las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen al menos un complejo de inclusión ciclodextrínico y un monómero. En algunas realizaciones, el complejo de inclusión ciclodextrínico simplemente se mezcla con el monómero en la proporción deseada para formar la composición de ciclodextrina.

La ciclodextrina empleada para formar el complejo de inclusión ciclodextrínico se selecciona para el volumen específico del poro de la ciclodextrina. Es decir, el tamaño del poro de la ciclodextrina se selecciona de modo que se ajuste al tamaño molecular del inhibidor olefínico. El inhibidor olefínico es un compuesto que contiene de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, que comprende al menos un enlace olefínico y que comprende una estructura cíclica,

olefínica o de diazo-dieno. Los ejemplos de compuestos útiles como inhibidor olefínico de la generación de etileno incluyen 1-metilciclopropeno, 1-buteno, 2-buteno, e isobutileno. Se ha descubierto que entre estos el 1-metilciclopropeno o 1-MCP es particularmente útil. Se ha descubierto que el 1-MCP tiene un tamaño molecular que es adecuado para la formación de un complejo de inclusión cuando se combina con α -ciclodextrina o α -CD. En algunas realizaciones, el complejo de inclusión contiene de aproximadamente 0.10 a 0.99 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o de aproximadamente 0.20 a aproximadamente 0.95 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o de aproximadamente 0.30 a 0.90 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o de aproximadamente 0.50 a 0.90 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o de aproximadamente 0.50 a 0.80 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina, o de aproximadamente 0.30 a 0.70 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina.

Existen métodos para formar complejos de inclusión ciclodextrínicos y se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. N.^{os} 6.017.849 y 6.548.448 así como también en Neoh, T. Z. et al., *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 11020-11026. Normalmente la ciclodextrina y el inhibidor olefínico se mezclan en una solución durante un periodo de tiempo suficiente para formar el complejo de inclusión. En el caso de 1-MCP y α -ciclodextrina, la α -ciclodextrina se disuelve en agua y el 1-MCP se burbujea en la solución durante un periodo de tiempo a temperatura ambiente. El complejo de inclusión precipita en la solución a medida que se va formando y así se aísla fácilmente mediante una simple filtración seguida de secado al vacío. A partir de entonces el complejo de inclusión ciclodextrínico secado está listo para ser utilizado. Basta con almacenarlo en un recipiente seco con una cámara de aire mínima.

En algunas realizaciones, el complejo de inclusión ciclodextrínico se forma con un derivado de la ciclodextrina.

Los derivados de la ciclodextrina se emplean para formar el complejo de inclusión en algunas realizaciones con el fin de mejorar su miscibilidad en la composición de ciclodextrina. Los derivados de la ciclodextrina empleados para mejorar la miscibilidad de la composición de ciclodextrina incluyen cualquiera de los derivados de la ciclodextrina que se describen en la Patente de EE. UU. N.º 6.709.746 o en Croft, A. P. y Bartsch, R. A., *Tetrahedron* Vol. 39, N.º 9, págs. 1417-1474 (1983). En algunas realizaciones, cuando se emplea un derivado de la ciclodextrina para formar el complejo de inclusión ciclodextrínico, el inhibidor olefínico se introduce en un solvente no acuoso, por ejemplo, un hidrocarburo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un alcohol que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un solvente heterocíclico o aromático que contiene de 4 a 10 átomos de carbono. En algunas de estas realizaciones, se emplean mezclas de uno o más solventes. En otras realizaciones, el complejo de inclusión se forma antes de la funcionalización del derivado de la ciclodextrina. En este tipo de realizaciones, se debe procurar emplear durante la funcionalización técnicas y seleccionar estrategias químicas de grupos funcionales que eviten desplazar el inhibidor olefínico del complejo de inclusión, por ejemplo, mediante inclusión preferencial de uno de los compuestos empleados en la funcionalización.

Los monómeros útiles para formar las composiciones de ciclodextrina incluyen cualquiera de los compuestos conocidos que tienen uno o más enlaces insaturados y que se pueden polimerizar mediante métodos de polimerización por radicales libres o métodos de polimerización por plasma tales como polimerización con radiación de un haz de electrones. En algunas realizaciones, los monómeros vinílicos útiles incluyen acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, monómeros alílicos, α -olefinas, butadieno, estireno y derivados de estireno, acrilonitrilo y similares. Algunos ejemplos de monómeros útiles incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos del ácido acrílico o metacrílico, donde

los grupos éster contienen de 1 a 18 átomos de carbono, en algunas realizaciones, de 1 a 8 átomos de carbono y son lineales, ramificados o cíclicos. En algunas realizaciones, se emplean mezclas de dos o más monómeros en las composiciones de ciclodextrina. En algunas de estas realizaciones, se seleccionan uno o más monómeros para mejorar la humectación o la adhesión de la composición de ciclodextrina al sustrato seleccionado, o ambas. En algunas de estas realizaciones, se selecciona uno o más monómeros para proporcionar propiedades de permeabilidad específicas. En algunas realizaciones, se seleccionan monómeros para proporcionar una permeabilidad deseada de la composición de ciclodextrina curada al agua o al inhibidor olefínico, o a ambos. Se selecciona un control cuidadoso de la permeabilidad para que se produzca una liberación controlada óptima del inhibidor olefínico durante su uso. Varios componentes adicionales se seleccionan además, como se describe más adelante, para controlar las propiedades de liberación del inhibidor olefínico y otras propiedades físicas de las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención.

En algunas realizaciones, se emplean monómeros que contienen más de un enlace insaturado y polimerizable en las composiciones de ciclodextrina, por ejemplo, diacrilatos tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de hexanodiol y diacrilato de tripropilenglicol; triacrilatos tales como triacrilato de glicerol y triacrilato de trimetilolpropano; y tetraacrilatos tales como tetraacrilato de eritritol y tetraacrilato de pentaeritritol; divinilbenceno y sus derivados, y similares. Estos monómeros proporcionan reticulación a la composición de ciclodextrina curada. Otros compuestos que son monómeros útiles cuando se emplea polimerización UV incluyen agentes reticulantes fotoactivos. Los agentes reticulantes fotoactivos incluyen, por ejemplo, benzaldehído, acetaldehído, antraquinona, antraquinonas sustituidas, diversos compuestos de tipo benzofenona y ciertas vinilhalometil-s-triazinas

sustituidas con cromóforos tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-p-metoxiestiril-s-triazina. En algunas de estas realizaciones, un monómero con más de un enlace insaturado y polimerizable, o un reticulante fotoactivo, está presente en menos de aproximadamente un 10% en peso de la composición de ciclodextrina, por ejemplo, entre aproximadamente un 0.1% y un 5% en peso de la composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, el monómero o la mezcla de monómeros es un líquido a la temperatura a la que la composición de ciclodextrina se aplica como revestimiento sobre una lámina, película o recipiente termoplástico. En algunas realizaciones, la ciclodextrina, el complejo de inclusión ciclodextrínico o ambos son miscibles en el monómero o la mezcla de monómeros.

La composición de ciclodextrina es una mezcla del complejo de inclusión ciclodextrínico y uno o más monómeros, y opcionalmente uno o más agentes reticulantes, junto con cualesquiera componentes adicionales deseables incluidos en la composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, la cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico empleada en la composición de ciclodextrina es de aproximadamente un 0.001% en peso a un 25% en peso de la composición, o de aproximadamente un 0.01% en peso a aproximadamente un 10% en peso de la composición, o de aproximadamente un 0.05% en peso a aproximadamente un 5% en peso de la composición. La cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico incluido en una formulación particular se selecciona en función de la cantidad de inhibidor olefínico deseada en el espacio cerrado en el recipiente tratado, junto con variables tales como la permeabilidad del revestimiento al agua y al inhibidor olefínico. Los criterios que informan de esta selección se describen más detalladamente más adelante.

En algunas realizaciones, se añaden uno o más componentes adicionales a la composición de ciclodextrina. Algunos ejemplos de materiales adicionales que se añaden a las composiciones de ciclodextrina en algunas realizaciones son promotores de la adhesión, agentes antiincrustantes,

estabilizantes térmicos y oxidativos, colorantes, adyuvantes, plastificantes y pequeñas cantidades de solventes. En algunas realizaciones, la composición de ciclodextrina incluye un iniciador de la polimerización. En algunas realizaciones en las que se lleva a cabo el curado con radiación UV, es deseable incluir un fotoiniciador que absorba la radiación UV y se active, de este modo se inicia la polimerización del monómero o de los monómeros insaturados polimerizables y de otros componentes cualesquiera de la composición de ciclodextrina que contengan restos polimerizables con radiación UV. En muchas realizaciones, se selecciona un fotoiniciador en función de la longitud de onda de la radiación UV que se vaya a emplear. Cuando se emplea un fotoiniciador, se incluye en las composiciones de ciclodextrina en una cantidad de aproximadamente un 0.01% en peso a un 5% en peso en función del peso de la composición de ciclodextrina, por ejemplo, de un 0.5% en peso a un 2% en peso en función del peso de la composición de ciclodextrina. Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen los comercializados con el nombre comercial IRGACURE® por Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY; los comercializados con el nombre comercial CHEMCURE® por Sun Chemical Company de Tokio, Japón; y LUCIRIN® TPO comercializado por BASF Corporation de Charlotte, NC.

En algunas realizaciones, un componente adicional es un prepolímero. Los prepolímeros se pueden formar *in situ* a partir de la composición de ciclodextrina por prepolimerización de esta, opcionalmente seguida de la adición de más monómero y fotoiniciador, o se añaden a la composición de ciclodextrina para incrementar la viscosidad de revestimiento de la composición antes del curado. La prepolimerización es un método de polimerización continua o en bloque en el que se lleva a cabo una cantidad pequeña de polimerización, por ejemplo, de un 1% a un 10%, de la composición de revestimiento total para conseguir la viscosidad deseada. Los prepolímeros son de cualquier peso molecular adecuado y son solubles en el monómero o los

monómeros de la composición de ciclodextrina. Los prepolímeros se forman *in situ* o se añaden a la composición de ciclodextrina en una cantidad cualquiera que sea útil para proporcionar la viscosidad de revestimiento deseada. En una prepolimerización típica, una composición de ciclodextrina se somete a radiación UV en modo continuo o en bloque hasta obtener la viscosidad deseada, de este modo se forma una composición de ciclodextrina prepolimerizada. En algunas realizaciones, las viscosidades deseadas para las composiciones de ciclodextrina prepolimerizadas son de aproximadamente 10 cP a 2000 cP o de aproximadamente 100 cP a 1000 cP. En algunas realizaciones, se añaden posteriormente uno o más monómeros, reticulantes o iniciadores adicionales, o una combinación de estos a la composición de ciclodextrina prepolimerizada. A continuación, se aplica la composición de ciclodextrina prepolimerizada como revestimiento y se cura, de modo que la viscosidad de la composición de ciclodextrina prepolimerizada permite aplicar una capa más gruesa de la que sería posible utilizando la composición de ciclodextrina sin prepolimerización. En algunas realizaciones, se forman revestimientos de la composición de ciclodextrina prepolimerizada con un grosor mayor o igual a 25 mincronos, por ejemplo, de entre aproximadamente 25 micrones y 100 micrones. Estos grosores de revestimiento son útiles, por ejemplo, cuando la composición de ciclodextrina curada es un adhesivo piezosensible. En algunas realizaciones, el complejo de inclusión ciclodextrínico se añade a la composición de revestimiento después de la prepolimerización; sin embargo, en muchas realizaciones el complejo de inclusión ciclodextrínico se añade antes de la prepolimerización ya que se consigue mezclar los componentes con más facilidad antes de formar una composición con una viscosidad superior.

En algunas realizaciones, un componente adicional es un deshidratante. Un deshidratante es un compuesto que es soluble o dispersable en la composición de revestimiento que se ha de curar y puede reaccionar preferentemente con moléculas de agua de modo que actúe eficazmente para capturar

la humedad ambiental de la humedad transportada en el aire durante condiciones de procesamiento estándares. La cantidad de deshidratante añadida debe ser una cantidad mínima para que reaccione con la humedad ambiental durante el procesamiento. Esto se debe a que, en las aplicaciones de envasado previstas en las que las composiciones de ciclodextrina se incluyen en un recipiente de producto, se necesita agua para facilitar la liberación del inhibidor olefínico en el recipiente. Por lo tanto, se debe proporcionar una cantidad de deshidratante en la composición de ciclodextrina que se consuma rápidamente al producirse una cantidad sustancial de vapor de agua. Los ejemplos de deshidratantes empleados convenientemente en las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen diversos ortoésteres y hexametildisilazano. En algunas realizaciones, se añade aproximadamente un 1%p o menos en función del peso total de la composición de ciclodextrina del deshidratante a las composiciones de ciclodextrina, por ejemplo, de aproximadamente un 0.01%p a un 1%p en función del peso total de la composición de ciclodextrina o de aproximadamente un 0.05%p a un 0.5%p en función del peso total de la composición de ciclodextrina.

En algunas realizaciones, un componente adicional es un desecante. En la presente invención, se emplean desecantes para capturar el agua del interior de un volumen cerrado en el que se espera que un material de producto que respira genere un exceso de la cantidad deseada de agua. Los efectos del exceso de agua se describen más detalladamente más adelante. También se añaden desecantes, en algunas realizaciones, directamente al interior de un recipiente tratado o un recipiente laminado tratado de la invención por separado de la composición de ciclodextrina propiamente dicha; sin embargo, en algunas realizaciones, el desecante se añade directamente a la composición de ciclodextrina por conveniencia y/o eficiencia. Los materiales desecantes adecuados incluyen, por ejemplo, gel de sílice y desecantes de exclusión molecular. La cantidad de desecante incorporada

en una composición de ciclodextrina o una composición de ciclodextrina curada no está particularmente limitada y se selecciona en función del uso final particular, es decir, el tipo de envase, el volumen de espacio cerrado, el tipo de producto que se ha envasar y similares. En general, la cantidad de desecante se selecciona de modo que esté comprendida entre aproximadamente un 0.001%p y un 99%p en función del peso total de la composición de ciclodextrina, o entre aproximadamente un 0.1%p y un 50%p en función del peso total de la composición de ciclodextrina, o entre aproximadamente un 1%p a un 10%p en función del peso total de la composición de ciclodextrina.

Los materiales de envasado que se revisten convenientemente con una composición de ciclodextrina sobre al menos una de sus porciones incluyen todo material de envasado que sea adecuado para el revestimiento superficial seguido de curado con radiación UV o e-beam. Los materiales de envasado adecuados incluyen papel y cartón, y otros materiales de envasado a base de biomasa naturales o sintéticos, así como también telas tejidas o no tejidas, películas, láminas o fibras poliméricas termoplásticas a base de petróleo sintéticas que son útiles como materiales de envasado para productos y materiales compuestos que incluyen uno o más de estos. Algunos ejemplos de materiales de envasado empleados de forma útil para formar recipientes, etiquetas, laminados (es decir, materiales de envasado laminados tratados) o inserciones para envases incluyen papel, cartón, papel o cartón revestido tal como papel o cartón revestido por extrusión, cartón prensado, telas tejidas o no tejidas, materiales compuestos de madera/termoplásticos, haluros de polivinilo tales como cloruro de polivinilo (plastificado y no plastificado) y copolímeros de estos; haluros de polivinilideno tales como cloruro de polivinilideno y copolímeros de estos; poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, y copolímeros y variaciones morfológicas de estas incluidos LLDPE, LDPE, HDPE, UHMWPE, polipropileno polimerizado por metaloceno y similares;

poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET) o ácido poliláctico (PLA) y variaciones plastificadas de estos; poliestireno y copolímeros de este incluido HIPS; alcohol polivinílico y copolímeros de este; copolímeros de etileno y acetato de vinilo; y similares. También son útiles en varias realizaciones mezclas, aleaciones, versiones reticuladas de estos y materiales compuestos de estos. En algunas realizaciones, dos o más capas de estos materiales de envasado están presentes como películas multicapa o construcciones de cartón.

Los materiales de envasado contienen, en algunas realizaciones, uno o más rellenos, estabilizantes, colorantes y similares. En algunas realizaciones, los materiales de envasado tienen uno o más revestimientos superficiales. En algunas realizaciones, el material de envasado tiene un revestimiento superficial previo al revestimiento con la composición de ciclodextrina. Los revestimientos superficiales incluyen revestimientos protectores tales como cera, revestimientos poliméricos acrílicos y similares; revestimientos para convertir las superficies en imprimibles; revestimientos para convertir materiales de envasado permeables en impermeables; revestimientos adhesivos; imprimadores; revestimientos adhesivos de coextrusión; revestimientos metalizados o reflectores; y similares. El tipo y la función de los revestimientos superficiales no se limitan particularmente al alcance de la invención; asimismo, la forma en la que se aplican los revestimientos superficiales no está particularmente limitada. En diversas realizaciones en las que un revestimiento superficial será expuesto al volumen cerrado dentro de un envase, el revestimiento superficial se reviste subsecuentemente con la composición de ciclodextrina.

En una de estas realizaciones importantes desde un punto de vista comercial, los agricultores y distribuidores comerciales suelen utilizar envases de cartoncillo o cartón reciclable revestido por extrusión de polietileno para enviar productos. El revestimiento de polietileno proporciona

resistencia al agua y protección contra el vapor de agua en los ambientes generalmente húmedos que son típicos de condiciones de envío y almacenamiento para frutas y verduras frescas. Los envases de cartoncillo impresos pueden variar entre contenedores de gran capacidad y cajas expositoras especializadas. Las marcas impresas son, en algunas realizaciones, marcas en relieve. La superficie revestida por extrusión proporciona una oportunidad para incluir una composición de ciclodextrina de la invención.

En algunas realizaciones, el material de envasado se trata con un tratamiento corona o por plasma antes de revestirlo con la composición de ciclodextrina. Este tipo de tratamientos de superficies son muy populares en la industria y se suelen emplear en la industria para modificar la energía superficial de materiales de envasado, por ejemplo, para mejorar la humectación o la adhesión de revestimientos o materiales impresos a la superficie de un material de envasado. Estos tratamientos de superficies además son útiles en algunas realizaciones para mejorar la humectación y la adhesión de las composiciones de ciclodextrina al material de envasado.

En algunas realizaciones, el material de envasado se trata con un imprimador antes de revestirlo con la composición de ciclodextrina. En algunas de estas realizaciones, se obtienen películas y láminas de termoplásticos utilizadas como materiales de envasado que ya han sido revestidas previamente con un imprimador; en la industria, se dispone de una amplia variedad de estas películas y láminas, y tienen como fin facilitar que diversos tipos de revestimientos se adhieran a ellas. En algunas realizaciones, se reviste una simple película o lámina "en línea" con un imprimador diseñado para mejorar la adhesión de revestimientos polimerizables con radiación antes de revestir con la composición de ciclodextrina. Se dispone de una plétora de estos revestimientos y tecnologías, y un experto comprenderá que los revestimientos con imprimadores se optimizan para cada formulación de revestimiento y cada tipo

de película o lámina. Algunos ejemplos de composiciones imprimadoras que se disponen convenientemente entre la superficie del material de envasado y las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen polímeros polietilenimínicos tales como polietilenimina, polietileniminas modificadas con un alquilo en las que el alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono, poli(etileniminourea), aductos etilenimínicos de poliaminopoliamidas y aductos epiclorohidrínicos de poliaminopoliamidas, polímeros de ésteres acrílicos tales como copolímeros de acrilamida/éster acrílico, copolímeros de acrilamida/éster acrílico/éster metacrílico, derivados de poli(acrilamidas), polímeros de ésteres acrílicos que contienen grupos oxazolina, y ésteres poli(acrílicos). En algunas realizaciones, la composición imprimadora es una resina acrílica, una resina de poliuretano o una mezcla de estas. En algunas realizaciones, la composición imprimadora incluye al menos un polímero, oligómero, macromonómero o monómero curable con radiación, o una mezcla de uno o más de estos.

En algunas realizaciones, el material de envasado es una lámina o película que se forma en un recipiente adecuado para contener producto en un espacio cerrado. En otras realizaciones, el material de envasado es una lámina o película que se convierte en cupones, cintas, tiras y similares para insertarla en el espacio cerrado definido por un recipiente de producto que no ha sido tratado de ninguna otra forma. En algunas realizaciones, los cupones, cintas, tiras y similares son etiquetas que se aplican como adhesivos al producto o al recipiente. En algunas de estas realizaciones, los cupones, cintas, tiras y similares son etiquetas que además llevan una o más marcas impresas. En algunas realizaciones, las marcas son marcas en relieve. La composición de ciclodextrina está presente, en varias realizaciones, sobre cualquier superficie que esté expuesta directa o indirectamente al espacio cerrado. En algunas realizaciones, el material de envasado es un laminado tratado. En algunas realizaciones, el laminado tratado es permeable al

inhibidor olefínico en una de sus caras y es impermeable al inhibidor olefínico en su otra cara. En algunas realizaciones, el material de envasado es un laminado tratado que es permeable al agua en al menos una de sus caras.

Los recipientes adecuados para contener producto en un espacio cerrado incluyen, por ejemplo, bolsas, cajas, cajas de cartón, palés y cestas. En algunas realizaciones, el envase está diseñado para contener un único artículo de producto, tal como una bolsa que contiene una banana o una lechuga; en otras realizaciones, el envase es una caja de cartón con capacidad para varios artículos, tal como una caja que contiene una fanega de manzanas o varias pintas de bayas; en otras realizaciones adicionales, el recipiente está diseñado para contener un palé de cajas o cestas de producto más pequeñas, tales como bolsas de polietileno grandes que contienen un palé de bayas para transportarlas. En otras realizaciones adicionales, el recipiente es un camión, barco o avión en el que se proporciona un ambiente controlado y/o sellado para transportar productos.

En muchas realizaciones, se emplea más de un material de envasado para formar un recipiente; en este tipo de realizaciones, la composición de ciclodextrina está presente en uno o más componentes de envasado. En un ejemplo ilustrativo, un recipiente de polipropileno semirrígido se llena con producto y después se sella con una película de cloruro de polivinilo. El producto incluye una etiqueta de papel adherida al producto. En el interior del recipiente hay una bolsa o bote de poliéster que contiene una salsa, aderezo u otro condimento. La bolsa o bote lleva marcas impresas. En este ejemplo, la composición de ciclodextrina está presente en toda o una porción de una superficie interna del recipiente o la película, una superficie exterior del bote o bolsa, o la etiqueta de papel, y/o está incluida en la tinta que se imprime sobre el bote o bolsa. Como alternativa, la composición de ciclodextrina se incluye en una inserción para envases o etiqueta que se añade por separado al recipiente antes de sellarlo con la película. En algunas

realizaciones, una combinación de más de una tales superficies incluye la composición de ciclodextrina. En otro ejemplo ilustrativo adicional, se reviste o imprime una superficie de una caja de cartoncillo revestido por extrusión de polietileno con una composición de ciclodextrina y a continuación se cura. La caja de cartoncillo se llena a continuación con producto, se apila en un palé con una pluralidad de otras cajas y el palé se introduce en una bolsa de polietileno. En algunas realizaciones, todas las cajas incluyen la composición de ciclodextrina curada; en otras realizaciones, solamente una de las cajas o un cierto porcentaje de ellas incluye la composición de ciclodextrina curada. En algunos ejemplos de esta tecnología, la bolsa contiene además una atmósfera controlada o una atmósfera modificada, o es un material de membrana selectivamente permeable. Tales variaciones de atmósfera y materiales de membrana permeable se describen detalladamente más adelante. En algunas realizaciones, la bolsa contiene además un desecante en una bolsa o sobre.

En otro ejemplo representativo adicional, una bolsa de plástico que contiene producto es un recipiente laminado tratado, es decir, la composición de ciclodextrina curada no está en contacto directo con el interior del recipiente. La composición de ciclodextrina se cura directamente sobre un primer material de envasado, aplicando un segundo material de envasado sobre la composición de ciclodextrina y curando después de la laminación para formar un laminado tratado; posteriormente, el laminado tratado se conforma como una bolsa. El material de envasado que forma el exterior de la bolsa es impermeable al inhibidor olefínico. El material de envasado que está en contacto con el interior de la bolsa es permeable a al menos el inhibidor olefínico. Al menos uno de los materiales de envasado es permeable al vapor de agua. En un ejemplo relacionado, el laminado tratado es una película para envolver, p. ej., una caja u otro recipiente para material de producto. En otro ejemplo relacionado, la composición de ciclodextrina se cura directamente sobre un

primer material de envasado, aplicando un segundo material de envasado sobre la composición de ciclodextrina y curando después de la laminación para formar un laminado tratado; el laminado se tensa (orienta o estira) mono- o biaxialmente ya sea antes o después de curar la composición de ciclodextrina. Después de curar y tensar, el laminado tratado se conforma como una bolsa o se utiliza como envoltorio para un recipiente de producto. En otro ejemplo relacionado, la composición de ciclodextrina curada es un adhesivo piezosensible que está dispuesto sobre un material de envasado; el adhesivo piezosensible se fija a un recipiente para formar un recipiente laminado tratado. El adhesivo piezosensible se adhiere a la cara interior o exterior del recipiente para formar un recipiente laminado tratado.

En algunas realizaciones, el material de envasado se aplica directamente sobre el producto, por ejemplo, con un revestimiento continuo o discontinuo, o como parte de un adhesivo o en caracteres impresos sobre una etiqueta de producto impresa o impresa por el reverso. En tales realizaciones, todo o una porción del revestimiento o etiqueta contiene la composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, un adhesivo utilizado para adherir una etiqueta sobre un producto o un envase, o para sellar un envase, incluye la composición de ciclodextrina. La etiqueta se adhiere al interior o exterior del envase; es decir, la superficie que está en contacto con el interior del volumen cerrado, o la superficie que no está en contacto con el interior del volumen cerrado directamente sino que únicamente indirectamente, p. ej., a través de la permeabilidad del material de envasado al agua y/o el inhibidor olefínico. Estas construcciones son realizaciones de los recipientes laminados tratados. Los recipientes laminados tratados incluyen los que tienen una composición de ciclodextrina curada que está dispuesta entre una superficie del recipiente y una segunda capa de un material de envasado que es igual o diferente al primer material de envasado, que es el material de envasado a partir del cual se forma dicho recipiente. En

tales realizaciones, la composición de ciclodextrina generalmente no está en contacto directo con el volumen cerrado interior del recipiente; es decir, está dispuesta entre dos capas de material de envasado. Por lo tanto, la superficie del material de envasado que está en contacto con el producto y también con la composición de ciclodextrina curada debe ser permeable al agua y al inhibidor olefínico para que el inhibidor olefínico sea liberado del complejo de inclusión ciclodextrínico y pase al volumen interior del recipiente. En algunas de estas realizaciones, la estructura laminada es permeable al inhibidor olefínico en una de sus caras y es impermeable al inhibidor olefínico en la otra; en algunas realizaciones, el recipiente es un recipiente laminado tratado en el que la estructura laminada es permeable al agua en al menos una de sus caras.

En algunas realizaciones, el material de envasado es permeable de por sí al inhibidor olefínico. En algunas de estas realizaciones, la composición de ciclodextrina se aplica como revestimiento sobre el exterior del envase o se pone en contacto con este mediante laminación, y el inhibidor olefínico se libera de modo que se difunda a través del envase hacia el espacio interior en el que se encuentra el producto. En algunas de estas realizaciones, el material de envasado también es permeable al agua y la liberación del inhibidor olefínico es controlada por la permeación del vapor de agua al material de envasado desde el interior del volumen encerrado; en otras de estas realizaciones, el material de envasado es impermeable al agua y la liberación del inhibidor olefínico es controlada por la humedad ambiental que existe en el exterior del volumen cerrado. En algunas realizaciones, el material de envasado no es permeable al inhibidor olefínico. En tales realizaciones, el material de envasado es una barrera que evita que el inhibidor olefínico se escape del espacio cerrado que define el envase del producto. En otras realizaciones adicionales, el material de envasado es permeable al inhibidor olefínico, pero uno o más tratamientos de superficie, revestimientos o capas (en el caso de una

película multicapa o caja de cartón, por ejemplo) proporcionan una función de barrera.

En recipientes laminados tratados, se emplean dos materiales de envasado diferentes en algunas realizaciones como primer y segundo material de envasado entre los cuales se interpone la composición de ciclodextrina; como tales, los materiales de envasado pueden tener permeabilidad diferenciable. Así pues, por ejemplo, la cara orientada hacia el interior del laminado es permeable al inhibidor olefínico pero en algunas realizaciones es impermeable al agua, mientras que la cara orientada hacia el exterior del laminado es impermeable al inhibidor olefínico y en algunas realizaciones es permeable al agua. En algunas de estas realizaciones, se utiliza una atmósfera de humedad controlada proporcionada en el exterior del recipiente - tal como en un almacén - para controlar la velocidad de liberación del inhibidor olefínico, en vez de la atmósfera interior dentro el propio recipiente.

Las composiciones de ciclodextrina se aplican como revestimiento sobre la superficie de un material de envasado, o directamente sobre el producto, y se curan. El revestimiento se consigue utilizando cualquiera de las técnicas de revestimiento conocidas disponibles en la industria en las que se aplican revestimientos de mezclas de monómeros curables antes de curar. En algunas realizaciones, el revestimiento se consigue sin emplear temperaturas elevadas, es decir, empleando las temperaturas ambiente de una instalación de procesamiento. En otras realizaciones, la temperatura durante el revestimiento y curado está comprendida entre aproximadamente 5 °C y 75 °C, o entre aproximadamente 0 °C y 25 °C. Las técnicas de revestimiento útiles empleadas para revestir las composiciones de ciclodextrina incluyen, por ejemplo, revestimiento por troquel, revestimiento por cortina, revestimiento por inundación, revestimiento a intervalos, revestimiento por barra con entalla, revestimiento por descenso de barra de cobre envuelta, revestimiento por inmersión, revestimiento

con brocha, revestimiento por pulverización, revestimiento siguiendo un patrón tal como revestimiento por huecograbado, y revestimiento por impresión empleando técnicas de impresión tales como flexografía, impresión por inyección, técnicas de impresión litográfica, impresión offset en seco y serigrafía. El perfil de viscosidad de la composición de ciclodextrina, que incluye propiedades tales como reducción de la viscosidad por cizallamiento, la forma y composición del material de envasado o del producto, y el deseo de revestir toda o solamente una porción de una superficie, dicta cuáles de las técnicas de revestimiento conocidas son útiles para revestir las composiciones de ciclodextrina. Por ejemplo, el revestimiento por troquel, revestimiento por barra con entalla y similares son útiles si emplean para revestir toda una red sustancialmente plana de material de envasado, mientras que, en realizaciones en las que se debe revestir únicamente una porción de una superficie o es deseable el revestimiento sobre un recipiente formado o sobre el producto, es deseable emplear una o más de las técnicas de revestimiento por pulverización, inmersión o impresión. Cuando se deba revestir únicamente una porción específica de un material de envasado, se utiliza preferentemente revestimiento por impresión o, en algunas realizaciones, revestimiento por huecograbado. En algunas de estas realizaciones, el revestimiento por impresión son marcas en relieve.

En la industria existen tintas curables con radiación, tales como tintas de inyección y flexográficas curables con radiación UV, y se pueden adquirir fácilmente los equipos para aplicarlas y curarlas. Además, las formulaciones de tinta curable con radiación se modifican fácilmente para que incluyan la cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico necesaria para conseguir suministrar la cantidad necesaria de inhibidor olefínico en forma de complejo a una superficie de uno o más materiales de envasado. Por lo tanto, en una realización de la invención, se modifica una tinta de inyección curable con radiación UV para que incluya una

cantidad de un complejo de inclusión ciclodextrínico, por ejemplo, mezclando el complejo de inclusión ciclodextrínico con la tinta; la tinta de inyección modificada se suministra a un área deseada del material de envasado y se cura para proporcionar un material de envasado tratado. Otras técnicas de impresión, por ejemplo, flexografía, también son útiles para suministrar una cantidad precisa y reproducible del complejo de inclusión ciclodextrínico a un material de envasado al incorporar de forma análoga los complejos de inclusión que contienen los inhibidores olefínicos. En algunas realizaciones, la producción a gran escala de envases conseguirá una mayor eficiencia con la flexografía que con la impresión por inyección.

El grosor deseado de la capa de la composición de ciclodextrina aplicada como revestimiento viene dictado por la cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico que contiene la composición de ciclodextrina, la relación en equilibrio inherente del complejo de inclusión ciclodextrínico con el inhibidor olefínico que no está en forma complejo, la permeabilidad de la composición de ciclodextrina curada al inhibidor olefínico, las exigencias de viscosidad o grosor de revestimiento de la técnica empleada para aplicar la composición de ciclodextrina como revestimiento, el tamaño de la porción del área superficial que contiene la composición de ciclodextrina curada, el tipo de producto que se ha de envasar y el volumen del espacio cerrado que rodea al producto. Resumiendo, el grosor del revestimiento se selecciona para proporcionar una cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico que sea eficaz para proporcionar una concentración atmosférica (gaseosa) adecuada del inhibidor olefínico en el espacio cerrado, de modo que se extienda el periodo de validez del producto. En algunas realizaciones, una cantidad eficaz de inhibidor olefínico en la atmósfera dentro del espacio cerrado del recipiente del producto está comprendida entre aproximadamente 2.5 partes por billón (ppb) y aproximadamente 10 partes por millón (ppm), o entre aproximadamente 25 ppb y 1 ppm. En diversas

realizaciones, el grosor del revestimiento está comprendido entre aproximadamente 0.001 micrómetros (μm) y 10 milímetros (mm) de grosor, o entre aproximadamente 0.01 μm y 1 mm de grosor, o entre aproximadamente 0.1 μm y 0.5 mm de grosor, o entre aproximadamente 1 μm y 0.25 mm de grosor, o entre aproximadamente 2 μm y 0.1 mm de grosor.

Una vez que la composición de ciclodextrina ha sido aplicada como revestimiento sobre un material de envasado, se cura *in situ* para formar un material de envasado tratado. El curado *in situ* se consigue sin necesidad de emplear temperaturas elevadas; sin embargo, en algunas realizaciones se emplean convenientemente temperaturas elevadas; el proceso de curado no está limitado particularmente por la temperatura empleada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la temperatura empleada durante el curado de la composición de ciclodextrina está comprendida entre aproximadamente 0 °C y 135 °C, o entre aproximadamente 30 °C y 120 °C, o entre aproximadamente 50 °C y 110 °C. Se consigue mantener la temperatura de revestimiento y la de curado a una temperatura menor o igual a aproximadamente 100 °C fácilmente. En realizaciones en las que el complejo de inclusión ciclodextrínico es un complejo de 1-MCP con α -ciclodextrina, unas temperaturas elevadas no provocan una liberación apreciable del inhibidor olefínico del complejo de inclusión ciclodextrínico.

En algunas realizaciones, el curado *in situ* se consigue empleando radiación UV. La radiación UV es radiación electromagnética con una longitud de onda comprendida entre 10 nm y 400 nm. En algunas realizaciones, las longitudes de onda comprendidas entre aproximadamente 100 nm y 400 nm son útiles; en otras realizaciones, las longitudes de onda comprendidas entre aproximadamente 200 nm y 380 nm son útiles. La longitud de onda, así como también la intensidad de radiación y el tiempo de exposición, se seleccionan en función de parámetros de procesamiento tales como las características de absorción del fotoiniciador empleado, la cinética de la polimerización del monómero o de los monómeros

seleccionados y el grosor del revestimiento de la composición de ciclodextrina. Los fotoiniciadores adecuados y las cantidades de estos empleadas en las composiciones de ciclodextrina se describen anteriormente. Por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N.º 4.181.752 se describen métodos y criterios útiles a tener en cuenta en el curado con radiación UV.

En algunas realizaciones, el curado se consigue en un ambiente que está sustancialmente exento de humedad atmosférica, aire o ambos. Tal ambiente se consigue, en algunas realizaciones, purgando el área revestida con un gas inerte tal como dióxido de carbono o nitrógeno durante el curado. En otras realizaciones, más convenientemente cuando el material de envasado revestido es una película o lámina plana, el agua y el aire se excluyen preferentemente durante el curado aplicando una cubierta impermeable al agua y transparente a la radiación UV sobre la composición de ciclodextrina aplicada como revestimiento no curada. La composición de ciclodextrina aplicada como revestimiento se cura irradiando a través de la cubierta; posteriormente, se retira la cubierta, p. ej., para facilitar el enrollamiento de la película o lámina de envasado tratada, proporcionando las capas de película o lámina una barrera adecuada contra el agua. En otras realizaciones, la cubierta se mantiene sobre el material envasado tratado hasta que se emplea como recipiente tratado o inserción para envases tratada, momento en el que se retira la cubierta. El material de la cubierta no está particularmente limitado en lo que a su composición o grosor respecta y se selecciona por su transparencia a radiación UV a la longitud de onda deseada. En algunas realizaciones, la cubierta se selecciona porque presenta un nivel lo suficientemente bajo de adhesión a la composición de ciclodextrina curada para que la cubierta se pueda retirar después del curado sin que ello suponga ejercer un daño apreciable a la composición de ciclodextrina curada. En algunas realizaciones, la cubierta se añade después del curado para facilitar el almacenamiento del material de

envasado tratado o el recipiente tratado; en tales casos, la cubierta no necesita ser transparente a la radiación sino que más bien se selecciona fundamentalmente por su exclusión del agua.

En algunas realizaciones, el curado de la composición de ciclodextrina aplicada como revestimiento se consigue empleando radiación de un haz de electrones o *e-beam*. En otras realizaciones, la prepolimerización de la composición de ciclodextrina va seguida del revestimiento sobre un material de envasado y la aplicación de radiación *e-beam* para reticular la composición de ciclodextrina. En algunas de estas realizaciones, se añaden monómeros adicionales, incluidos monómeros con más de un resto polimerizable, a la composición de ciclodextrina prepolimerizada antes del revestimiento y la aplicación de radiación *e-beam*. Los métodos *e-beam* empleados para polimerizar la composición de ciclodextrina se describen, por ejemplo, en el artículo electrónico de Weiss et al., "Pulsed Electron Beam Polymerization", publicado el 1 de enero de 2006 ([http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature Article/47965fd41bc8010VgnVCM100000f932a8c0](http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature%20Article/47965fd41bc8010VgnVCM100000f932a8c0)). Numerosos métodos de polimerización y/o reticulación facilitados por *e-beam* se describen tanto en la bibliografía de patentes como no referente a patentes. Algunos ejemplos de métodos útiles para polimerizar y/o reticular las composiciones de ciclodextrina de la invención incluyen, por ejemplo, las Patentes de EE. UU. N.ºs 3.940.667; 3.943.103; 6.232.365; 6.271.127; 6.358.670; 7.569.160; 7.799.885 y similares.

E-beam es una radiación ionizante hiperenergética que crea radicales libres y es capaz de penetrar materiales que son opacos a la radiación UV. Como tal, el uso de polimerización o reticulación *e-beam* presenta la posibilidad de injertar componentes de la composición de ciclodextrina en el material de envasado directamente. Muchos de los materiales de envasado enumerados anteriormente, por ejemplo, poliolefina, cloruro de polivinilo y poliestireno, son sensibles a la radiación *e-beam*; es decir, se forman uno o

más radicales libres a lo largo del esqueleto polimérico en algunos casos por irradiación *e-beam*. La formación de radicales libres a lo largo del esqueleto polimérico, a su vez, presenta una oportunidad para que el esqueleto polimérico se una a uno o más componentes de la composición de ciclodextrina. En algunas realizaciones, uno o más monómeros o complejos de inclusión ciclodextrínicos se unen al material de envasado o se injertan en él empleando polimerización mediada por *e-beam* o reticulación mediada por *e-beam*. La dosis de radiación suministrada se ajusta cuidadosamente en cada caso para evitar que predomine el proceso competidor de escisión de cadenas.

En la fabricación de las composiciones de ciclodextrina de la invención, cuando la composición de ciclodextrina comprende el complejo de inclusión ciclodextrínico formado a partir de 1-MCP y α -ciclodextrina (1-MCP/c/ α -CD), hemos descubierto que un control cuidadoso del contenido de agua durante el revestimiento, el curado y el subsecuente almacenamiento antes del uso es útil para mantener la estabilidad del complejo 1-MCP/c/ α -CD. Al reducir el agua, el 1-MCP se mantiene de una forma más controlable en el poro central de la α -ciclodextrina. El almacenamiento de materiales de envasado tratados que contienen 1-MCP/c/ α -CD se consigue convenientemente cubriendo la porción tratada del material de envasado tratado con una cubierta que sea impermeable al vapor de agua; o en el caso de películas o láminas tratadas formadas a partir de termoplásticos impermeables al vapor de agua, enrollando las películas o láminas en bobinas o almacenando las láminas o recipientes en pilas; o guardando los materiales de envasado tratados en un ambiente con una humedad baja. En algunas realizaciones, se envuelven grandes cantidades de materiales de envasado tratados, tales como bobinas de una película de envasado tratada o pilas ordenadas de recipientes tratados, en envoltorios de plástico o de papel metalizado impermeables al agua o se encierran en bolsas impermeables al agua para el almacenamiento y/o envío.

En algunas realizaciones, cuando se aplica una cubierta sobre las composiciones de ciclodextrina curadas, esta incluye uno o más desecantes. En algunas de estas realizaciones, los desecantes están embebidos en la cubierta o se adhieren a esta. El desecante se emplea junto con la cubierta para excluir el agua durante el almacenamiento y/o envío. Los ejemplos de desecantes que se emplean convenientemente incluyen gel de sílice, carbón activo, sulfato de calcio, cloruro de calcio, arcilla montmorillonita y tamices moleculares. El desecante se une a la cubierta de tal modo que permanezca sustancialmente unido a esta cuando se retira la cubierta del material de envasado tratado o del recipiente tratado.

En algunas realizaciones, un material de envasado tratado o un laminado tratado se estira antes o después de curar la composición de ciclodextrina. El estiramiento o tensionamiento monoaxial o biaxial de los materiales que forman una película termoplástica y de los laminados formados a partir de dichos materiales se realiza como una manera eficiente y económica de formar películas finas con mayor resistencia. Cuando la composición de ciclodextrina se aplica sobre una película termoplástica antes de tensionar, se emplea una capa relativamente gruesa y/o una mayor concentración del complejo de inclusión ciclodextrínico ya que el grosor de la capa que contiene el complejo de inclusión ciclodextrínico disminuirá previsiblemente según el coeficiente de estiramiento predeterminado.

3. Usos de las composiciones, métodos y artículos

La utilización de los materiales de envasado tratados y recipientes tratados es útil para envasar productos. La inclusión de las inserciones para envases tratadas en el volumen cerrado de productos envasados es útil. En algunas realizaciones, el material de envasado tratado, recipiente tratado o inserción para envases tratada se dispone de modo que la composición de ciclodextrina curada esté en contacto con la atmósfera interior del volumen cerrado que rodea uno o

más artículos de producto, siendo el volumen cerrado proporcionado por el recipiente. El tipo y la conformación del recipiente del producto no están limitados particularmente; la utilización de los materiales de envasado, recipientes y/o inserciones para envases tratados de la invención es útil en cualquier bolsa, caja, cesta, cubeta, bote, bolsa de palé, interior de un medio de transporte (p. ej., el interior de un camión), etc., que definan un espacio cerrado.

El área superficial y el grosor de la composición de ciclodextrina curada expuesta al interior de un recipiente de productos se seleccionan para proporcionar una concentración atmosférica (gaseosa) adecuada del inhibidor olefínico en el espacio cerrado de modo que se optimice el periodo de validez del producto. En muchas realizaciones, el periodo de validez óptimo del producto quiere decir extendido el tiempo máximo posible. La concentración atmosférica óptima del inhibidor olefínico viene dictada por el tipo de producto que se ha de envasar y la temperatura de almacenamiento esperada del producto así como también la presión parcial del inhibidor olefínico a la temperatura deseada. Los factores que afectan a la provisión de la concentración atmosférica óptima del inhibidor olefínico incluyen la cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico en la composición de ciclodextrina, la relación en equilibrio inherente del complejo de inclusión ciclodextrínico con el inhibidor olefínico que no está en forma de complejo, la permeabilidad de la composición de ciclodextrina curada al inhibidor olefínico, la permeabilidad del material de envasado al inhibidor olefínico - es decir, la tasa de pérdida esperada del inhibidor olefínico hacia el exterior del envase o recipiente - las exigencias de viscosidad o grosor del revestimiento de la técnica empleada para aplicar la composición de ciclodextrina como revestimiento, el volumen del espacio cerrado que rodea al producto y la cantidad de agua esperada dentro del recipiente como resultado de la cantidad añadida/contenida inicial y la transpiración

esperada del material vegetal. Si el recipiente no está completamente sellado a la atmósfera exterior, por ejemplo, si hay huecos o el propio material de envasado tiene poros o agujeros, entonces también se tendrá que tener en cuenta toda pérdida esperada de inhibidor olefínico liberado (gaseoso) a la hora de calcular la cantidad de composición de ciclodextrina que se ha de disponer en el interior del recipiente del producto.

En algunas realizaciones, la cantidad de inhibidor olefínico en la atmósfera que se requiere para una aplicación de envasado particular se estima en función de qué producto se ha de envasar y el nivel eficaz conocido de ese inhibidor con respecto al material de producto específico; entonces, el grosor del revestimiento y el área revestida (es decir, el volumen de revestimiento total) variarán dependiendo del volumen cerrado y la concentración del complejo de inclusión ciclodextrínico incluida en la composición de ciclodextrina curada. Otros factores que afectan a la liberación del inhibidor olefínico del complejo de inclusión ciclodextrínico en una composición de ciclodextrina curada de la invención incluyen la presencia y cantidad de humectantes o desecantes en el envase, la permeabilidad/adsorbabilidad/absorbabilidad respecto al agua y 1-MCP de la composición de ciclodextrina curada, la permeabilidad/adsorbabilidad/absorbabilidad respecto al agua y 1-MCP del material de envasado, cualquier atmósfera controlada o modificada que esté presente en el envase y la tasa de respiración del material de producto seleccionado. Además, la cantidad de agua proporcionada en el espacio cerrado, es decir, la cantidad de vapor de agua frente al agua líquida en el espacio cerrado a la temperatura deseada, también se debe tener en cuenta.

En tales cálculos, se obtiene el valor del suministro de una cantidad de revestimiento deseada en el volumen cerrado seleccionado. Ciertas realizaciones descritas anteriormente son particularmente convenientes para suministrar una cantidad de inhibidor olefínico medida de forma precisa en un volumen cerrado, así como también para permitir introducir

una cantidad de la composición de ciclodextrina que se pueda modificar fácilmente en un recipiente seleccionado. Por ejemplo, hay constancia de que la impresión por inyección suministra volúmenes de material precisos y que se pueden modificar fácilmente a sustratos en un volumen que se puede modificar fácilmente. Además, en la industria existen tintas de inyección curables con radiación UV y se pueden adquirir fácilmente los equipos para aplicarlas y curarlas. Hemos descubierto que las formulaciones de tinta curable con radiación UV se modifican fácilmente para que incluyan la pequeña cantidad de complejo de inclusión ciclodextrínico necesaria para conseguir suministrar la cantidad necesaria de inhibidor olefínico a una superficie de uno o más materiales de envasado. Por lo tanto, en una realización de la invención, se modifica una tinta de inyección curable con radiación UV para que incluya una cantidad de un complejo de inclusión ciclodextrínico, por ejemplo, mezclando el complejo de inclusión ciclodextrínico con la tinta; en algunas de estas realizaciones, la tinta se seca con un desecante para eliminar el agua antes de añadir el complejo de inclusión ciclodextrínico. La tinta de inyección modificada obtenida de este modo se suministra sobre un área deseada al material de envasado y se cura para proporcionar un material de envasado tratado. Otras técnicas de impresión, por ejemplo, flexografía, también son útiles para suministrar una cantidad precisa y reproducible del complejo de inclusión ciclodextrínico a un material de envasado.

Otra ventaja de utilizar técnicas de impresión para suministrar las composiciones de ciclodextrina de la invención es que la impresión se incorpora fácilmente en un montaje de una cadena de producción. Además, la tinta se puede mantener seca fácilmente en un depósito a la espera de la impresión en una cadena de producción. De esta forma, se evitan los problemas debidos al almacenamiento a largo plazo detectados en algunas aplicaciones, es decir, la necesidad de mantener la composición de ciclodextrina curada seca. Otra ventaja adicional de la utilización de técnicas de impresión

para aplicar las composiciones de ciclodextrina es la capacidad de emplear el etiquetado mediante impresión por el reverso. En el etiquetado mediante impresión por el reverso, un material para etiquetas transparente se imprime con marcas sobre la cara de la etiqueta que estará en contacto con el envase, normalmente por acción de un adhesivo. Los caracteres alfanuméricos se imprimen de este modo por el reverso, es decir, como sus imágenes especulares. Cuando se adhiere la etiqueta al envase, el material de la etiqueta protege a las marcas impresas contra el desgaste. En el uso actual, la composición de ciclodextrina impresa en el modo de etiquetado mediante impresión por el reverso se coloca posteriormente contra el envase o producto. El etiquetado mediante impresión por el reverso también es útil para imprimir sobre lo que será el interior de un envase transparente, de modo que las marcas impresas estén directamente expuestas al interior del envase.

En algunas realizaciones, el suministro de una cantidad de revestimiento deseada en el volumen cerrado seleccionado se consigue aplicando la composición de ciclodextrina y curándola sobre una red plana, a continuación recortando la red en porciones como inserciones para envases tratadas. En algunas de estas realizaciones, se recortan inserciones para envases tratadas de tamaño variable para proporcionar cantidades diferentes de complejos de inclusión ciclodextrínicos para ajustarse a diferentes requisitos del producto o diferentes volúmenes cerrados. En otras realizaciones, se recortan secciones uniformes y se incluyen una, dos o más secciones como inserciones para envases tratadas en diversos envases dependiendo del tipo de producto y volumen cerrado en cada aplicación. Por ejemplo, en realizaciones en las que la inserción para envases tratada es una etiqueta, se aplica una etiqueta a cada artículo de producto y se incluyen varios artículos de producto en un único espacio cerrado. Los recipientes de tamaño variable que contienen un número variable de artículos de producto se tratan fácilmente de esta forma.

En otro grupo diferente de realizaciones, el adhesivo aplicado como revestimiento sobre una etiqueta se emplea sobre el exterior de un envase para proporcionar un material de envasado que sea un material de envasado laminado.

En algunas realizaciones, el material de envasado empleado para preparar los materiales de envasado tratados de la invención, y los envases y recipientes tratados de la invención emplean otro medio para controlar la cantidad de agua (vapor y/o líquida) contenida en el envase tratado cuando está en presencia del material de producto. Aparte de que la cantidad de agua en un espacio cerrado de un envase sea relevante desde el punto de vista de la liberación del inhibidor olefínico de las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención, se sabe que unos niveles muy elevados de humedad en un envase que contiene material de producto por otra parte también perjudican a ciertos productos sensibles a la humedad (bayas, cítricos, lechuga, setas, cebollas y pimientos, por ejemplo). El exceso de humedad provoca varios trastornos fisiológicos en algunas frutas y verduras poscosecha que reducen su periodo de validez y calidad. En particular, el agua líquida en forma de condensación sobre superficies de material de producto acelera su deterioro y reduce considerablemente su periodo de validez. En algunas realizaciones, se incorporan controladores de la humedad interna (humectantes y desecantes) en sobres porosos, dentro del material de envasado de la invención o incluso dentro las propias composiciones de ciclodextrina junto con el material de envasado tratado de la invención. En algunas realizaciones, los controladores de la humedad ayudan a mantener una humedad relativa óptima en el envase (comprendida entre aproximadamente el 85% y el 95% para frutas y verduras cortadas), reducir la pérdida de humedad del propio material de producto y/o prevenir la acumulación de un exceso de humedad en la cámara de aire e intersticios en los que puedan crecer microorganismos. La cantidad de 1-MCP incorporada en la estructura de envasado será diferente en envases con un exceso de agua en

contraposición con envases con un bajo contenido de humedad de productos con una baja transpiración poscosecha. Por lo tanto, para operar la tecnología se tendrán en cuenta varios factores (químicos y biológicos) a la hora de fabricar estructuras de envasado óptimas y recipientes para enviar grandes cantidades para diferentes grupos de productos poscosecha.

Los materiales de envasado tratados de la invención también son útiles en realizaciones en las que se emplea envasado en atmósfera modificada (MAP, por sus siglas en inglés), envasado en atmósfera modificada en equilibrio (EMAP, por sus siglas en inglés) o envasado en atmósfera controlada (CAP, por sus siglas en inglés). El objetivo en MAP es proporcionar una atmósfera deseada alrededor del producto proporcionando un recipiente sellado con una permeabilidad controlada al oxígeno y al dióxido de carbono, lo cual produce una mejora de la calidad del producto si se compara con el almacenamiento con aire. Normalmente, la permeabilidad del recipiente varía con la temperatura y las presiones parciales de cada gas exterior al recipiente. El objetivo en CAP es desplazar parte o toda la composición de aire atmosférico (78% de N_2 , 21% de O_2) dentro del recipiente con, p. ej., dióxido de carbono o nitrógeno, o una mezcla de dos o más gases en una proporción deseada. Varias patentes describen varias características de MAP y CAP. La Patente de EE. UU. N.º 7.601.374 discute ambos métodos y también hace referencia a una lista sustancial de otras patentes concedidas para diversas tecnologías de MAP y CAP. Se apreciará que las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención también serán de utilidad combinadas con MAP, CAP o tecnologías que combinan características de ambos métodos.

MAP es un método útil para mantener frutas y verduras con sabor mejorado minimizando el desarrollo de sabores anómalos debidos al metabolismo fermentativo o la transferencia de olores de hongos u otras fuentes. Se reconoce que MAP mejora la resistencia a estreses,

decaimiento y otros trastornos vegetales poscosecha. Un "envase activo" que posea una atmósfera modificada integrada con la liberación controlada de un inhibidor olefínico suministrado por las composiciones de ciclodextrina de la invención mejorará la calidad de frutas y verduras recién cortadas para los consumidores e incluye raciones individuales, envases listos para servir y recipientes para máquinas expendedoras. En una realización ilustrativa de la invención, se utiliza MAP o CAP junto con materiales de envasado tratados de la invención para bolsas de polietileno grandes empleadas para envasar palés de cajas, en los que las cajas contienen productos frescos. Tales bolsas de tamaño de palé se emplean asiduamente para el envío de palés de productos, soportados en cajas; las bolsas se emplean con el fin de contener el producto en una atmósfera modificada o controlada durante su envío. En algunas de estas realizaciones, las bolsas, las cajas de cartoncillo (p. ej., cartoncillo revestido por extrusión de polietileno), etiquetas sobre las cajas o la bolsa, una inserción tratada, o una combinación de dos o más de estas incluyen un material de envasado tratado de la invención.

EMAP es un método para ayudar a prolongar el periodo de validez de productos frescos optimizando la atmósfera en equilibrio dentro del envase. Esto se consigue modificando la permeabilidad de la película de envasado. La microperforación de la película es una forma de regular las concentraciones en equilibrio de O_2 y CO_2 . Las películas microperforadas son películas con orificios o en las que se han creado poros punzando o estirando una película fabricada con una mezcla de un material termoplástico y un relleno particulado. Estas películas permiten la transferencia solamente mediante difusión molecular de gas/vapor y bloquean la transferencia de líquido. Los ejemplos de películas microporosas o microperforadas incluyen la película FRESHHOLD®, comercializada por River Ranch Technology, Inc. de Salinas, CA; la película P-PLUS®, comercializada por Sidlaw Packaging de Bristol, Gran Bretaña y descrita en las

Patentes de EE. UU. N.^{os} 6.296.923 y 5.832.699; y las películas de Clopay Plastic Products Co. de Mason, OH descritas en las Patentes de EE. UU. N.^{os} 7.629.042 y 6.092.761.

Además, en algunas realizaciones de la invención, la permeabilidad a gases de películas no perforadas y no porosas se modifica simplemente fabricando películas con grosores diferentes o utilizando la selectividad de películas hidrófilas producidas a partir de copolímeros en bloque segmentados y empleando estos materiales como materiales de envasado junto con las composiciones de ciclodextrina curada. Los copolímeros en bloque segmentados o copolímeros multibloque consisten en segmentos blandos flexibles alternantes y segmentos rígidos cristalizables. Las propiedades de copolímeros en bloque segmentados varían cambiando las longitudes de los bloques de los segmentos flexibles (blandos) y rígidos. Los segmentos rígidos y flexibles son termodinámicamente inmiscibles y, por lo tanto, se produce la separación de fases. Los segmentos rígidos cristalizan y forman láminas en la fase blanda continua. Los segmentos rígidos pueden contener grupos éster, uretano o amida, mientras que los segmentos flexibles suelen ser poliésteres o poliéteres - óxidos de polietileno (PEO) y/o más óxidos de politetrametileno (PTMO) hidrófobo. En una película transpirable, el vapor gaseoso se transporta principalmente a través de la fase blanda; la permeabilidad a gases selectiva depende de la densidad de los grupos hidrófilos en el polímero, la humedad relativa y la temperatura.

Los materiales de envasado tratados de la invención también son útiles en realizaciones en las que se emplean materiales de envasado especializados y selectivamente permeables. Un ejemplo de un material de envasado selectivamente permeable es el BreatheWay[®], utilizado actualmente junto con producto recién cortado comercializado por Apio, Inc. de Guadalupe, CA (www.breatheway.com; remítase también a www.apioinc.com). Las películas BreatheWay[®] son

membranas selectivamente permeables que controlan la entrada de oxígeno y la salida de dióxido de carbono con el fin de proporcionar cocientes de O_2/CO_2 ajustados para extender el periodo de validez. Las membranas también responden a la temperatura. Aunque este tipo de envase proporciona cocientes de O_2/CO_2 mejorados para extender el periodo de validez de productos que respiran, no inhibe la maduración del producto. Los ejemplos de otras películas hidrófilas transpirables adecuadas incluyen PEBAX[®], una poliamida termoplástica fabricada por Total Petrochemicals USA, Inc. de Houston, TX; SYMPATEX[®], un copolímero en bloque poliéter-éster hidrófilo transpirable fabricado por SympaTex Technologies GmbH de Unterföhring, Alemania; HYTREL[®], un elastómero de poliéster termoplástico fabricado por DuPont de Nemours and Co. de Wilmington, DE; y poliuretanos segmentados tales como ELASTOLLAN[®] (ELASTOGRAN[®]) y PELLETHANE[®], comercializados por Dow Chemicals of Midland, MI. Estos polímeros tienen un amplio rango de permeabilidad a gases selectivo. Las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención, junto con este tipo de tecnología de membranas permeables, representan una solución completa al periodo de validez extendido de productos que respiran.

Se podrá apreciar que las aplicaciones y los artículos finales de la invención se benefician de las ventajas prestadas por las composiciones y los métodos descritos en la presente de diversas formas. Los complejos de inclusión ciclodextrínicos se forman fácilmente y se aíslan utilizando condiciones suaves, y se obtienen rendimientos elevados para la formación de complejos de inclusión. Los complejos de inclusión ciclodextrínicos se almacenan fácilmente hasta que se añaden a la composición de ciclodextrina. Las composiciones de ciclodextrina se forman, revisten y curan fácilmente utilizando condiciones suaves con adiciones de cantidades generalmente pequeñas del complejo de inclusión ciclodextrínico a una composición curable y que se puede aplicar como revestimiento o pulverizar, cuya viscosidad se puede variar fácilmente. Las composiciones de ciclodextrina

curadas se almacenan fácilmente o se pueden formar y utilizar en una cadena de producción. Se añade una cantidad variable y precisa de complejo de inclusión ciclodextrínico de forma fácil y reproducible a los envases de productos. Se dispone de diversos métodos de fácil implementación para suministrar las composiciones de ciclodextrina curadas con el fin de producir envases y materiales de envasado.

4. 1-Metilciclopropeno (1-MCP) como inhibidor olefínico

En realizaciones en las que 1-MCP es el inhibidor olefínico, la concentración deseada para muchos artículos de producto está comprendida entre aproximadamente 2.5 ppb y aproximadamente 10 ppm, o entre aproximadamente 25 ppb y 1 ppm. En algunas realizaciones, el complejo de inclusión compuesto por 1-MCP y ciclodextrina se forma con α -ciclodextrina; es decir, 1-MCP/c/ α -CD. Un factor adicional a los factores mencionados anteriormente que afectan a la liberación de 1-MCP de 1-MCP/c/ α -CD es la cantidad de agua contenida en el espacio cerrado. Esto requiere tener en cuenta la cantidad de agua proporcionada en el espacio cerrado, la cantidad de agua liberada por el material de producto que respira y la cantidad de agua retenida en el envase ya que dicha cantidad varía con la respiración vegetal.

En algunas realizaciones de la invención en las que se emplea el complejo de inclusión ciclodextrínico 1-MCP/c/ α -CD en las composiciones de ciclodextrina, composiciones de ciclodextrina curadas, materiales de envasado tratados y/o recipientes tratados de la invención, el producto se envasa en el volumen cerrado definido por el recipiente y el material de envasado tratado se expone a la atmósfera interior dentro del volumen cerrado. Esta exposición es, en varias realizaciones, una exposición directa de un revestimiento curado dentro la atmósfera interior o una exposición indirecta de un revestimiento de este tipo aplicado al exterior de un envase, siendo el envase permeable al agua, 1-MCP o ambos. El volumen cerrado incluye una cantidad adecuada y activante de agua tal que el 1-MCP/c/ α -CD

libere 1-MCP en el interior del envase en una concentración que sea suficiente para inhibir la maduración del producto. El 1-MCP también se libera del material de envasado exponiendo el material de envasado a un nivel controlado de vapor de agua y/o agua líquida. En Neoh, T. Z. et al., *Carbohydrate Research* 345 (2010), 2085-2089 se investiga y describe detalladamente la liberación de 1-MCP del complejo de inclusión de ciclodextrina 1-MCP/c/ α -CD facilitada por el vapor de agua. En algunas realizaciones, la composición de ciclodextrina curada es permeable tanto al inhibidor olefínico como al vapor de agua hasta un grado que sea suficiente para mantener una cantidad inhibidora de la maduración de inhibidor olefínico en el volumen cerrado y en presencia de vapor de agua.

Los investigadores de Neoh, T. Z. et al., *Carbohydrate Research* 345 (2010), 2085-2089 estudiaron la disociación compleja dinámica de 1-MCP/c/ α -CD y observaron que un incremento de la humedad por lo general provocaba la disociación del complejo de 1-MCP. Sin embargo, la disociación se retardaba mucho con una humedad relativa del 80%, presumiblemente debido al colapso de la estructura cristalina; a continuación, se observa una disociación abrupta correspondiente con la disolución del complejo con una humedad relativa del 90%. Sin embargo, los investigadores, al igual que los inventores de esta presente invención, notaron que incluso con una humedad relativa del 100% se libera menos de un 20% del 1-MCP que está en forma de complejo. De hecho, se disociaba un promedio de menos de un quinto (~17.6%) de la cantidad total de 1-MCP que estaba en forma de complejo al final de los experimentos, mientras que el ~83.4% de 1-MCP permanecía en forma de complejo.

En algunas realizaciones, durante la distribución y el almacenamiento del producto envasado, cuando la temperatura de almacenamiento está comprendida entre aproximadamente 0 °C y 20 °C, la humedad relativa en el volumen cerrado alrededor del producto estará comprendida entre aproximadamente el 50% y el 100% debido a la pérdida de agua normal durante la

respiración del producto en el volumen cerrado del envase. El incremento en la humedad dentro del volumen cerrado del envase es suficiente, en algunas realizaciones, para liberar una porción del-MCP del 1-MCP/c/ α -CD. En otras realizaciones, la humedad interna del recipiente tratado se ajusta añadiendo agua al recipiente antes de sellarlo para formar el volumen cerrado. En muchas de estas realizaciones, la humedad relativa dentro el volumen cerrado se proporciona añadiendo humedad (agua nebulizada, pulverizada o vaporizada) al aire mediante humidificadores durante el envasado o controlando la humedad del ambiente en el lugar de envasado, dentro del propio envase o ambos.

Inesperadamente, las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención continúan liberando concentraciones más elevadas de inhibidor olefínico con cantidades cada vez mayores de agua, incluso cuando la cantidad de agua en un espacio cerrado alcanza y excede la cantidad necesaria para obtener una humedad relativa del 100% teniendo en cuenta el volumen del espacio y la temperatura. Así pues, por ejemplo, en algunas realizaciones, se forma un envase a partir de material de envasado tratado; se añade material vegetal vivo y el envase se sella. Inicialmente, el envase contiene una humedad relativa menor del 100%, pero debido a que el material vegetal respira dentro del envase, se alcanza una humedad relativa del 100%. Al incrementarse la humedad, también se incrementa la cantidad de inhibidor olefínico presente en la atmósfera del envase. En algunas realizaciones, la cantidad de agua liberada por el material vegetal excede la cantidad que constituye una humedad relativa del 100% y por ende se forma agua líquida. En este tipo de realizaciones, hemos descubierto que la cantidad de inhibidor olefínico liberado en el envase continúa incrementando, a pesar de que la cantidad de agua en fase vapor no se pueda incrementar y de que solamente se libere agua líquida en la atmósfera del envase sellado. En nuestros experimentos, hemos descubierto que los niveles de inhibidor olefínico liberado por las composiciones de ciclodextrina

curadas en un espacio cerrado continúan aumentando de una forma predecible al añadir cantidades cada vez mayores de agua, independientemente de si el agua está en forma de vapor o líquido.

La relación entre la cantidad de agua en un espacio cerrado y la liberación de 1-MCP del complejo 1-MCP/c/ α -CD fue muy sorprendente al medir la disociación (liberación) de 1-MCP como una función de la adición de agua al complejo. La solubilidad en agua de α -CD es 14.5 gramos/100 mL, o un 14.5%p, a temperaturas ambiente típicas. Tal como se indica más adelante en el Ejemplo de control A de la Sección experimental, se requirió un exceso significativo de agua, superior a la cantidad requerida para disolver completamente α -CD, para disociar el 100% del 1-MCP del complejo. La relación entre la cantidad de agua presente y la disociación de 1-MCP de 1-MCP/c/ α -CD ha sido demostrada en un complejo suministrado solo, así como también en las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención. La importancia de la relación entre el agua y la disociación de 1-MCP es de suma importancia para emplear la tecnología ya que:

- 1) la cantidad de 1-MCP está regulada en la atmósfera que rodea a las frutas y verduras de forma diferente en cada país; y

- 2) el beneficio (es decir, la extensión del periodo de validez) derivado de 1-MCP difiere con la concentración de exposición para diferentes tipos de material de producto (remítase, p. ej., a Blankenship, S.M. and Dole, J.M., *Postharvest Biology and Technology* 28 (2003), 1-25); es más, pueden producirse efectos adversos en algunos materiales de producto con concentraciones de tratamiento de 1-MCP excesivas.

En dos ejemplos de la normativa de cada país en la fecha de redacción de la presente, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) limita actualmente los niveles de 1-MCP a un máximo de 1 ppm en el aire con arreglo a la Sección 408 de la Ley Federal de

Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (FFDCA, por sus siglas en inglés); y la Dirección General de Sanidad y Protección de los Consumidores de la Comisión Europea y los Estados miembros de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria regulan de forma similar el 1-MCP en sus diferentes directivas, limitando los niveles de 1-MCP a cantidades comprendidas entre 2.5 ppb v/v y 1 ppm v/v.

Por lo tanto, en algunas realizaciones, la disociación de 1-MCP en la cámara de aire del envase se debe gestionar cuidadosamente controlando tanto la cantidad total de 1-MCP incorporada en la estructura del envase como la liberación de 1-MCP del complejo de inclusión. Además, en algunas realizaciones, la cantidad de agua residual que las composiciones de ciclodextrina curadas de la invención pueden adsorber o absorber de forma inherente también afecta a la disociación de 1-MCP. En algunas realizaciones, la naturaleza hidrófila de la propia ciclodextrina incrementa la compatibilidad del agua con una composición de ciclodextrina curada en la que se incorpora un complejo de inclusión ciclodextrínico.

En algunas realizaciones de la invención en las que el complejo de inclusión ciclodextrínico empleado en los materiales de envasado tratados de la invención es 1-MCP/c/ α -CD, la cantidad de 1-MCP que se requiere en la atmósfera para una aplicación de envasado particular se calcula en función de varios factores; después, el grosor del revestimiento y el área revestida (es decir, el volumen de revestimiento total) varían dependiendo del volumen cerrado, la concentración del 1-MCP/c/ α -CD incluido en la composición de ciclodextrina curada y la fracción aproximada de 1-MCP/c/ α -CD que está en forma de complejo (en comparación con la α -CD que no está en forma de complejo) que llega a la atmósfera deseada. Los factores que se deben considerar en este tipo de cálculo incluyen la presencia de humectantes o desecantes en el envase, la permeabilidad/adsorbabilidad/absorbabilidad respecto al agua y 1-MCP del complejo ciclodextrínico curado, la permeabilidad/adsorbabilidad/absorbabilidad respecto al

agua y 1-MCP del material de envasado, cualquier atmósfera controlada o modificada que esté presente en el envase y la tasa de respiración del material de producto seleccionado. Por ejemplo, si se requiere una atmósfera que contenga 1 ppm de 1-MCP y el volumen cerrado seleccionado es de 1 litro, entonces asumiendo que la formación de complejo es del 100% y que la densidad global de la composición de ciclodextrina curada es de 1 g/cm^3 , una composición de ciclodextrina curada que contenga un 1.71%p de α -ciclodextrina aplicada como revestimiento con un grosor de $12.7 \text{ }\mu\text{m}$ en un área total de 2 cm^2 proporcionaría la concentración de 1 ppm deseada de 1-MCP en el volumen cerrado en presencia de vapor de agua utilizando la conversión de la ley de los gases ideales. En algunas realizaciones, el rango de peso deseado de 1-MCP/c/ α -CD es de 25 microgramos a 1 miligramos por 1 litro de volumen cerrado. En tales cálculos, se obtiene el valor del suministro de una cantidad de revestimiento deseada en el volumen cerrado seleccionado. Ciertas realizaciones descritas anteriormente son particularmente convenientes para suministrar una cantidad medida de forma precisa de 1-MCP en un volumen cerrado, así como también para permitir introducir una cantidad de composición de ciclodextrina que se puede modificar fácilmente en un recipiente seleccionado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, hay constancia de que la impresión por inyección suministra volúmenes de material precisos y que se pueden modificar fácilmente a sustratos en un volumen que se puede modificar fácilmente. En otras realizaciones, la adición del complejo de inclusión a una formulación adhesiva sobre una etiqueta, seguida del recorte de una etiqueta de un tamaño preciso que será adherida a un material de envasado, produce un suministro de una cantidad precisa de 1-MCP/c/ α -CD en el material de envasado tratado.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Ejemplo 1

SA

Se formó un complejo de inclusión ciclodextrínico a partir de α -ciclodextrina y 1-metilciclopropeno (1-MCP) utilizando la técnica descrita por Neoh, T. L. et al., J. Agric. Food Chem. 2007, 55, 11020-11026 "*Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into α -Cyclodextrin.*" El complejo de inclusión se denominó "1-MCP/c/ α -CD." En una botella de 500 mL se introdujeron 97.0g de acrilato de isobornilo, 1.0 g de diacrilato de hexanodiol, 1.0 g de 1-MCP/c/ α -CD y 1.0 g de 1-hidroxiciclohexilbenzofenona (IRGACURE® 184, adquirida en Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY). La botella se tapó herméticamente y los componentes se mezclaron agitando la botella brevemente a mano.

Se extrajeron 2 mL de la mezcla con un cuentagotas graduado, se dispensaron sobre una película de PET de 8.5 pulgadas por 11 pulgadas y se esparcieron utilizando una barra dosificadora (barra Mayer) con un grosor de revestimiento suministrado de 25 micrones. A continuación, la película de PET revestida se colocó sobre una superficie plana aproximadamente 5 cm debajo de una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 200 vatios por pulgada (79 vatios por cm). Después de 30 segundos bajo la lámpara, la película se retiró de debajo de la lámpara. Se colocó una lámina de PET revestida con silicona (con un grosor de aproximadamente 50 micrones) sobre el revestimiento curado y se dejó reposar en una mesa de laboratorio durante la noche.

Se utilizó una troqueladora para recortar un cuadrado de 1 cm por 1 cm de la porción revestida de la lámina. Se retiró la cubierta del cuadrado revestido y el cuadrado revestido se introdujo en una botella de suero de 250 mL. A continuación, la botella se selló con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. Las concentraciones de 1-MCP en la cámara de aire se midieron 1 hora después de introducir el cuadrado revestido en la botella. La concentración de 1-MCP en la cámara de aire se cuantificó por cromatografía de gases extrayendo 1 mL de gas de la botella que contenía la muestra utilizando una válvula para el muestreo de gases acoplada

55

directamente a una columna de CG dotada de un detector FID. No se detectó ninguna concentración medible de 1-MCP debido a la carencia de humedad en la cámara de aire de la botella.

A continuación, se inyectaron 50 μ L de agua desionizada en la botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con el cuadrado revestido. Después de inyectar el agua, la botella sellada se dejó reposar en una mesa de laboratorio durante una hora y a continuación se analizó una segunda muestra de la cámara de aire. Se analizó una última muestra de la cámara de aire 24 horas después de inyectar el agua. Una hora después de inyectar el agua, se detectó una concentración de 0.5 ppm de 1-MCP en la cámara de aire. 24 horas después de inyectar el agua, se detectó una concentración de 0.5 ppm de 1-MCP en la cámara de aire.

Ejemplo 2

Se formó un complejo de inclusión de 1-buteno y α -ciclodextrina utilizando la técnica descrita por Neoh, T. L. et al., J. Agric. Food Chem. 2007, 55, 11020-11026 "*Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into α -Cyclodextrin*" salvo que se burbujeó 1-buteno (99.0% de pureza, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA) en una solución saturada de α -ciclodextrina en vez de 1-MCP. Se formó un precipitado durante el proceso que se recogió por filtración a través de un filtro sinterizado de 10 micrones y se secó a temperatura ambiente y una presión de 0.1 mm Hg durante 24 horas. El complejo de inclusión se denominó "1-buteno/c/ α -CD."

El 1-buteno/c/ α -CD se analizó introduciendo 100 mg del precipitado recogido y secado en una botella de vidrio de 250 mL dotada de un tapón septum, procurando que no se adhiriera polvo a las paredes de la botella. Después de aproximadamente 1 hora, se extrajeron 250 μ L del gas de la cámara de aire de la botella utilizando una válvula para el muestreo de gases de dos posiciones y seis vías (Valco #EC6W) acoplada directamente a un cromatógrafo de gases (CG; Hewlett Packard

5890) con una columna de CG RTx-5, 30 m x 0.25 mm de D.I., 0.25 μ m de espesor de la fase estacionaria (adquirida en Restek, Inc., de Bellefonte, PA) y dotado de un detector de ionización de llama (FID). No se detectó ninguna concentración medible de 1-buteno debido a la carencia de humedad (vapor de agua) en la cámara de aire de la botella. A continuación, se inyectaron 3 mL de agua en la botella a través del septum y la botella se colocó en un agitador mecánico y se mezcló vigorosamente durante aproximadamente 1 hora. Tras agitar, se extrajeron 250 μ L del gas de la cámara de aire y se introdujeron en una botella de 250 mL vacía dotada de un tapón septum, habiendo purgado el interior de la botella con nitrógeno gaseoso. La concentración de 1-buteno en la cámara de aire se cuantificó en la segunda botella por cromatografía de gases extrayendo 250 μ L de gas de la botella de 250 mL con una válvula para el muestreo de gases de dos posiciones y seis vías (Valco #EC6W) acoplada directamente a una columna de CG dotada de un detector FID calibrado previamente con una curva de calibración con 6 puntos del 1-buteno (99.0% de pureza, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA). Empleando este método, el rendimiento del complejo 1-buteno/c/ α -CD fue del 72.5%.

En una botella de 20 mL se introdujeron 9.8 g de VP 10169/60 MF-2NE de revestimiento UV (adquirido en Verga GmbH de Aschau am Inn, Alemania) y 0.2 g de 1-buteno/c/ α -CD. La botella se tapó herméticamente y los componentes se mezclaron agitando la botella a mano hasta obtener una dispersión uniforme.

Se extrajeron aproximadamente 3 mL de la mezcla con un cuentagotas y se dispensaron sobre una bandeja de vidrio. Se utilizó un rodillo de goma para tinta para esparcir la mezcla sobre el vidrio y el rodillo. A continuación, el rodillo se utilizó para aplicar la mezcla como revestimiento sobre la cara revestida de una sección de 20 cm por 20 cm de un papel revestido por extrusión de polietileno (papel para congelar REYNOLDS®, 90 micrones de grosor total). El rodillo proporciona un grosor nominal de revestimiento de 0.3

57

micrones. Se utilizó una cuchilla para recortar un rectángulo de 5 cm por 10 cm de la lámina revestida. A continuación, el rectángulo revestido recortado se colocó a mano aproximadamente 10 cm debajo de una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 200 vatios por pulgada (79 vatios por cm). Después de 1.5 segundos de exposición a la lámpara, el rectángulo curado se retiró de debajo de la lámpara. El rectángulo curado se dejó reposar en una mesa de laboratorio durante la noche con la cara revestida hacia abajo.

Se prepararon seis réplicas del rectángulo revestido de este modo. Cada rectángulo se introdujo en una botella de suero de 250 mL. A continuación, las seis botellas se sellaron con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. La concentración de 1-butenos en la cámara de aire se cuantificó por cromatografía de gases extrayendo 250 μ L de gas de la botella que contenía la muestra utilizando una válvula para el muestreo de gases de dos posiciones y seis vías acoplada directamente a una columna de CG dotada de un detector FID. No se detectó ninguna concentración medible de 1-butenos en la cámara de aire de la botella.

A continuación, se inyectaron 50 μ L de agua desionizada en cada botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con los rectángulos revestidos. La cámara de aire de cada una de las seis botellas selladas se analizó 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 y 96 horas después de inyectar el agua, extrayéndose aproximadamente 3 mL de la cámara de aire de cada botella de 250 mL para cada análisis. En cada muestra, la cantidad de 1-butenos liberado de los rectángulos revestidos UV se cuantificó por cromatografía de gases frente a una curva de calibración con 6 puntos del 1-butenos que tenía un coeficiente de correlación de 0.998. La Tabla 1 y la FIG. 1 ilustran el promedio de la concentración de 1-butenos en la cámara de aire para seis muestras replicadas y su desviación estándar.

1-Buteno		
Horas	Promedio ppm (v/v)	DS (ppm)
0.5	0.46	0.24
1	1.5	0.55
2	3.0	0.61
4	4.9	0.78
8	6.0	0.35
24	7.6	1.6
96	7.8	1.7

Tabla 1. Concentración de 1-buteno en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2.

Ejemplo 3

En una botella de 20 mL se introdujeron 9.6 g de VP 10169/60 MF-2NE de revestimiento UV (adquirido en Verga GmbH de Aschau am Inn, Alemania). A continuación, se añadieron 0.4 g del complejo 1-MCP/ α -ciclodextrina (4.7% de 1-MCP adquirido en AgroFresh de Spring House, PA) denominado "1-MCP/c/ α -CD" a la botella. La botella se tapó herméticamente y se agitó a mano hasta obtener una dispersión uniforme para obtener una mezcla que contenía un 4.0%p de 1-MCP/c/ α -CD. Se prepararon otras tres mezclas que contenían 2.0%p, 1.0%p y 0.5%p de 1-MCP/c/ α -CD de la misma forma.

Se utilizó un rodillo de goma para tinta para aplicar un revestimiento fino (nominalmente de 0.3 μ m) sobre una lámina de papel revestida por extrusión de polietileno de 20 cm por 20 cm utilizando la técnica del Ejemplo 2.

Utilizando una cuchilla, se recortaron rectángulos de 2.5 cm x 10 cm de la porción revestida de cada una de las láminas. A continuación, las láminas rectangulares revestidas se curaron utilizando el procedimiento del Ejemplo 2. Cada rectángulo revestido y curado se introdujo en una botella de suero de 250 mL. A continuación, la botella se selló con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. A continuación, se inyectaron 20 μ L de agua desionizada en cada botella. Se

extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrara en contacto directo con los rectángulos revestidos. Se analizó la cámara de aire para determinar la concentración de 1-MCP 24 horas después de inyectar el agua, utilizando la técnica empleada en el Ejemplo 2 y empleando la curva de calibración con 6 puntos del 1-buteno descrita en el Ejemplo 2. La Tabla 2 y la FIG. 2 presentan la concentración media de 1-MCP en la cámara de aire después de 24 horas y su desviación estándar para cada una de las láminas rectangulares revestidas y curadas. Estos datos ilustran que el 1-MCP se liberó en la cámara de aire de una forma lineal (coeficiente de relación de 0.99) al incrementar el %p de 1-MCP/c/ α -CD en el revestimiento cuando se expuso a vapor de agua (humedad).

%p 1-MCP/c/ α - CD	1-MCP Promedio ppm (v/v)	DS (ppm)
0.5	0.09	0.03
1	0.20	0.02
2	0.56	0.13
4	1.1	0.22

Tabla 2. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3.

Ejemplo 4

Se preparó una mezcla que contenía un 4.0%p de 1-MCP/c/ α -CD de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3. Se utilizó un rodillo de goma para tinta para aplicar un revestimiento con un grosor nominal de 0.3 μ m sobre una lámina de papel revestida por extrusión de polietileno de 20 cm por 20 cm utilizando la técnica del Ejemplo 2. La lámina revestida se curó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2.

Utilizando una cuchilla, se recortaron muestras de 26 cm², 52 cm² y 78 cm² de la porción revestida de la lámina.

Cada muestra se introdujo en una botella de suero de 250 mL. Las botellas se sellaron con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. A continuación, se inyectaron 20 µL de agua desionizada en cada botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con la muestra objeto de estudio. Se llevó a cabo el análisis de la cámara de aire de las botellas de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3, 0.17 horas, 0.5 horas, 1 hora, 2 horas, 4 horas y 24 horas después de inyectar el agua. En la Tabla 3 y la FIG. 3 se proporcionan las concentraciones de 1-MCP en la cámara de aire como una función del área de muestra y los tiempos de estudio. Estos datos ilustran que el 1-MCP se liberó en la cámara de aire de una forma predecible con el tiempo al incrementar el área superficial revestida que contenía un 4%p de 1-MCP/c/α-CD cuando se expuso el revestimiento a vapor de agua (humedad).

Tiempo, h	26 cm ²	52 cm ²	78 cm ²
	1-MCP	1-MCP	1-MCP
	(ppm -v/v)	(ppm - v/v)	(ppm - v/v)
0.17	0.25	0.66	1.7
0.5	1.5	2.2	3.4
1	2.4	4.2	5.2
2	3.7	7.0	7.9
4	5.8	9.9	12.4
24	9.6	16.1	20.0

Tabla 3. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4.

Ejemplo 5

Utilizando una cuchilla, se recortaron seis rectángulos de 5 cm x 10 cm de las porciones revestidas de láminas de 20 cm por 20 cm preparadas como en el Ejemplo 3 y que contenían un 1.0%p, un 2.0%p y un 4.0%p de 1-MCP/c/α-CD, y los rectángulos revestidos se curaron de acuerdo con la técnica del Ejemplo 2. Los rectángulos se introdujeron por separado

en botellas de suero de 250 mL. Las botellas se sellaron con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. A continuación, se inyectaron 20 µL de agua desionizada en cada botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con la muestra objeto de estudio. Se analizó la cámara de aire de las botellas 4, 8, 24 y 48 horas después de inyectar el agua, utilizando la técnica del Ejemplo 3. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 y en la FIG. 4 e indican la concentración media en la cámara de aire y su desviación estándar para los revestimientos con %p de 1-MCP/c/ α -CD diferentes como una función del tiempo. Estos datos ilustran que el 1-MCP se liberó en la cámara de aire de una forma predecible con el tiempo al incrementar el %p de 1-MCP/c/ α -CD en el revestimiento cuando se expuso a vapor de agua (humedad).

		1-MCP (ppm - v/v) en la cámara de	
%p de 1-MCP/c/ α -CD, revestido	Horas	aire	DS
1	4	0.96	0.15
1	8	2.0	0.44
1	24	3.6	0.98
1	48	4.0	1.2
2	4	3.5	1.2
2	8	7.8	2.6
2	24	17.8	5.9
2	48	21.2	7.5
4	4	7.5	0.08
4	8	13.5	1.3
4	24	24.0	1.8
4	48	28.0	0.05

Tabla 4. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 5.

Ejemplo 6

En un vaso de precipitados de cuarzo de 100 mL se introdujeron 54 g de acrilato de 2-isooctilo, 6 g de ácido acrílico y 0.60 g de cetona 1-hidroxiciclohexil fenílica (IRGACURE® 184, Ciba Specialty Chemicals Corp. de Tarrytown, NY). El vaso estaba dotado de un agitador mecánico y el contenido se mezcló durante aproximadamente 5 minutos mientras se purgaba con helio seco. A continuación, el vaso se irradió con una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm situada a aproximadamente 15 cm del lateral del vaso. Se apagó la luz una vez que el contenido del matraz había adquirido una consistencia similar a la de la miel, aproximadamente 1.5 minutos. También se introdujeron en el vaso 3.23 g de 1-MCP/c/ α -CD, 0.89 g de IRGACURE® 184, 5.8 g de acrilato de isooctilo y 0.72 g de ácido acrílico. El contenido del vaso se mezcló hasta obtener una dispersión uniforme, aproximadamente 5 minutos.

Se extrajeron aproximadamente 4 mL de la mezcla de la botella con un cuentagotas graduado, se dispensaron sobre un material para etiquetas de papel blanco de 30.5 cm por 30.5 cm y se esparcieron utilizando una barra dosificadora (barra de revestimiento Mayer #30) con un grosor del revestimiento suministrado de 25 micrones. Posteriormente, se colocó una película de poliéster (PET) revestida de silicona (120 μ m de grosor adquirida en la 3M Company de St. Paul, MN) sobre el material para etiquetas revestido, procurando que no se crearan burbujas de aire. El material para etiquetas revestido y cubierto se recortó en rectángulos de 10 cm por 20 cm utilizando una cuchilla para papel. Las muestras recortadas se colocaron a mano aproximadamente 15 cm debajo de una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm; se utilizaron múltiples exposiciones manuales a la luz UV o aproximadamente 30 segundos bajo la lámpara para curar el adhesivo. Las láminas de material para etiquetas revestidas y curadas se dejaron

reposar con la cara de PET hacia arriba sobre una mesa de laboratorio durante la noche.

Se utilizó una cuchilla de papel para recortar seis réplicas en forma de cuadrados de 2.5 cm por 2.5 cm de estas láminas. Debido a que la composición de revestimiento curada con radiación UV es un adhesivo piezosensible o PSA, los cuadrados de 2.5 cm por 2.5 cm se denominaron "etiquetas PSA". Cada etiqueta PSA, con el PET revestido de silicona aún en su sitio, se introdujo en una botella de suero de 250 mL. Cada botella se selló con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. La concentración en la cámara de aire de 1-MCP se midió 1 hora después de introducir la etiqueta PSA en una botella, utilizando la técnica del Ejemplo 3 salvo que se extrajeron 250 µL de gas de la botella que contenía la muestra para el análisis. El 1-MCP estaba por debajo del límite de cuantificación de 0.01 ppm.

A continuación, se inyectaron 50 µL de agua desionizada en cada botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con las etiquetas. La cámara de aire de las botellas selladas se analizó después de 10 minutos, 30 minutos y 60 minutos utilizando la técnica del Ejemplo 3. Se analizó una última muestra de la cámara de aire 16 horas después de inyectar el agua. Estos datos se muestran en la Tabla 5. Los datos ilustran que se liberó 1-MCP de una etiqueta PSA en la cámara de aire al exponerla a vapor de agua (humedad) y que su concentración aumenta con el tiempo.

1-MCP		
ppm		
(v/v)		
Horas	Promedio	DS
0.17	0.01	0.01
0.5	1.3	0.84
1	3.6	0.75
16	29.7	8.0

Tabla 5. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6.

Ejemplo 7

Este método se diseñó para medir la permeabilidad de 1-MCP a través de la película de polietileno en una cámara de aire confinada de volumen fijo después de ser liberado de una etiqueta PSA adherida a la superficie de la película que define el volumen fijo. La metodología simula la cámara de aire de un envase pelicular flexible con una humedad relativa inicialmente baja, sobre cuyo exterior se adhiere una etiqueta PSA que contiene 1-MCP. Al incrementar la humedad dentro del envase por respiración de productos agrícolas frescos, la concentración de vapor de agua incrementa y se difunde a través de la película de envase hacia el entorno exterior pero también en el PSA. Por lo tanto, al difundirse el vapor de agua a través de la película en la etiqueta adhesiva que contiene 1-MCP y que está adherida al exterior de la película de envase, se mide el 1-MCP liberado del adhesivo de la etiqueta en el volumen fijo (cámara de aire).

Se recortó a mano una lámina de material para etiquetas curada y revestida preparada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6 en forma de un círculo con un diámetro de 11 cm. A continuación, se retiró la cubierta de PET de la etiqueta y la etiqueta se adhirió a través del PSA a una película de polietileno (PE) con un diámetro de 13.5 cm y un grosor de 1 milésima de pulgada (25 μm) (adquirida en la Pliant Corporation de Schaumburg, IL). La cara de papel de esta estructura se cubrió con papel metalizado de aluminio. La estructura de capas de papel metalizado/papel/PSA/PE se colocó sobre el extremo abierto del fondo de una caldera de reacción de vidrio de 1000 mL (6947-1LBO, de Corning Glass de Corning, NY) y se selló a la brida de vidrio de la caldera utilizando anillos selladores de aluminio. La estructura de capas se orientó sobre la abertura de 11 cm con la película de PE mirando hacia dentro y la de aluminio mirando hacia fuera. La caldera de reacción de vidrio se modificó con un

puerto para un septum de silicona para permitir extraer muestras de la cámara de aire de 1000 mL. El análisis de la cámara de aire se llevó a cabo extrayendo 250 μ L del volumen de la cámara de aire de la caldera de vidrio de 1000 mL y analizándolos de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3.

Dos horas después de sellar la película y la etiqueta a la brida del fondo de la caldera de reacción y sin añadir nada de agua en el volumen de 1000 mL, se llevó a cabo un análisis inicial de la cámara de aire y no se detectaron niveles apreciables de 1-MCP (< 0.01 ppm). A continuación, se añadieron 200 μ L de agua a través del puerto del septum al interior de la caldera de vidrio. Se analizó la cámara de aire para determinar la concentración de 1-MCP 17, 25 y 90 horas después de inyectar el agua, utilizando la técnica empleada en el Ejemplo 3. 17 horas, 25 horas y 90 horas después de inyectar el agua, la concentración de 1-MCP en la cámara de aire fue 3.6 ppm, 7.0 ppm y 8.0 ppm de 1-MCP, respectivamente. Estos resultados demuestran que una etiqueta revestida de PSA que contenga 1-MCP y se adhiera a una superficie de una película permeable al vapor puede liberar 1-MCP dentro de la cámara de aire del envase después de introducir vapor de agua dentro de la cámara de aire del envase.

Ejemplo de control A

La solubilidad en agua de α -CD es de 14.5 gramos/100 mL, o un 14.5%p, a temperaturas ambiente típicas (Szejtli, J. (1988), Cyclodextrin Technology, Kluwer Academic Publishers, página 12). Se obtuvo una muestra de polvo de 1-MCP/c/ α -CD (AgroFresh de Spring House, PA). De acuerdo con la hoja de especificaciones del fabricante, 1-MCP era un 4.7%p de α -CD o un 88.7%p de 1-MCP en forma de complejo en función de una proporción molar 1:1 teórica de 1-MCP respecto a α -CD; esto se corresponde con una concentración en la cámara de aire resultante de 8600 ppm. Se llevaron a cabo una serie de pruebas para medir la disociación de 1-MCP del 1-MCP/c/ α -CD suministrado como una función del agua añadida. Primero, se

añadieron alícuotas de 0.1 g del polvo de 1-MCP/c/ α -CD suministrado a cada una de cinco botellas de 250 mL, que posteriormente se taparon con septums cubiertos con TEFLON®. Se añadieron cantidades variables de agua a las botellas a través de una jeringa y después las botellas se agitaron mecánicamente durante una hora, posteriormente se llevaron a cabo las medidas en la cámara de aire para determinar la concentración de 1-MCP de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3. Las cantidades de agua añadida por 0.1 g de complejo 1-MCP/c/ α -CD suministrado y las medidas en la cámara de aire resultante después de 1 hora a aproximadamente 20 °C se muestran en la Tabla 6.

Los resultados de nuestras pruebas mostraron un 5.8%p de 1-MCP o un 111%p de complejo 1-MCP/c/ α -CD (superior a un complejo 1:1), que equivale a una concentración en la cámara de aire de 10 610 ppm. Con 1.0 gramos de agua por 0.10 gramos de 1-MCP/c/ α -CD se excedió la solubilidad en agua de la α -CD pero el 1-MCP se disoció solamente un 66%. Se utilizó una regresión polinómica para calcular la disociación en la cámara de aire con una HR del 100% para las cinco muestras de la Tabla 6 (es decir, 4.3 miligramos de agua por volumen de 250 mL, remítase al Ejemplo 8 para consultar la fuente y los cálculos de esta información). La cantidad calculada de 1-MCP disociado con una HR del 100% fue de un 18%p.

Estos resultados fueron sorprendentes ya que se requirió un exceso significativo de agua superior a la cantidad requerida para disolver completamente la α -CD (14.5 gramos/100 mL, tal como se indicó anteriormente) para disociar el 100% del 1-MCP en forma de complejo.

1-MCP,	
H ₂ O,	ppm
g	(v/v)
0.25	3050
0.5	4750
1.0	6850
2.0	9850

3.0 10 610

Tabla 6. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo de control A.

Ejemplo 8

Se preparó una mezcla de revestimiento que contenía un 4.0%p de 1-MCP/c/ α -CD de acuerdo con la técnica del Ejemplo 3. Se revistió una lámina de papel revestida por extrusión de polietileno de 20 cm por 20 cm con la mezcla utilizando la técnica del Ejemplo 2. Se utilizó una cuchilla de papel para recortar nueve rectángulos de 5 cm por 10 cm de esta lámina. Los rectángulos revestidos recortados se colocaron a mano aproximadamente 10 cm debajo de una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm. Después de 1.5 segundos de exposición a la lámpara, se retiró la muestra. La muestra curada se dejó reposar en una mesa de laboratorio durante la noche con la cara revestida hacia abajo.

Cada muestra curada se introdujo en una botella de suero de 250 mL. Cada botella se selló con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. La cantidad de agua líquida que correspondería, en forma de vapor, a una humedad relativa (HR) del 100% a 20 °C (suministrada en <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/vappre.html#c>) es 17.3 g/m³, o 17.3 g por 1000 L. La densidad del agua a 20 °C es 0.9982 g/mL. Por lo tanto, a 20 °C, 4.3 µL de agua líquida añadidos a un volumen cerrado de 250 mL y que no contenía más agua se vaporizarán para obtener una HR del 100%. Las instalaciones de nuestro laboratorio tenían una temperatura de 20 °C $\pm$ 5 °C.

En tres de las botellas se inyectaron 10 µL de agua desionizada, en otras tres 20 µL de agua desionizada y en las otras tres 50 µL de agua desionizada. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con el cuadrado revestido. La cámara de aire de cada botella se analizó para determinar la concentración de 1-MCP 2 horas, 4 horas, 8 horas, 24 horas y 48 horas después de

inyectar el agua, llevándose a cabo el análisis de la cámara de aire utilizando la técnica analítica empleada en el Ejemplo 3. Los resultados de la concentración media en la cámara de aire y su desviación estándar se proporcionan en la Tabla 7 y la FIG. 5.

1-MCP, promedio			
H ₂ O, μL	Tiempo, h	ppm (v/v)	DS
10	2	1.3	0.77
10	4	2.5	0.81
10	8	3.8	0.94
10	24	7.1	1.5
10	48	10.0	2.0
20	2	2.6	1.1
20	4	5.8	1.3
20	8	9.2	1.7
20	24	15.7	1.9
20	48	20.5	2.0
50	2	8.7	4.1
50	4	18.6	3.6
50	8	30.8	0.42
50	24	55.3	10.7
50	48	63.0	17.0

Tabla 7. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8.

Ejemplo 9

Se formuló tinta curable con radiación UV diseñada para cartuchos de inyección térmicos e impresión industrial con 1-MCP/c/α-CD y se imprimió sobre una película para demostrar cómo se puede incorporar tinta UV en una estructura de envase flexible para que libere 1-MCP. Se adquirieron cartuchos ImTech UVBLK de la Serie 912 en ImTech Inc. de Corvallis, OR. Se extrajeron aproximadamente 40 g de tinta negra del cartucho en el que se suministró la tinta. La tinta se secó

durante la noche en un recipiente cerrado con tamices moleculares 3A para eliminar el agua residual contenida en la tinta. A continuación, se transfirieron 17.5 g de la tinta secada a un recipiente de un molino de rodillos de 70 mL lleno con 50 g de microesferas de vidrio de 3 mm, al cual se añadieron 0.875 g de 1-MCP/c/ α -CD. El recipiente se selló y se rotó en un molino de rodillos a una velocidad de 140 rpm durante cuatro horas. Al final de las cuatro horas de rotación para dispersar el 1-MCP/c/ α -CD, se añadieron 4.375 g de tinta UV seca para obtener una tinta con un 4%p de 1-MCP/c/ α -CD. A continuación, la tinta se decantó de las microesferas de vidrio.

Se utilizó un rodillo de goma para tinta para aplicar un revestimiento fino y discontinuo pero uniforme de tinta UV (nominalmente 3 μ m) sobre una sección de 10 cm por 20 cm de una película de PET (120 micrones de espesor, adquirida en 3M Company de St. Paul, MN) de la forma que se describe en el Ejemplo 2. Los rectángulos revestidos de tinta UV se colocaron a mano aproximadamente 10 cm debajo de una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm durante 1.5 segundos de exposición a la lámpara. La muestra curada se dejó reposar en una mesa de laboratorio durante la noche con la cara de tinta hacia abajo.

Se utilizó una cuchilla de papel para recortar dos muestras, de 20 cm² y 81 cm², de la película de PET revestida de tinta curada. Las muestras se introdujeron por separado en botellas de suero de 250 mL. Las botellas se sellaron posteriormente con septums de silicona cubiertos con TEFLON®. A continuación, se inyectaron 200 μ L de agua desionizada en la botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con la película de PET revestida de tinta. Tras inyectar el agua en la botella, se midió la concentración de 1-MCP en la cámara de aire utilizando la técnica analítica empleada en el Ejemplo 3. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 8; los resultados demuestran que se liberó 1-MCP de la tinta UV. Los resultados también demuestran que el 1-MCP se libera

lentamente al incrementar la concentración en la cámara de aire de la botella con el paso del tiempo.

	20 cm ²	81 cm ²
	1-MCP ppm	1-MCP ppm
Horas	(v/v)	(v/v)
0.17	ND	ND
0.5	<0.01	<0.01
1	<0.01	0.05
2	0.01	0.18
4	0.04	--
8	0.05	--
21	--	0.51
27	0.09	--
48	--	0.60
170	0.76	--

Tabla 8. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 9.

Ejemplo 10

La tinta que contenía un 4%p de 1-MCP/c/ α -CD del Ejemplo 9 se introdujo de nuevo en el cartucho que se había vaciado previamente. Tras rellenar el cartucho, se instaló en una impresora de inyección HP 1600C (adquirida en Hewlett-Packard Company de Palo Alto, CA) y se aplicó la función de calibración o de limpieza de cabezales. Se utilizó un patrón negro rayado de densidad media obtenido del programa informático Microsoft EXCEL 2003 (adquirido de Microsoft Corporation de Redman, WA) como formato para toda la página imprimible. La imagen del patrón de EXCEL se imprimió sobre una transparencia 3M, CG3460 (película de poliéster de 120 micrones de grosor para impresoras de inyección HP; adquirida de 3M Company de St. Paul, MN) utilizando la tinta molida y secada que contenía un 4%p de 1-MCP/c/ α -CD del Ejemplo 9. Inmediatamente después de imprimir, la cara impresa de la transparencia se superpuso sobre una película de polietileno de 25 μ m y después se colocó a mano 10 cm debajo de una

lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm durante 3 segundos para exponerla a la lámpara, con la cara de polietileno mirando hacia la lámpara. La metodología simula un envase multicapa flexible donde se imprime la superficie interna de una capa transparente exterior del material multicapa flexible (denominada impresión por el reverso). La superficie impresa se laminó posteriormente con las demás capas. La propia capa exterior sirve para proteger la tinta de abuso.

La siguiente técnica se diseñó para medir la permeabilidad de 1-MCP liberado de la transparencia 3M impresa mediante inyección por el reverso a través de la película de PE como "capa interna" de un envase de producto multicapa. En un envase de producto multicapa, al incrementar la humedad en el envase por la respiración de productos agrícolas frescos, el vapor de agua alcanza una concentración que le permite difundirse al exterior del envase. En este ejemplo, el agua también se difunde a través de la capa de tinta que contiene 1-MCP/c/ α -CD. La tinta impresa por el reverso sobre una película de PET libera 1-MCP que se difunde a través de la película de PE al interior del envase (cámara de aire) con un gradiente de concentración baja de 1-MCP dentro de la cámara de aire de la botella y concentración alta de 1-MCP dentro de la estructura multicapa.

Utilizando una cuchilla de papel, se recortó un rectángulo de 5.5 cm por 16 cm (88 cm²) de la estructura multicapa de la tinta curada impresa sobre la lámina de PET superpuesta sobre el PE. El rectángulo se introdujo en una botella de suero de 250 mL. La botella se selló posteriormente con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. A continuación, se inyectaron 100 μ L de agua desionizada en la botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con la muestra objeto de estudio. Se analizó la cámara de aire de la botella 0.17, 0.5, 1, 2, 4 y 24 horas después de inyectar el agua, utilizando la técnica empleada en el Ejemplo 3. Los resultados de la Tabla 8 ilustran la concentración de 1-MCP

en la cámara de aire como una función del tiempo para la película "multicapa".

Un segundo trozo de la transparencia de PET se imprimió como en el Ejemplo 9 salvo que la transparencia no se cubrió con la película de PE; la tinta ImTech UVBLK de la Serie 912 impresa se curó sobre la superficie de la película de PET utilizando una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm de la misma forma que para el Ejemplo 9. A continuación, utilizando una cuchilla de papel, se recortó un rectángulo de 1.2 cm por 16 cm (19 cm²) de la lámina. El rectángulo se introdujo en una botella de suero de 250 mL. La botella se selló posteriormente con un septum de silicona cubierto con TEFLON®. A continuación, se inyectaron 100 µL de agua desionizada en la botella. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con la muestra objeto de estudio. Se analizó la cámara de aire de la botella 0.17, 0.5, 1, 2, 4 y 24 horas después de inyectar agua, utilizando la técnica empleada en el Ejemplo 3. La concentración en la cámara de aire de 1-MCP como una función del tiempo también se presenta en la Tabla 9 para la película "monocapa".

	88 cm ²	19 cm ²
	Multicapa	Monocapa
	1-MCP ppm	1-MCP ppm
Horas	(v/v)	(v/v)
0.17	0.25	0.50
0.5	0.46	0.52
1	1.1	0.50
2	1.5	0.51
4	3.2	0.52
24	8.3	0.49

Tabla 9. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 10.

Ejemplo 11

El cartoncillo revestido por extrusión de polietileno es uno de los materiales de envasado de productos frescos utilizados más habitualmente. Normalmente, el cartoncillo es reciclable y tiene una capa fina (generalmente menor o igual a 30 μm) de polietileno en una cara o en ambas. La superficie revestida por extrusión puede estar revestida o impresa con un revestimiento curable con radiación UV que contiene 1-MCP.

En una botella de 20 mL se introdujeron 9.6 g de formulación de revestimiento curable con radiación UV (VP 10169/60 MF-2NE adquirida en Verga GmbH de Aschau am Inn, Alemania). A continuación, se añadieron 0.4 g de 1-MCP/c/ α -CD (4.7% de 1-MCP, adquirido en AgroFresh de School House, PA) a la botella. La botella se tapó herméticamente y los componentes se mezclaron agitando la botella a mano hasta obtener una dispersión uniforme del contenido, de este modo se obtuvo una mezcla curable con radiación UV.

Se preparó un cartoncillo revestido de polietileno laminando térmicamente una película de polietileno de 30 μm de grosor con una sección de 20 cm x 20 cm de 600 μm de grosor de cartoncillo sólido blanqueado de pasta al sulfato (SBS, por sus siglas en inglés) (adquirido en Graphic Packaging International of _) utilizando una prensa de vacío calentada. Se utilizó un rodillo de goma para tinta para aplicar un revestimiento fino (nominalmente de 0.3 μm) de la mezcla curable con radiación UV sobre el cartoncillo revestido de polietileno preparado en el laboratorio utilizando la técnica del Ejemplo 2. Se utilizó una cuchilla de papel para recortar un rectángulo de 20 cm por 10 cm de la porción revestida de la cartulina. El rectángulo revestido se colocó a mano aproximadamente 10 cm debajo de una lámpara de arco de mercurio a media presión que operaba a 79 vatios por cm. Después de 1.5 segundos de exposición a la lámpara, se retiró la muestra. La muestra curada se dejó reposar en una mesa de laboratorio durante la noche con la cara revestida hacia abajo.

Después del curado, se recortaron secciones de 5 cm por 5 cm de los rectángulos de 20 cm por 10 cm. Cada sección se colocó individualmente en una botella de 250 mL (botella WM SEPTA-JAR™ transparente y alta, Fisher Scientific P/N 05-719-452; adquirida en Fisher Scientific de Waltham, MA) dotada de un septum cubierto con TEFLON™ (Fisher Scientific P/N 14-965-84). En cada botella se inyectaron 200 µL de agua desionizada. Se extremaron las precauciones para que el agua líquida no entrase en contacto directo con el cuadrado revestido. Se analizó la cámara de aire de la botella para determinar la concentración de 1-MCP en cinco periodos de tiempo (0.17, 0.5, 1, 2, 4 y 7 horas) después de inyectar agua, utilizando la técnica analítica empleada en el Ejemplo 3. La concentración media de 1-MCP en la cámara de aire y su desviación estándar se presentan en la Tabla 10. Los resultados demuestran que se liberaron cantidades superiores de 1-MCP en la cámara de aire del sustrato revestido UV con el paso del tiempo.

1-MCP		
ppm		
Horas	(v/v)	DS
0.17	0.16	0.09
0.5	0.63	0.40
1	1.6	0.67
2	3.6	1.5
4	7.3	2.5
7	12.5	2.8

Tabla 10. Concentración de 1-MCP en la cámara de aire de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 11.

Realizaciones representativas

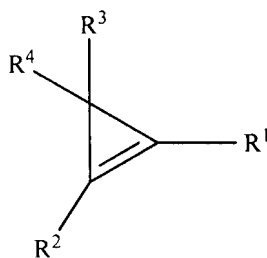
A continuación se nombran ciertas realizaciones representativas de la invención. La invención no se limita a estas realizaciones y otras realizaciones descritas anteriormente también son realizaciones de la invención o son realizaciones de la invención cuando se combinan con una

combinación cualquiera de las realizaciones que se describen a continuación.

Realización 1.

La realización 1 es convenientemente una realización de la invención ya sea sola o cuando se combina además con una limitación o elemento adicional cualquiera descrito anteriormente o en la siguiente lista. La realización 1 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la siguiente lista. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que se pretenden combinar de una forma cualquiera con la realización 1 como aspectos adicionales de la invención, incluidas combinaciones con una o más limitaciones o elementos diferentes cualesquiera descritos anteriormente.

La realización 1 de la invención es una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico una composición de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en un producto, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero no se limita a, los siguientes:

- a. el o los monómeros polimerizables con radiación comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster

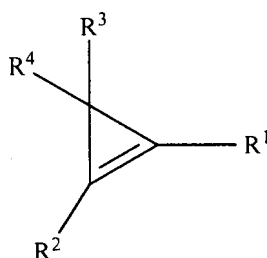
- acrilato, un éster metacrilato, una acrilamida, un diacrilato, un triacrilato, un tetraacrilato o una mezcla de estos;
- b. el éster acrilato o metacrilato es un éster de un alcohol que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y es un éster lineal, ramificado o cíclico;
 - c. la composición comprende además un fotoiniciador;
 - d. la composición comprende además uno o más polímeros;
 - e. la ciclodextrina comprende un derivado de ciclodextrina;
 - f. el complejo de inclusión ciclodextrínico contiene de aproximadamente 0.1 a 0.99 moles de inhibidor olefínico por mol de ciclodextrina;
 - g. el inhibidor olefínico comprende 1-metilciclopropeno;
 - h. la ciclodextrina comprende α -ciclodextrina;
 - i. el complejo de inclusión ciclodextrínico contiene de aproximadamente 0.80 a 0.99 moles de 1-metilciclopropeno por mol de α -ciclodextrina;
 - j. la composición comprende entre un 0.01%p y un 10%p del complejo de inclusión ciclodextrínico en función del peso de la composición;
 - k. la composición se puede aplicar como revestimiento;
 - l. la composición es imprimible;
 - m. la composición es una tinta;
 - n. la composición es una tinta curable con radiación UV;
 - o. la composición comprende además uno o más colorantes;
 - p. la composición comprende además uno o más promotores de la adhesión, agentes antiincrustantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes oxidativos, deshidratantes, adyuvantes, plastificantes o una combinación de dos o más de estos;
 - q. la composición comprende además uno o más desecantes;
 - r. la composición comprende además uno o más desecantes que comprenden gel de sílice, tamices moleculares o una combinación de estos.

Realización 2.

La realización 2 es convenientemente una realización de la invención ya sea sola o cuando se combina

además con una limitación o elemento adicional cualquiera descrito anteriormente o en la siguiente lista. La realización 2 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la siguiente lista. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que se pretenden combinar de una forma cualquiera con la realización 2 como aspectos adicionales de la invención, incluidas combinaciones con una o más limitaciones o elementos diferentes cualesquiera descritos anteriormente.

La realización 2 de la invención es un material de envasado tratado que comprende un material de envasado y una composición de ciclodextrina curada dispuesta sobre al menos una porción de una superficie del material de envasado, comprendiendo la composición de ciclodextrina curada un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la producción de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero no se limita a, los siguientes:

- a. el material de envasado tratado comprende una película, una lámina, un papel metalizado, una bolsa, una cesta, una bandeja, un bote, una tapa, una etiqueta, un

- cartoncillo, una caja de cartoncillo o una inserción para envases tratada;
- b. el material de envasado comprende una poliolefina o un poliéster;
 - c. la superficie comprende un superficie tratada con plasma;
 - d. el material de envasado tratado comprende además un imprimador dispuesto entre el material de envasado y la composición de ciclodextrina curada;
 - e. la composición de ciclodextrina curada es permeable al agua y al inhibidor olefínico;
 - f. la composición de ciclodextrina curada tiene una permeabilidad diferencial al agua y al inhibidor olefínico;
 - g. el material de envasado tratado comprende una película, una lámina, una inserción de envasado tratada o una etiqueta y comprende además una cubierta dispuesta sobre la composición de ciclodextrina curada;
 - h. la cubierta es transparente a la luz UV;
 - i. la cubierta es un papel metalizado;
 - j. la cubierta comprende además uno o más desecantes;
 - k. la cubierta preferentemente se puede eliminar en la superficie de contacto entre la cubierta y la composición de ciclodextrina curada;
 - l. la cubierta es impermeable al agua;
 - m. el material de envasado es impermeable al agua;
 - n. el material de envasado es impermeable al inhibidor olefínico;
 - o. el material de envasado es permeable al agua, permeable al inhibidor olefínico o permeable tanto al agua como al inhibidor olefínico;
 - p. el material de envasado es una membrana selectivamente permeable;
 - q. la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo piezosensible;
 - r. la composición de ciclodextrina curada está presente como revestimiento sobre el material de envasado;

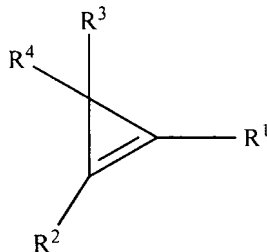
- s. el revestimiento tiene un grosor comprendido entre aproximadamente 0.01 micrones y 1 milímetro;
- t. el revestimiento comprende marcas impresas;
- u. la composición de ciclodextrina curada está unida al material de envasado;
- v. el material de envasado comprende una lámina tratada;
- w. el material de envasado comprende un laminado tratado que es permeable al inhibidor olefínico en una de sus caras y es impermeable al inhibidor olefínico en su otra cara;
- x. el material de envasado comprende un laminado tratado que es permeable al agua en al menos una de sus caras;
- y. el material de envasado tratado se tensa.

Realización 3.

La realización 3 es convenientemente una realización de la invención ya sea sola o cuando se combina además con una limitación o elemento adicional cualquiera descrito anteriormente o en la siguiente lista. La realización 3 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la siguiente lista. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que se pretenden combinar de una forma cualquiera con la realización 3 como aspectos adicionales de la invención, incluidas combinaciones con una o más limitaciones o elementos diferentes cualesquiera descritos anteriormente.

La realización 3 de la invención es un recipiente que comprende un material de envasado tratado, donde el recipiente comprende un volumen cerrado, comprendiendo el material de envasado tratado una composición de ciclodextrina curada dispuesta sobre al menos una porción de una superficie del material de envasado, comprendiendo la composición de ciclodextrina curada un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico un inhibidor olefínico de la

producción de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero no se limita a, los siguientes:

- a. el recipiente es una bolsa, una cesta, una bandeja, un bote o una caja de cartoncillo;
- b. la composición de ciclodextrina curada está presente como revestimiento sobre al menos una porción de una superficie interior del recipiente;
- c. la composición de ciclodextrina curada está presente como revestimiento sobre al menos una porción de una superficie exterior del recipiente;
- d. la composición de ciclodextrina curada está presente como revestimiento sobre una inserción para envases;
- e. el recipiente es un recipiente laminado tratado;
- f. el recipiente es un recipiente laminado tratado, donde la estructura laminada es permeable al inhibidor olefínico en una de sus caras y es impermeable al inhibidor olefínico en su otra cara;
- g. el recipiente es un recipiente laminado tratado, donde la estructura laminada es permeable al agua en al menos una de sus caras;
- h. el recipiente comprende además un desecante;
- i. el recipiente comprende además un artículo de producto;
- j. el volumen cerrado comprende una humedad relativa de entre el 50% y el 100% a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C;

- k. el volumen cerrado comprende una humedad relativa del 100% a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C, y comprende además agua líquida;
- l. el recipiente comprende un envase en atmósfera modificada;
- m. el recipiente comprende un envase con atmósfera modificada;
- n. el recipiente comprende una membrana selectivamente permeable;
- o. el inhibidor olefínico está presente en el volumen cerrado en una concentración comprendida entre aproximadamente 2.5 partes por billón y 10 partes por millón;
- p. el inhibidor olefínico está presente en el volumen cerrado en una concentración comprendida entre aproximadamente 25 partes por billón y 1 parte por millón.

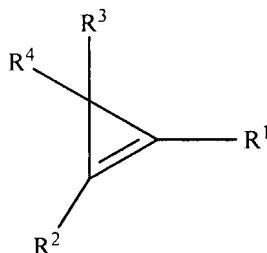
Realización 4.

La realización 4 es convenientemente una realización de la invención ya sea sola o cuando se combina además con una limitación o elemento adicional cualquiera descrito anteriormente o en la siguiente lista. La realización 4 se puede combinar con una combinación de dos o más limitaciones o elementos adicionales descritos anteriormente o en la siguiente lista. La siguiente lista contiene limitaciones o elementos que se pretenden combinar de una forma cualquiera con la realización 4 como aspectos adicionales de la invención, incluidas combinaciones con una o más limitaciones o elementos diferentes cualesquiera descritos anteriormente.

La realización 4 de la invención es un método para preparar un material de envasado tratado, comprendiendo el método

formar una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables con radiación y de aproximadamente un 0.05%p a un 10%p de un complejo de inclusión ciclodextrínico en función del peso de la composición de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de

inclusión ciclodextrínica ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

disponer la composición de ciclodextrina sobre al menos una porción de una superficie de un material de envasado con un grosor de aproximadamente 0.01 micrones a 1 milímetro para formar un revestimiento; y

exponer el revestimiento a una fuente de radiación para formar una composición de ciclodextrina curada.

La lista de limitaciones o elementos adicionales incluye, pero no se limita a, los siguientes:

- a. la composición de ciclodextrina comprende además entre aproximadamente un 0.1%p y un 5%p de uno o más fotoiniciadores en función del peso de la composición, donde la irradiación se lleva a cabo con radiación UV;
- b. la composición de ciclodextrina comprende además entre aproximadamente un 0.1%p y un 5%p de uno o más fotoiniciadores en función del peso de la composición; y que comprende además una exposición adicional de la composición de ciclodextrina a una fuente de radiación antes del revestimiento, donde la fuente de radiación es radiación ultravioleta;
- c. se añade uno o más monómeros adicionales, un fotoiniciador adicional o una combinación de estos a la composición de ciclodextrina después de la exposición adicional y antes de la disposición;

- d. la fuente de radiación es radiación de un haz de electrones;
- e. la fuente de radiación es radiación ultravioleta;
- f. el revestimiento se dispone sobre toda una superficie principal del material de envasado;
- g. el revestimiento se dispone sobre una porción de una superficie principal del material de envasado;
- h. la disposición se lleva cabo por impresión;
- i. la impresión es impresión por huecograbado, flexografía o inyección;
- j. la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo piezosensible;
- k. se dispone una cubierta sobre la composición de ciclodextrina;
- l. la cubierta se dispone antes de irradiar;
- m. la cubierta se dispone después de irradiar;
- n. la cubierta comprende un desecante;
- o. el material de envasado tratado es un recipiente tratado;
- p. el método comprende además formar un recipiente tratado a partir del material de envasado tratado;
- q. el método comprende además formar una inserción para envases tratada a partir del material de envasado tratado;
- r. el método comprende además formar una etiqueta tratada a partir del material de envasado tratado;
- s. el método comprende además formar una lámina tratada;
- t. el método comprende además formar un recipiente laminado tratado;
- u. el método comprende además disponer la composición de ciclodextrina curada dentro de un recipiente que contiene un volumen cerrado, donde la composición de ciclodextrina curada entra en contacto con el volumen cerrado;
- v. el método comprende además disponer la composición de ciclodextrina curada sobre el exterior de un recipiente que contiene un volumen cerrado, donde la composición de

ciclodextrina curada no entra en contacto directo con el volumen cerrado;

w. el método comprende además contener un artículo de producto dentro del recipiente.

Lo anterior describe realizaciones de la invención. En la descripción y las reivindicaciones, el término "aproximadamente", cuando modifica, por ejemplo, la cantidad de un ingrediente en una composición, la concentración, volumen, temperatura de un proceso, tiempo de un proceso, rendimiento, velocidad de flujo, presión y valores similares e intervalos de estos, empleado al describir las realizaciones de la descripción, se refiere a la variación de la cantidad numérica que puede tener lugar, por ejemplo, debido a los procedimientos de manipulación y medición habituales empleados para preparar los compuestos, composiciones, concentrados o formulaciones a utilizar; debido a errores inadvertidos en estos procedimientos; debido a diferencias en la fabricación, fuente o pureza de los materiales de partida o ingredientes empleados para llevar a cabo los métodos, y consideraciones similares. El término "aproximadamente" también engloba cantidades que difieren debido al almacenamiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular, y cantidades que difieren debido a la mezcla o procesado de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular. Cuando estén modificadas con el término "aproximadamente", las reivindicaciones adjuntas a la presente incluirán equivalentes de estas cantidades. Los términos "opcional" y "opcionalmente" significan que el evento o circunstancia que se describe posteriormente puede ocurrir pero no es necesario que ocurra, y que la descripción incluye casos en los que el evento o circunstancia ocurre y casos en los que no. Convenientemente, la presente invención puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en cualquiera de los elementos descritos o mencionados. De este modo, la invención descrita a modo ilustrativo en la presente se puede llevar a la práctica convenientemente en ausencia de cualquier

elemento que no se haya descrito específicamente en la presente. El uso del singular normalmente incluye y al menos no excluye el plural.

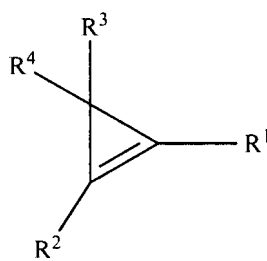
La descripción, las figuras, los ejemplos y los datos proporcionan una explicación detallada de la invención tal como se ha desarrollado hasta la fecha. La invención, sin embargo, puede tomar la forma de otras realizaciones sin alejarse de la naturaleza o el alcance pretendido de la invención. Por lo tanto, la invención reside en las reivindicaciones adjuntas.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mayor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

1. Una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico una composición de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en un producto, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

2. La composición de la reivindicación 1 donde el o los monómeros polimerizables con radiación comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster acrilato, un éster metacrilato, una acrilamida, un diacrilato, un triacrilato, un tetraacrilato o una mezcla de estos.

3. La composición de la reivindicación 1 donde la composición comprende además un fotoiniciador.

4. La composición de la reivindicación 1 donde la composición comprende además uno o más prepolímeros.

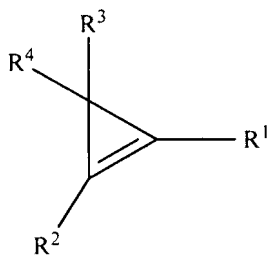
5. La composición de la reivindicación 1 donde el inhibidor olefínico comprende 1-metilciclopropeno.

6. La composición de la reivindicación 5 donde la composición de ciclodextrina comprende α -ciclodextrina.

7. La composición de la reivindicación 1 donde la composición comprende entre aproximadamente un 0.01%p y un

10%p del complejo de inclusión ciclodextrínico en función del peso de la composición.

8. Un material de envasado tratado que comprende un material de envasado y una composición de ciclodextrina curada dispuesta sobre al menos una porción de una superficie del material de envasado, comprendiendo la composición de ciclodextrina curada un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la producción de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

9. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde el material de envasado tratado comprende una película, una lámina, una bolsa, una cesta, una bandeja, un bote, una tapa, una etiqueta, un cartoncillo o una inserción para envases tratada.

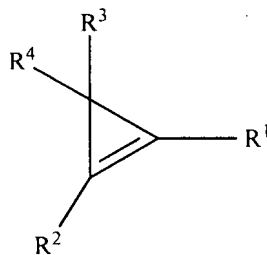
10. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde el material de envasado comprende una poliolefina o un poliéster.

11. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo piezosensible.

12. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde la composición de ciclodextrina curada comprende marcas impresas o en relieve.

13. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde el material de envasado tratado es un laminado tratado.

14. Un recipiente que comprende un material de envasado tratado, donde el recipiente comprende un volumen cerrado, comprendiendo el material de envasado tratado una composición de ciclodextrina curada dispuesta sobre al menos una porción de una superficie del material de envasado, comprendiendo la composición de ciclodextrina curada un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico un inhibidor olefínico de la producción de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

15. El recipiente de la reivindicación 14 donde el recipiente es un recipiente laminado tratado.

16. El recipiente de la reivindicación 14 donde la composición de ciclodextrina curada está presente como un revestimiento sobre una inserción para envases.

17. El recipiente de la reivindicación 14 que comprende un artículo de producto.

18. El recipiente de la reivindicación 14 donde el volumen cerrado comprende una humedad relativa de entre el

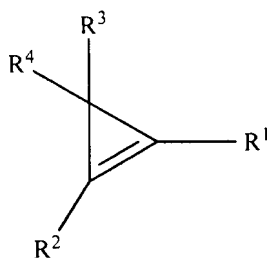
50% y el 100% a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C.

19. El recipiente de la reivindicación 14 donde el volumen cerrado comprende una humedad relativa del 100% a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C, y comprende además agua líquida.

20. El recipiente de la reivindicación donde 14 el inhibidor olefínico está presente en el volumen cerrado en una concentración comprendida entre aproximadamente 2.5 partes por billón y 10 partes por millón.

21. Un método para preparar un material de envasado tratado, comprendiendo el método

a. formar una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables con radiación y de aproximadamente un 0.05%p a un 10%p de un complejo de inclusión ciclodextrínico en función del peso de la composición de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

b. disponer la composición de ciclodextrina sobre al menos una porción de una superficie de un material de envasado con un grosor de aproximadamente 0.01 micrones a 1 milímetro para formar un revestimiento; y

c. exponer el revestimiento a una fuente de radiación para formar una composición de ciclodextrina curada.

22. El método de la reivindicación 21 donde la composición de ciclodextrina comprende además entre aproximadamente un 0.1%p y un 5%p de uno o más fotoiniciadores en función del peso de la composición, donde la fuente de radiación es radiación ultravioleta.

23. El método de la reivindicación 21 donde la composición de ciclodextrina comprende además entre aproximadamente un 0.1%p y un 5%p de uno o más fotoiniciadores en función del peso de la composición; y que comprende además exponer la composición de ciclodextrina a radiación ultravioleta antes de la disposición.

RESUMEN

Se aplican como revestimiento composiciones de ciclodextrina, que incluyen uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, incluyendo el complejo de inclusión ciclodextrínico un compuesto de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en productos, sobre materiales de envasado y se curan. Los recipientes tratados y las inserciones para envases tratadas que contienen las composiciones de ciclodextrina curadas son útiles para envasar materiales vegetales que respiran.

FIG. 1

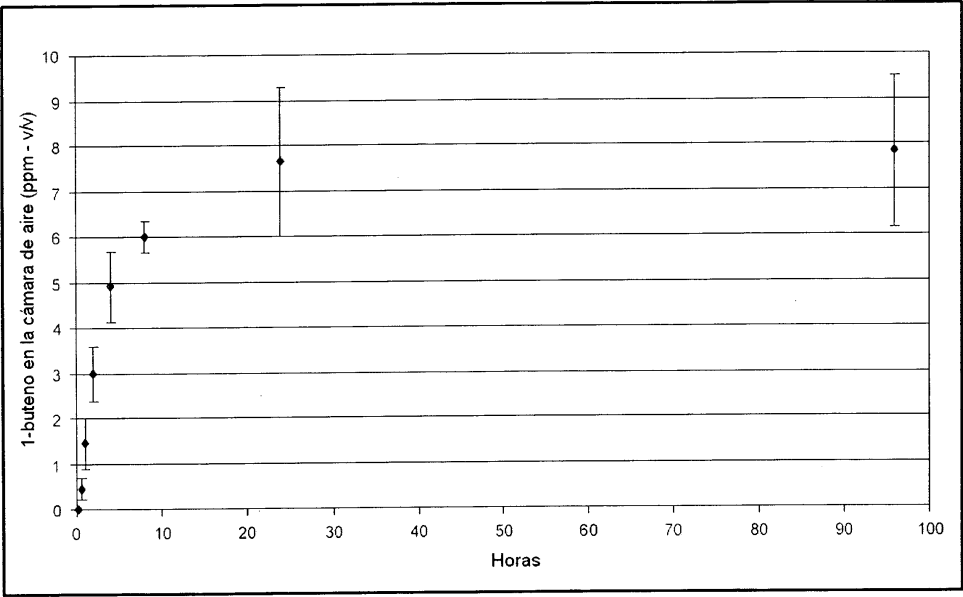


FIG. 2

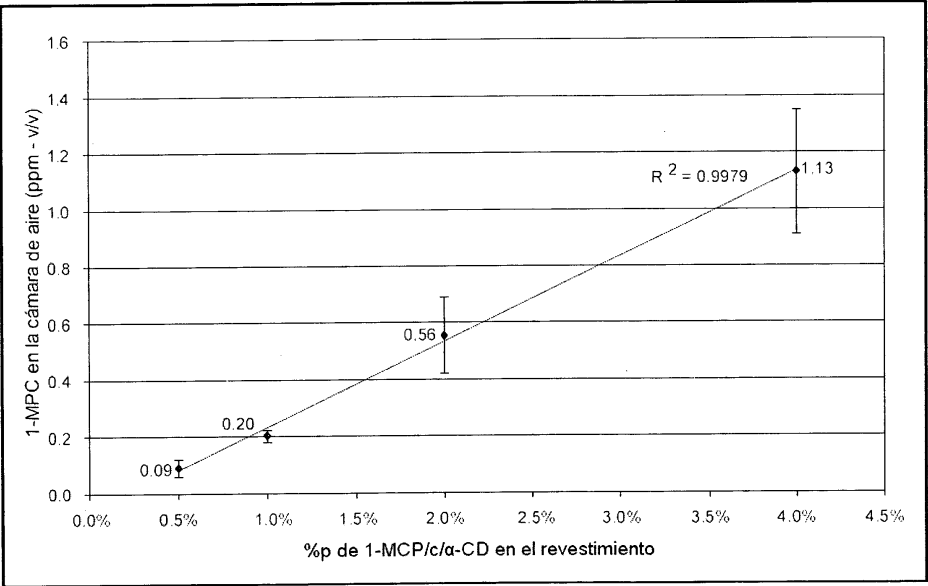


FIG. 3

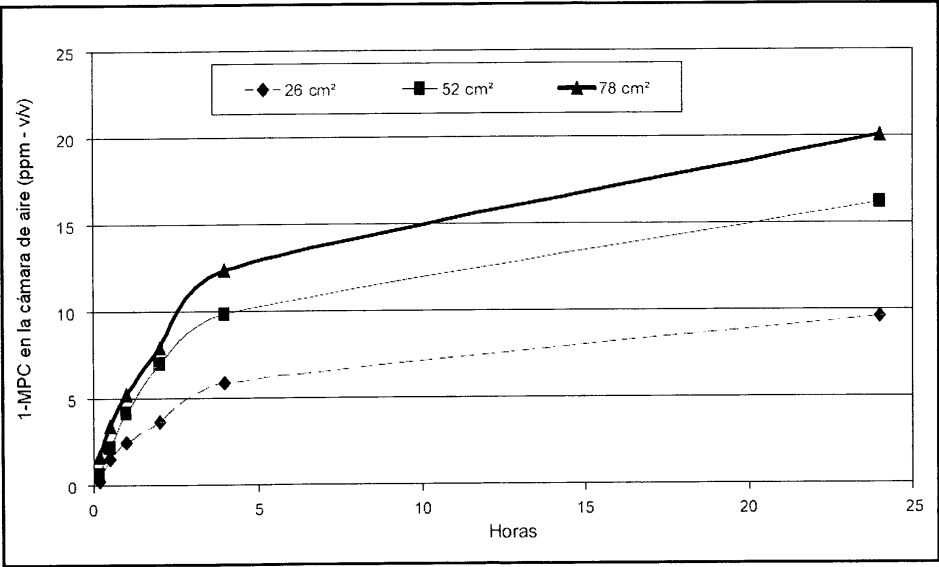
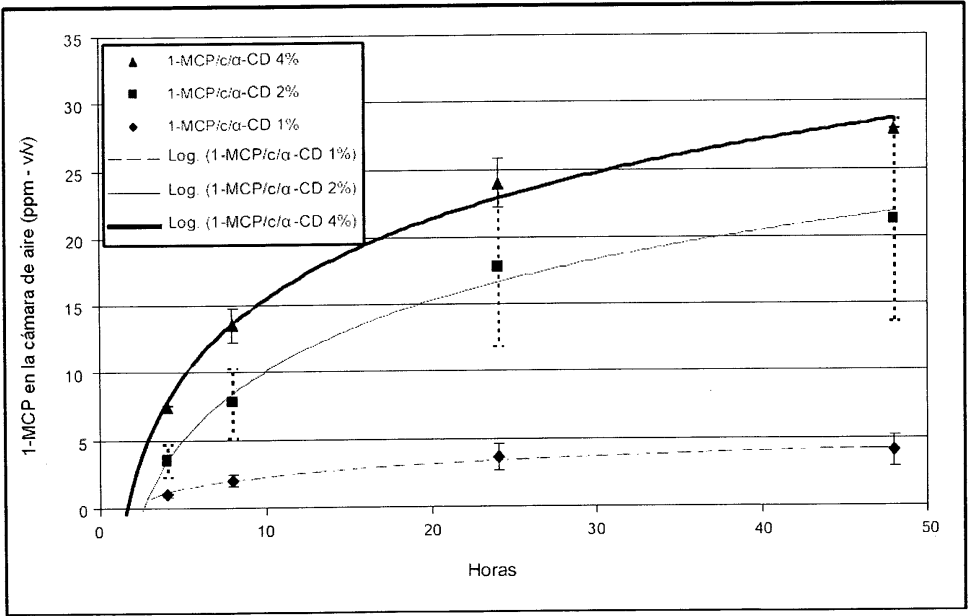
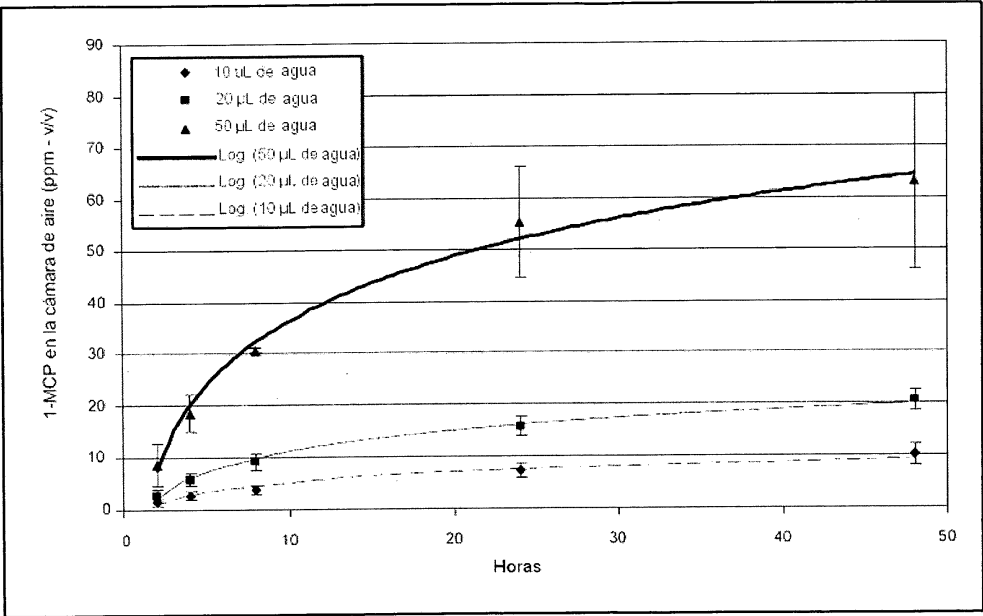


FIG. 4



96

FIG. 5



S/S

fb

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property

Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
4 October 2012 (04.10.2012)



(10) International Publication Number
WO 2012/134539 A1

(51) International Patent Classification:

A01N 3/02 (2006.01) C08F 2/46 (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
A01N 27/00 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
A23B 7/152 (2006.01) C08K 5/101 (2006.01)
A23L 3/3445 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2011/057017

(22) International Filing Date:

20 October 2011 (20.10.2011)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/468,041 27 March 2011 (27.03.2011) US

(71) Applicant (for all designated States except US):

CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC [US/US]; 4567
American Boulevard West, Bloomington, MN 55437 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): WOOD, Willard E.
[US/US]; 3470 Siems Court, Arden Hills, MN 55112 (US).
KUDUK, William J. [US/US]; 2716 Hennepin Avenue
South, Apt. B1, Minneapolis, MN 55408 (US). KEUTE,
Joseph, S. [US/US]; 11103 Woodhill Lane, Blaine, MN
55449 (US).

(74) Agent: SARAGENO, Lori P.; Pauly, Devries Smith &
Deffner, L.L.C., 45 South Seventh Street, Plaza Seven,
Suite 3000, Minneapolis, MN 55402-1630 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every

kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every

kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii));
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- with amended claims (Art. 19(1))

(54) Title: CYCLODEXTRIN COMPOSITIONS, ARTICLES, AND METHODS

(57) Abstract: Cyclodextrin compositions including one or more radiation polymerizable monomers and a cyclodextrin inclusion complex, the cyclodextrin inclusion complex including a cyclodextrin compound and an olefinic inhibitor of an ethylene generation in produce, are coated onto packaging materials and cured. Treated containers and treated package inserts having the cured cyclodextrin compositions are useful in packaging of respiring plant materials.

WO 2012/134539 A1

98

VIA FACSIMILE ONLY
011 41 22 338 82 70(check search report)
Total pages faxed: 8

International Bureau of WIPO

In re Application of: Cellresin Technologies, LLC
Int'l App. No.: PCT/US2011/057017
Atty Ref. No.: 816.0072WOU1
Int'l Filing Date: October 20, 2011
Title: CYCLODEXTRIN COMPOSITIONS, ARTICLES, AND METHODS

PRELIMINARY AMENDMENT UNDER ARTICLE 19(1)

International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20
Switzerland

Dear Sir,

It is requested that the claims of the above-referenced application be amended in response to the International Search Report.

Replacement claim pages 65 through 69 are attached to replace original claims pages 65 through 69. These changes are being made to further clarify the claimed invention.

Respectfully submitted,

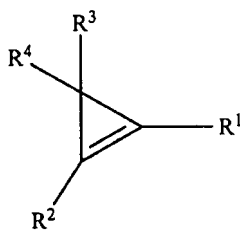
Pauly, DeVries Smith & Deffner
Plaza VII, Suite 3000
45 South Seventh Street
Minneapolis, MN 55402-1603
612.746.4797

Date: July 26, 2012

/Lori P. Sarageno/
Lori P. Sarageno
Reg. No. 52,862

We claim:

1. A cyclodextrin composition comprising one or more radiation polymerizable monomers and a cyclodextrin inclusion complex, the cyclodextrin inclusion complex
5 comprising a cyclodextrin compound and an olefinic inhibitor of an ethylene generation in produce, the olefinic inhibitor comprising a compound having the structure



- wherein each of R^1 , R^2 are independently hydrogen or a C_{1-16} hydrocarbyl group and R^3 and
10 R^4 are independently hydrogen or a C_{1-16} hydrocarbyl group with the proviso that at least one of R^1 or R^2 is methyl.

2. The composition of claim 1 wherein the one or more radiation polymerizable monomers comprise acrylic acid, methacrylic acid, an acrylate ester, a methacrylate ester, an
15 acrylamide, a diacrylate, a triacrylate, a tetraacrylate, or a mixture thereof.

3. The composition of claim 1 wherein the composition further comprises a photoinitiator.

- 20 4. The composition of claim 1 wherein the composition further comprises one or more prepolymers.

5. The composition of claim 1 wherein the olefinic inhibitor comprises 1-methyl cyclopropene.

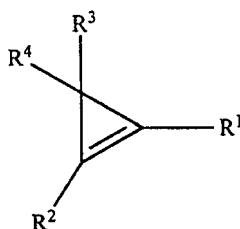
- 25 6. The composition of claim 5 wherein the cyclodextrin compound comprises α -cyclodextrin.

7. The composition of claim 1 wherein the composition comprises about 0.01 wt% to 10 wt% of the cyclodextrin inclusion complex based on the weight of the composition.

8. A treated packaging material comprising a packaging material and a cured cyclodextrin composition disposed on at least a portion of one surface of the packaging material, the cured cyclodextrin composition consisting essentially of

a polymer derived from one or more radiation polymerizable monomers selected from the group consisting of acrylic acid, alkyl esters of acrylic acid, alkyl esters of methacrylic acid, monomers having more than one unsaturated polymerizable group, and mixtures thereof;

a cyclodextrin inclusion complex, the cyclodextrin inclusion complex comprising cyclodextrin and an olefinic inhibitor of an ethylene generation in produce, the olefinic inhibitor comprising a compound having the structure



wherein each of R^1 , R^2 are independently hydrogen or a C_{1-16} hydrocarbyl group and R^3 and R^4 are independently hydrogen or a C_{1-16} hydrocarbyl group with the proviso that at least one of R^1 or R^2 is methyl; and

optionally one or more water scavengers, desiccants, adhesion promoters, antifouling agents, thermal stabilizers, oxidative stabilizers, colorants, adjuvants, plasticizers, or mixtures thereof.

9. The treated packaging material of claim 8 wherein the treated packaging material comprises a film, a sheet, a bag, a punnet, a dish, a cup, a cover, a label, paperboard, or a treated package insert.

10. The treated packaging material of claim 8 wherein the packaging material comprises a polyolefin or a polyester.

11. The treated packaging material of claim 8 wherein the cured cyclodextrin composition comprises a pressure sensitive adhesive.

12. The treated packaging material of claim 8 wherein the cured cyclodextrin
5 composition comprises printed or embossed indicia.

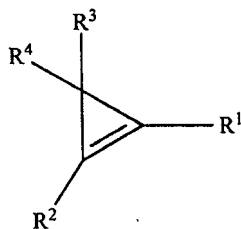
13. The treated packaging material of claim 8 wherein the treated packaging material is a treated laminate.

14. A container comprising a treated packaging material, wherein the container comprises an enclosed volume, the treated packaging material comprising a cured cyclodextrin composition disposed on at least a portion of a surface of a packaging material, the cured cyclodextrin composition consisting essentially of

a polymer derived from one or more radiation polymerizable monomers selected from the group consisting of acrylic acid, alkyl esters of acrylic acid, alkyl esters of methacrylic acid, monomers having more than one unsaturated polymerizable group, and mixtures thereof;

a cyclodextrin inclusion complex, the cyclodextrin inclusion complex comprising cyclodextrin and an olefinic inhibitor of an ethylene generation in produce, the olefinic inhibitor comprising a compound having the structure

15



wherein each of R^1 , R^2 are independently hydrogen or a C_{1-16} hydrocarbyl group and R^3 and R^4 are independently hydrogen or a C_{1-16} hydrocarbyl group with the proviso that at least one of R^1 or R^2 is methyl; and

optionally one or more water scavengers, desiccants, adhesion promoters, antifouling agents, thermal stabilizers, oxidative stabilizers, colorants, adjuvants, plasticizers, or mixtures thereof.

15. The container of claim 14 wherein the container is a treated laminated container.

16. The container of claim 14 wherein the cured cyclodextrin composition is present as a coating on a package insert.

17. The container of claim 14 further comprising an item of produce.

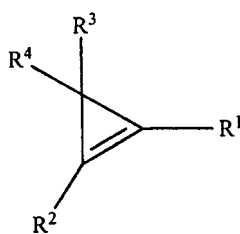
18. The container of claim 14 wherein the enclosed volume comprises between 50% relative humidity and 100% relative humidity at a temperature between about 0°C and 20°C.

19. The container of claim 14 wherein the enclosed volume comprises 100% relative humidity at a temperature between about 0°C and 20°C and further comprises liquid water.

5 20. The container of claim 14 wherein the olefinic inhibitor is present in the enclosed volume at a concentration of about 2.5 parts per billion to 10 parts per million.

21. A method of making a treated packaging material, the method comprising
a. forming a cyclodextrin composition comprising one or more radiation polymerizable monomers and about 0.05 wt% to 10 wt% of a cyclodextrin inclusion complex based on the weight of the cyclodextrin composition, the cyclodextrin inclusion complex comprising cyclodextrin and an olefinic inhibitor of an ethylene generation in produce, the olefinic inhibitor comprising a compound having the structure

15



wherein each of R¹, R² are independently hydrogen or a C₁₋₁₆ hydrocarbyl group and R³ and R⁴ are independently hydrogen or a C₁₋₁₆ hydrocarbyl group with the proviso that at least one of R¹ or R² is methyl;

20 b. disposing the cyclodextrin composition onto at least a portion of one surface of a packaging material at a thickness of about 0.01 micron to 1 millimeter to form a coating; and

c. exposing the coating to a source of radiation to form a cured cyclodextrin composition.

25

22. The method of claim 21 wherein the cyclodextrin composition further comprises about 0.1 wt% to 5 wt% of one or more photoinitiators based on the weight of the composition, wherein the source of radiation is ultraviolet radiation.

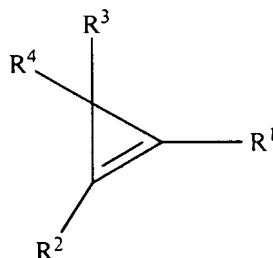
23. The method of claim 21 wherein the cyclodextrin composition further comprises about 0.1 wt% to 5 wt% of one or more photoinitiators based on the weight of the composition; and further comprising exposing the cyclodextrin composition to ultraviolet
5 radiation prior to the disposing.

24. A cured cyclodextrin composition, the composition consisting essentially of :
a polymer derived from one or more radiation polymerizable monomers
selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, and alkyl esters
10 of acrylic or methacrylic acid wherein the ester groups have between 1 and 18
carbons, monomers having more than one unsaturated polymerizable group, and
mixtures thereof;
a cyclodextrin inclusion complex, the cyclodextrin inclusion complex
comprising cyclodextrin and 1-methyl cyclopropene; and
15 optionally one or more water scavengers, desiccants, adhesion promoters,
antifouling agents, thermal stabilizers, oxidative stabilizers, colorants, adjuvants,
plasticizers, or mixtures thereof.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

recibidas por la Oficina Internacional el 26 de julio de 2012 (26.07.2012).

1. Una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables con radiación y un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico una composición de ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la generación de etileno en un producto, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

2. La composición de la reivindicación 1 donde el o los monómeros polimerizables con radiación comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster acrilato, un éster metacrilato, una acrilamida, un diacrilato, un triacrilato, un tetraacrilato o una mezcla de estos.

3. La composición de la reivindicación 1 donde la composición comprende además un fotoiniciador.

4. La composición de la reivindicación 1 donde la composición comprende además uno o más prepolímeros.

HOJA MODIFICADA (ARTÍCULO 19)

5. La composición de la reivindicación 1 donde el inhibidor olefínico comprende 1-metilciclopropeno.

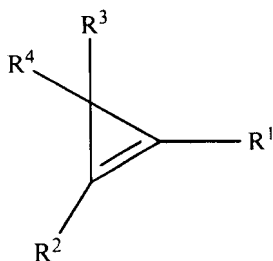
6. La composición de la reivindicación 5 donde la composición de ciclodextrina comprende α -ciclodextrina.

7. La composición de la reivindicación 1 donde la composición comprende entre aproximadamente un 0.01%p y un 10%p del complejo de inclusión ciclodextrínico en función del peso de la composición.

8. Un material de envasado tratado que comprende un material de envasado y una composición de ciclodextrina curada dispuesta sobre al menos una porción de una superficie del material de envasado, comprendiendo esencialmente la composición de ciclodextrina curada

un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables con radiación seleccionados del grupo constituido por ácido acrílico, ésteres alquílicos del ácido acrílico, ésteres alquílicos del ácido metacrílico, monómeros con más de un grupo polimerizable insaturado y mezclas de estos;

un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la producción de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



HOJA MODIFICADA (ARTÍCULO 19)

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

opcionalmente uno o más capturadores de agua, desecantes, promotores de la adhesión, agentes antiincrustantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores oxidativos, colorantes, adyuvantes, plasticidas o mezclas de estos.

9. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde el material de envasado tratado comprende una película, una lámina, una bolsa, una cesta, una bandeja, un bote, una tapa, una etiqueta, un cartoncillo o una inserción para envases tratada.

10. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde el material de envasado comprende una poliolefina o un poliéster.

11. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde la composición de ciclodextrina curada comprende un adhesivo piezosensible.

12. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde la composición de ciclodextrina curada comprende marcas impresas o en relieve.

13. El material de envasado tratado de la reivindicación 8 donde el material de envasado tratado es un laminado tratado.

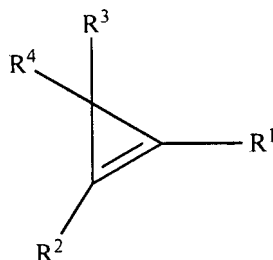
14. Un recipiente que comprende un material de envasado tratado, donde el recipiente comprende un volumen cerrado, comprendiendo el material de envasado tratado una

HOJA MODIFICADA (ARTÍCULO 19)

composición de ciclodextrina curada dispuesta sobre al menos una porción de una superficie del material de envasado, comprendiendo esencialmente la composición de ciclodextrina curada

un polímero derivado de uno o más monómeros polimerizables con radiación seleccionados del grupo constituido por ácido acrílico, ésteres alquílicos del ácido acrílico, ésteres alquílicos del ácido metacrílico, monómeros con más de un grupo polimerizable insaturado y mezclas de estos;

un complejo de inclusión ciclodextrínico, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la producción de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

opcionalmente uno o más capturadores de agua, desecantes, promotores de la adhesión, agentes antiincrustantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores

HOJA MODIFICADA (ARTÍCULO 19)

oxidativos, colorantes, adyuvantes, plasticidas o mezclas de estos.

15. El recipiente de la reivindicación 14 donde el recipiente es un recipiente laminado tratado.

5 16. El recipiente de la reivindicación 14 donde la composición de ciclodextrina curada está presente como un revestimiento sobre una inserción para envases.

17. El recipiente de la reivindicación 14 que comprende un artículo de producto.

10 18. El recipiente de la reivindicación 14 donde el volumen cerrado comprende una humedad relativa de entre el 50% y el 100% a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C.

15 19. El recipiente de la reivindicación 14 donde el volumen cerrado comprende una humedad relativa del 100% a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y 20 °C, y comprende además agua líquida.

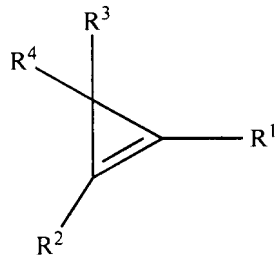
20 20. El recipiente de la reivindicación donde 14 el inhibidor olefínico está presente en el volumen cerrado en una concentración comprendida entre aproximadamente 2.5 partes por billón y 10 partes por millón.

21. Un método para preparar un material de envasado tratado, comprendiendo el método

25 a. formar una composición de ciclodextrina que comprende uno o más monómeros polimerizables con radiación y de aproximadamente un 0.05%p a un 10%p de un complejo de inclusión ciclodextrínico en función del peso de la composición de ciclodextrina, comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico
30 ciclodextrina y un inhibidor olefínico de la

HOJA MODIFICADA (ARTÍCULO 19)

generación de etileno en productos, comprendiendo el inhibidor olefínico un compuesto que tiene la estructura



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

b. disponer la composición de ciclodextrina sobre al menos una porción de una superficie de un material de envasado con un grosor de aproximadamente 0.01 micrones a 1 milímetro para formar un revestimiento; y

c. exponer el revestimiento a una fuente de radiación para formar una composición de ciclodextrina curada.

22. El método de la reivindicación 21 donde la composición de ciclodextrina comprende además entre aproximadamente un 0.1%p y un 5%p de uno o más fotoiniciadores en función del peso de la composición, donde la fuente de radiación es radiación ultravioleta.

23. El método de la reivindicación 21 donde la composición de ciclodextrina comprende además entre aproximadamente un 0.1%p y un 5%p de uno o más fotoiniciadores en función del peso de la composición; y

HOJA MODIFICADA (ARTÍCULO 19)

que comprende además exponer la composición de ciclodextrina a radiación ultravioleta antes de la disposición.

24. Una composición de ciclodextrina curada,
5 comprendiendo esencialmente la composición:

un polímero derivado de uno o más monómeros
polimerizables con radiación seleccionados del grupo
constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres
alquílicos del ácido acrílico o metacrílico, donde los
10 grupos éster tienen entre 1 y 18 carbonos, monómeros con
más de un grupo polimerizable insaturado y mezclas de
estos;

un complejo de inclusión ciclodextrínico,
comprendiendo el complejo de inclusión ciclodextrínico
15 ciclodextrina y 1-metilciclopropeno; y

opcionalmente uno o más capturadores de agua,
desecantes, promotores de la adhesión, agentes
antiincrustantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores
oxidativos, colorantes, adyuvantes, plasticidas o mezclas
20 de estos.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0099865

Bogotá D.C., Octubre 03 de 2013 - 16:51:22

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560783226	02/10/2013	71.325.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

*****_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-252771- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:17:40
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 115

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 3 de 2013 - 16:51:35

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 105454

Bogotá D.C., Octubre 18 de 2013 - 09:44:04

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	105452	18/10/2013		2.215.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
14 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	420.000.00
			\$420.000.00

SON: **CUATROCIENTOS VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-252771- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:17:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 18 de 2013 - 09:44:04

115.

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐