

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 894**

51 Int. Cl.:

A01N 3/00	(2006.01)	A23B 4/20	(2006.01)
A01N 25/18	(2006.01)	A23B 7/154	(2006.01)
A23B 7/14	(2006.01)	B29C 41/00	(2006.01)
A01N 27/00	(2006.01)	B29K 29/00	(2006.01)
A01N 31/02	(2006.01)	B29L 7/00	(2006.01)
A01N 31/16	(2006.01)	B65B 55/04	(2006.01)
A01N 35/02	(2006.01)	A01P 1/00	(2006.01)
A01N 65/08	(2009.01)	B29K 105/00	(2006.01)
A01N 65/40	(2009.01)		
A23L 3/3463	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/US2014/046312**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15006671**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14823853 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3019006**

54 Título: **Formulación activada por humedad para compuestos volátiles**

30 Prioridad:

11.07.2013 US 201361845025 P

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

29.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WILLIAMSON, ALEXANDER y
MACLEAN, DANIEL**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 769 894 T3

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

DESCRIPCIÓN

Formulación activada por humedad para compuestos volátiles

Antecedentes de la invención

5 Las metodologías comerciales existentes para suministrar aceites antimicrobianos volátiles en un espacio de cabeza (como en cajas de zapatos) típicamente implican una almohadilla absorbente, tejido o película que se carga con el aceite volátil (sumergiéndolo o exponiéndolo a una atmósfera de aceite volátil) y almacenados en paquetes herméticos al aire antes de su uso. Una desventaja importante de esta metodología es que tan pronto como la almohadilla/tejido/película se retira de su empaquetado hermético al aire, ya que hay poco control sobre la rata de liberación, puede perder una gran cantidad de todo el aceite volátil antes de que se desee la liberación del aceite volátil en el espacio de cabeza. Por ejemplo, para usar en una cadena de suministro para empacar bayas recién cosechadas, el material después de retirarlo del empaquetado hermético al aire puede exponerse a condiciones ambientales, seguido de enfriamiento por aire forzado durante varias horas, durante ese tiempo no se desea una liberación apreciable de aceite volátil.

15 Las metodologías alternativas pueden implicar fundir recubrimientos a partir de solventes que contienen el aceite volátil disuelto y un aglutinante hidrófobo. Una desventaja importante de esta metodología es que la mayoría del aceite volátil típicamente escapa del recubrimiento durante el proceso de secado y durante el almacenamiento.

20 Las metodologías adicionales implican el uso de beta-ciclodextrina (beta-CD) para encapsular el aceite volátil dentro de un recubrimiento. Una desventaja importante con beta-CD es su escasa solubilidad en solventes fundidos comunes (incluyendo agua) y su alto peso molecular ($M_w = 113\ 5$) en relación con el peso molecular de un aceite volátil típico. Debido a su alto peso molecular, se necesita usar una masa relativamente grande de beta-CD para encapsular el aceite volátil, lo que resulta en un alto gasto y niveles relativamente bajos de aceite volátil incorporado en el recubrimiento.

25 El documento US 2002/198107 describe sistemas de suministro para ciclopropanos en los que el ciclopropano, libre o encapsulado dentro de un agente de encapsulación molecular, se incorpora en los materiales de empaquetado del producto. El documento US 2006/013884 describe una composición en polvo antibacteriana dependiente de la humedad. Mascheroni et al., Carbohydrate polymers, vol. 98, no.1, páginas 17-25 describe la encapsulación de compuestos volátiles en membranas nanofibras de polisacárido comestible. El documento US 2010/144533 describe una composición que incluye un complejo de agente de bloqueo de etileno formado a partir del producto de un agente de bloqueo de etileno y un huésped, y al menos un polímero soluble en agua. El documento CN 102585412 describe una novedosa película de empaquetado activo caracterizada porque un material base formador de película es alcohol polivinílico y un auxiliar formador de película contiene etilenglicol y laurilsulfato de sodio. El documento US 2005/175805 describe un proceso de película soplada para hacer una película reforzada con fibra que comprende proporcionar y fundir al menos una resina termoplástica.

35 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de desarrollar material efectivo con liberación controlada de compuestos volátiles, en particular para aplicaciones agrícolas.

Resumen de la invención

Esta invención está relacionada con un método para preparar un material activado por humedad en forma de un recubrimiento o película que comprende los pasos de:

40 (a) dispersar un componente volátil que tiene un punto de ebullición entre 40°C y 300°C en una solución acuosa o dispersión de un componente aglutinante para dar una mezcla;

(b) fundir la mezcla sobre un material de empaquetado o sustrato sólido; y

(c) solidificar la mezcla para generar un recubrimiento sobre el material de empaquetado o sustrato sólido;

45 en la que el componente aglutinante comprende alcohol polivinílico, la mezcla tiene una viscosidad de 100 a 50,000 mPa*s(cPs) y el paso de solidificación comprende el secado con una corriente de gas. El componente volátil puede incluir, por ejemplo, líquidos antimicrobianos volátiles que incluyen alcoholes y/o aldehídos de bajo peso molecular y/u otros fungicidas volátiles.

50 En un aspecto, se proporciona un método para preparar un material activado por humedad en forma de un recubrimiento o película que comprende: (a) dispersar un componente volátil que tiene un punto de ebullición entre 40°C y 300°C en una solución acuosa o dispersión de un componente aglutinante para dar una mezcla; (b) fundir la mezcla sobre un material de empaquetado o sustrato sólido; y (c) solidificar la mezcla para generar un recubrimiento sobre el material de empaquetado o sustrato sólido; en el que el componente aglutinante comprende alcohol polivinílico; en el que la mezcla tiene una viscosidad de 100 a 50,000 mPa*s (cPs) y en el que el paso de solidificación comprende secar con una corriente de gas.

En una realización, el componente aglutinante no comprende celulosa, almidón, goma o polietilenglicol (óxido de polietileno).

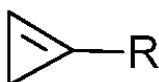
5 En una realización, el componente volátil comprende un compuesto antimicrobiano. En una realización adicional, el compuesto antimicrobiano comprende un fungicida volátil. En otra realización, el componente volátil comprende un aceite volátil. En una realización adicional, el aceite volátil comprende extractos de una selección de organismos del grupo que consiste en *Achillea* spp., *Amomum* spp., *Asteraceae* spp., *Borago* spp., *Brassica* spp., *Bulnesia* spp., *Calamus* spp., *Camellia* spp., *Cananga* spp., *Capsicum* spp., *Cassia* spp., *Cedrus* spp., *Chamaecyparis* spp., *Chrysopogon* spp., *Cinnamomum* spp., *Citrus* spp., *Coriandrum* spp., *Cupressus* spp., *Curcuma* spp., *Cymbopogon* spp., *Dianthus* spp., *Dipterocarpus* spp., *Elettaria* spp., *Eucalyptus* spp., *Forniculum* spp., *Gaultheria* spp., *Geranium* spp., *Glycine* spp., *Gossypium* spp., *Iris* spp., *Jasminear* spp., *Juniperus* spp., *Lavandula* spp., *Linum* spp., *Lippia* spp., *Litsea* spp., *Melaleuca* spp., *Mentha* spp., *Myristica* spp., *Ocimum* spp., *Ornothera* spp., *Origanum* spp., *Pimenta* spp., *Pimpinella* spp., *Pinus* spp., *Piper* spp., *Pogostemon* spp., *Ricinus* spp., *Rosa* spp., *Rosmarinus* spp., *Salvia* spp., *Santa/um* spp., *Sassafras* spp., *Secale* spp., *Sesamum* spp., *Simmondsia* spp., *Syringa* spp., *Syzygium* spp., *Thuja* spp., *Thymus* spp., *Trigonella* spp., *Vanilla* spp., *Zea* spp., *Zingiber* spp., y combinaciones de los mismos.

15 En otra realización, el componente volátil no comprende CO₂, ClO₂ o SO₂. En una realización adicional, el componente volátil no comprende ClO₂ o SO₂. En otra realización, el componente volátil tiene un punto de ebullición entre 100°C y 300°C. En otra realización, el componente volátil comprende precursores sólidos o líquidos de los compuestos volátiles (gases). En otra realización, el componente volátil comprende un compuesto volátil o un complejo molecular de un compuesto volátil y un agente de encapsulación molecular.

20 En una realización, el compuesto antimicrobiano está contra un patógeno seleccionado del grupo que consiste en *Acremonium* spp., *Albugo* spp., *Alternaria* spp., *Ascochyta* spp., *Aspergillus* spp., *Botryodiplodia* spp., *Botryosphaeria* spp., *Botrytis* spp., *Byssoschlamys* spp., *Candida* spp., *Cephalosporium* spp., *Ceratocystis* spp., *Cercospora* spp., *Chalara* spp., *Cladosporium* spp., *Colletotrichum* spp., *Cryptosporiopsis* spp., *Cylindrocarpon* spp., *Debaryomyces* spp., *Diaporthe* spp., *Didymella* spp., *Diplodia* spp., *Dothiorella* spp., *Elsinoe* spp., *Fusarium* spp., *Geotrichum* spp., *Gloeosporium* spp., *Glomerella* spp., *Helminthosporium* spp., *Khuskia* spp., *Lasiodiplodia* spp., *Macrophoma* spp., *Macrophomina* spp., *Microdochium* spp., *Monilinia* spp., *Monilochaethes* spp., *Mucor* spp., *Mycocentrospora* spp., *Mycosphaerella* spp., *Nectria* spp., *Neofabraea* spp., *Nigrospora* spp., *Penicillium* spp., *Peronophythora* spp., *Peronospora* spp., *Pestalotiopsis* spp., *Pezicula* spp., *Phaciidiopycnis* spp., *Phoma* spp., *Phomopsis* spp., *Phyllosticta* spp., *Phytophthora* spp., *Polyscytalum* spp., *Pseudocercospora* spp., *Pyricularia* spp., *Pythium* spp., *Rhizoctonia* spp., *Rhizopus* spp., *Sclerotium* spp., *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp., *Sphaceloma* spp., *Sphaeropsis* spp., *Stemphyllium* spp., *Stilbella* spp., *Thielaviopsis* spp., *Thyronectria* spp., *Trachysphaera* spp., *Uromyces* spp., *Ustilago* spp., *Venturia* spp., y *Verticillium* spp. En otra realización, el patógeno se selecciona del grupo que consiste en *Bacillus* spp., *Campylobacter* spp., *Clavibacter* spp., *Clostridium* spp., *Erwinia* spp., *Escherichia* spp., *Lactobacillus* spp., *Leuconostoc* spp., *Listeria* spp., *Pantoea* spp., *Pectobacterium* spp., *Pseudomonas* spp., *Ralstonia* spp., *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Staphylococcus* spp., *Vibrio* spp., *Xanthomonas* spp., y *Yersinia* spp. En otra realización, el patógeno se selecciona del grupo que consiste en *Cryptosporidium* spp. y *Giardia* spp.

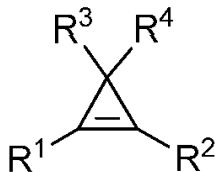
40 En otra realización, el material del paquete es para uso en carnes, plantas, partes de plantas y/o productos lácteos. En una realización adicional, las plantas o partes de plantas comprenden plantas transgénicas o partes de plantas transgénicas. En otra realización, las plantas o partes de plantas se seleccionan del grupo que consiste en cebada, alcanfor, canola, planta de aceite de ricino, canela, cacao, café, maíz, algodón, linaza, vid, cáñamo, lúpulo, yute, choclo, mostaza, nueces, avena, amapola, colza, arroz, planta de caucho, centeno, girasol, sorgo, soja, caña de azúcar, té, tabaco y trigo. En otra realización, las plantas o partes de plantas se seleccionan del grupo que consiste en frutas, verduras, viveros, césped y cultivos ornamentales. En una realización adicional, la fruta se selecciona del grupo que consiste en almendra, manzana, aguacate, plátano, bayas (incluyendo fresa, arándano, frambuesa, mora, corrientes y otros tipos de bayas), carambola, cereza, cítricos (incluyendo naranjas, limón, lima, mandarina, pomelo y otros cítricos), coco, higo, uvas, guayaba, kiwi, mango, nectarina, melones (incluyendo cantalupo, melón, sandía y otros melones), oliva, papaya, maracuyá, durazno, pera, caqui, piña, ciruela y granada. En una realización adicional, la verdura se selecciona del grupo que consiste en espárragos, remolacha (incluyendo la remolacha azucarera y forrajera), frijoles, brócoli, repollo, zanahoria, mandioca, coliflor, apio, pepino, berenjena, ajo, pepinillo, hojas verdes (lechuga, col rizada, espinacas y otras verduras de hoja verde), puerro, lentejas, champiñones, cebolla, guisantes, pimienta (dulce, campana o picante), patata, calabaza, batata, habichuela, calabaza, tomate y nabo. En una realización adicional, la planta de vivero o flor o parte de flor se selecciona del grupo que consiste en rosas, clavel, geranio, gerbera, lirio, orquídea u otras flores cortadas o flores ornamentales, bulbos de flores, arbustos, árboles de hoja caduca o coníferas. En una realización adicional, la carne se selecciona del grupo de carne de res, bisonte, pollo, ciervo, cabra, pavo, cerdo, oveja, pescado, mariscos, moluscos o productos cárnicos curados en seco.

55 En otra realización, el compuesto volátil comprende un compuesto de ciclopropeno de la fórmula:



en la que R es un grupo alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, fenilo o naftilo sustituido o no sustituido; en la que los sustituyentes son independientemente halógeno, alcoxi o fenoxi sustituido o no sustituido.

En otra realización, el compuesto volátil comprende un compuesto de ciclopropeno de la fórmula:



- 5 en la que R¹ es un grupo alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alqueno C₁-C₄, alquino C₁-C₄, cicloalquilo C₁-C₄, grupo cicloalquilalquilo, fenilo o naftilo; y R², R³ y R⁴ son hidrógeno.

- 10 En otra realización, el agente de encapsulación molecular se selecciona del grupo que consiste en alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina, gamma-ciclodextrina, o combinaciones de los mismos. En otra realización, el agente de encapsulación molecular comprende alfa-ciclodextrina o beta-ciclodextrina. En una realización adicional, el agente de encapsulación molecular comprende beta-ciclodextrina. En otra realización, el componente volátil no se libera sustancialmente por debajo del 30% de humedad relativa después de un período de cinco (5) horas, sino que se libera entre el 60% y el 100%; entre 75% y 100%; o entre 80% y 90% de humedad relativa a temperatura ambiente.

En otra realización, la mezcla puede fundirse sobre un sustrato para dar una lámina recubierta que puede insertarse en, sobre, debajo o adyacente a un material de empaquetado.

- 15 En otra realización, el recubrimiento puede despegarse de la lámina recubierta para dar una película que puede insertarse en, sobre, debajo o adyacente a un material de empaquetado.

En una realización, no se usa radiación.

En algunas realizaciones, la mezcla tiene una viscosidad entre 250 y 30,000 mPa*s (cPs), entre 500 y 30,000 mPa*s (cPs), o entre 500 y 50,000 mPa*s(cPs).

- 20 El paso de solidificación comprende el secado con una corriente de gas (por ejemplo, aire). En una realización adicional, la corriente de gas se aplica a una temperatura entre 10°C y 120°C; entre 15°C y 100°C; o entre 20°C y 110°C. En otra realización, la corriente de gas se aplica a una temperatura entre 40°C y 120°C; entre 60°C y 100°C; o entre 80°C y 110°C.

- 25 En otro aspecto, se proporciona aquí un método para aplicar un material activado por humedad a un paquete, que comprende (a) dispersar un componente volátil que tiene un punto de ebullición entre 40°C y 300°C en una solución acuosa o dispersión de un componente aglutinante para dar una mezcla; (b) fundir la mezcla sobre un sustrato sólido; y (c) solidificar la mezcla para generar un recubrimiento sobre el sustrato sólido; en el que el componente aglutinante comprende alcohol polivinílico; en el que la mezcla tiene una viscosidad de 100 a 50,000 mPa*s (cPs); y en el que el paso de solidificación comprende secar con una corriente de gas; (d) insertar productos frescos en un paquete; (e) insertar el sustrato recubierto en, sobre, debajo o adyacente al paquete; y (f) sellar o encerrar el paquete, por lo que el sustrato recubierto se expone a una humedad relativa elevada generada por el producto fresco.

- 35 Aquí se describe un material que tiene la forma de un recubrimiento sobre un material de empaquetado. En otro aspecto, se describe un material que tiene la forma de una lámina que se inserta en, sobre, debajo o adyacente a un material de empaquetado. Aquí se describe un material que tiene la forma de una etiqueta que se adhiere a un material de empaquetado. Aquí se describe un método para aplicar el material provisto aquí. El método comprende (a) insertar productos frescos en un paquete; (b) insertar el sustrato, película, lámina o etiqueta recubierta en, sobre, debajo o adyacente al paquete; y (c) sellar o encerrar el paquete, por lo tanto el material está expuesto a la alta humedad relativa generada por los productos frescos.

- 40 Descripción detallada de la invención

El sistema de formulación/material/suministro de liberación controlada descrito aquí incluye un componente volátil (líquido) encapsulado dentro de una película o recubrimiento. La película o recubrimiento tiene las siguientes ventajas: (1) retener/encapsular el componente volátil (líquido) bajo condiciones secas o condiciones de humedad relativa moderada (incluso cuando se calienta), y (2) liberar el componente volátil (líquido) (en forma de vapor) en exposición a alta humedad relativa o humedad.

- 45 Los métodos reivindicados usan un aglutinante que es una buena barrera para los gases orgánicos a una humedad relativa baja/moderada, lo que da como resultado poca/ninguna difusión del componente volátil (por ejemplo, aceite volátil) fuera del recubrimiento o película bajo condiciones ambientales típicas. La alta humedad relativa dentro de los empaques de frutas, vegetales, flores ornamentales, carne o queso (típicamente más del 90%) se usa como

desencadenante para liberar el componente volátil (por ejemplo, aceite volátil). La rata de liberación a alta humedad se puede ajustar mediante el ajuste de la formulación del recubrimiento.

- Los métodos reivindicados proporcionan la ventaja de evitar una pérdida sustancial del componente volátil (por ejemplo, aceite volátil) durante el proceso de secado mediante el uso de un aglutinante que es una buena barrera para los gases orgánicos a una humedad relativa baja/moderada. En una realización, durante el proceso de secado, primero se forma una piel (o superficie superior) en la superficie del recubrimiento. La piel (o superficie superior) es impermeable al componente volátil (por ejemplo, aceite volátil), pero permeable al vapor de agua. Por lo tanto, el resto del agua se evapora del recubrimiento, pero el componente volátil (por ejemplo, el aceite volátil) permanece atrapado en el interior.
- Los compuestos adecuados para el componente volátil incluyen compuestos alifáticos o aromáticos, que incluyen sus ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres y cetonas. En otra realización, el compuesto es una estructura monoterpenoide o alifática de hasta 12 carbonos de longitud. En una realización adicional, el compuesto se selecciona del grupo que consiste en disulfuro de alilo, sulfuro de alilo, aldehído amilcinámico, α -fenlandreno, aldehído amilcinámico, salicilato de amilo, anetol, trans-anetol, aldehído anísico, p-anisaldehído, benzaldehído, acetato de bencilo, alcohol bencílico, bergamota, biciclogermacreno, borneol, acetato de bornilo, 2-buteno, α -butileno, D-cadineno, calameneno, aldehído α -camfolénico, alcanfor, χ -cariofileno, óxido de cariofileno, trans-cariofileno, carvacrol, carveol, 4-carvomentenol, carvona, cineol, 1,4-cineol, 1,8-cineol, cinamaldehído, hexil-cinamaldehído, trans-cinamaldehído, alcohol cinámico, terpineno α -cinámico, α -isoamil-cinámico, alcohol cinnamílico, citral, ácido cítrico, citronela y aceite, citronela, hidroxí citronela, citronelol, α -citronelol, acetato de citronelilo, citronelil nitrilo, harina de gluten de maíz, cumarina, cuminaldehído, p-cimeno, decanal, trans-2-decenal, decil aldehído, ftalato de dietilo, dihidroanetol, dihidrocarveol, dihidrocarvona, dihidrolinalool, dihidromirceno, dihidromircenol, acetato de dihidromircenil, dihidroterpineol, diilo, salicilato de dimetilo, acetato de cis-3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, acetato de cis-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol, dimetiloctanal, dimetiloctanol, acetato de dimetiloctanilo, dimetilsalicilato, dimetiltiofeno, óxido de difenilo, dipropilenglicol, dodecanal, estragol, etil vainilina, eucaliptol, eugenol, acetato de eugenilo, farnesol, fenchol, ferniol, furfural galaxólido, geraniol, acetato de geraniol, geranil nitrilo, globulol, guayacol, gurjunene, heliotropina, herbanato, 1-hexanol, hexanal, trans-2-hexen-1-ol, α -humuleno, peróxido de hidrógeno, ionona, isoamil isovalerato, isobutil quinoleína, acetato de isobornilo, metileter de isobornilo, anhídrido isobutírico, isoeugenol, isolongifoleno, isosafrol, isotiocianato, ácido jasmónico, laurilsulfato, lavandin, limoneno, óxido de linalool, linalool, acetato de linalilo, longifoleno, ácido málico, menta, hidroperóxido de mentano, mentol, acetato de mentilo, mentofurano, mentol, mentona, metiónico, acetato de metilo, antranilato de metilo, metil cedril cetona, metil chavicol, cinamato de metilo, metil ciclopropano, metil eugenol, metil hexil éter, metil ionona, metil jasmonato, 1-metil-4-isopropilo-1-ciclohexeno-8-ol, salicilato de metilo, 3-metiltiopropionaldehído, muscona, almizcle xilol, mirceno, neral, nerol, acetato de nerilo, nonil aldehído, trans- β -ocimeno, palustrol, perilaldehído, petitgrain, α -felandreno, p-hidroxifenil butanona, fenil alcohol etílico, fenil etil propionato, fenil etil-2-metilbutirato, cis-pinano, hidroperóxido de pinano, pinanol, éster de pino, α -pineno, óxido de α -pineno, β -pineno, piperonal, acetato de piperonilo, alcohol piperonílico, plinol, acetato de plinilo, sorbato de potasio, 2-propanol, 2-propenil metil disulfuro, 1-proponil metil disulfuro, pseudoionona, pulegone, rodinol, acetato de rodinilo, rosalina, ácido rosamarínico, safrol, salicilaldehído, sandenol, cloruro de sodio, laurilsulfato de sodio, sotolon, spatulenol, espirantol, terpenoide, terpineol, α -terpineol, terpeno-4-ol, α -terpineno, λ -terpineno, terpinoleno, acetato de terpinilo, tert-butilciclohexil acetato, tetrahidrolinalool, acetato de tetrahidrolinalilo, tetrahidromircenol, α,β -tujona, timol, trementina, ácido undecanoico, ácido 10-undecenoico, vainillina y verbenona.

- A menos que se indique lo contrario, los siguientes términos utilizados en esta solicitud, incluyendo la especificación y las reivindicaciones, tienen las definiciones que se dan a continuación. Debe notarse que, como se usa en la especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. La definición de términos de química estándar se puede encontrar en trabajos de referencia, incluyendo Carey y Sundberg, *Advanced Organic Chemistry 4th Ed.*, Vols. A (2000) y B (2001), Plenum Press, Nueva York, N.Y.

El término "composición", como se usa aquí, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- Las realizaciones proporcionadas aquí pueden incluir uno o más polímeros enumerados aquí.

El término "activado por humedad", como se usa aquí, se refiere a que el componente volátil se libera como un vapor al exponer el material a alta humedad. En una realización, la alta humedad incluye 75% a 100% de humedad relativa. En otra realización, la alta humedad incluye 60% a 100% de humedad relativa.

- El término "polímero", como se usa aquí, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades de trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero.

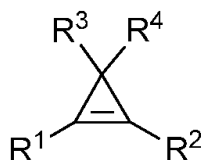
El término "polímero funcionalizado", como se usa aquí, se refiere a un polímero que comprende, unido por un enlace covalente, un grupo químico (sustituyente químico) que comprende al menos un heteroátomo. Un heteroátomo se define como un átomo que no es carbono o hidrógeno. Los heteroátomos comunes son oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo.

- 5 El término "grupo funcional", como se usa aquí, se refiere a un sustituyente químico que contiene al menos un heteroátomo. Un heteroátomo se define como un átomo que no es carbono o hidrógeno. Los heteroátomos comunes incluyen oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo.

10 El término "material perecedero", como se usa aquí, se refiere a materia orgánica que puede estropearse o descomponerse, o que tiene una disminución en la actividad de uno o más de sus componentes activos con el tiempo.

15 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, paso o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se divulga específicamente o no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la capacidad de operación. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, paso o procedimiento no específicamente delineado o listado.

20 La práctica de la presente invención puede implicar el uso de uno o más compuestos de ciclopropeno. Como se usa aquí, un compuesto de ciclopropeno es cualquier compuesto con la fórmula



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



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

35 Los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de los grupos adecuados. Entre los grupos que son adecuados para usar como uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están, por ejemplo, grupos alifáticos, grupos alifáticos-oxi, grupos alquilfosfonato, grupos cicloalifáticos, grupos cicloalquilsulfonilo, grupos cicloalquilamino, grupos heterocíclicos, grupos arilo, grupos heteroarilo, halógenos, grupos sililo, otros grupos y mezclas y combinaciones de los mismos. Los grupos que son adecuados para usar como uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar sustituidos o no sustituidos.

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

45 Como se usa aquí, se dice que un grupo químico de interés está "sustituido" si uno o más átomos de hidrógeno del grupo químico de interés se reemplaza por un sustituyente.

50 También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, grupos heterocíclico sustituidos y no sustituidos que están conectados al compuesto de ciclopropeno a través de un grupo oxi, grupo amino, grupo carbonilo o grupo sulfonilo que interviene; ejemplos de tales grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son heterociclioxi, heterociclicarbonilo, diheterocicliclamino y diheterocicliclaminosulfonilo.

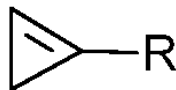
También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados se encuentran, por ejemplo, grupos heterocíclicos sustituidos y no sustituidos que están conectados al compuesto de ciclopropeno a través de un grupo oxi, grupo amino, grupo carbonilo, grupo sulfonilo, grupo tioalquilo o grupo aminosulfonilo que interviene; ejemplos de tales grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son diheteroarilamino, heteroariltioalquilo y diheteroarilaminosulfonilo.

- 5 También entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 adecuados están, por ejemplo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, yodato, isocianato, isocianido, isotiocianato, pentafluorotio; acetoxi, carboetoxi, cianato, nitrato, nitrito, perclorato, alenilo, butilmercapto, dietilfosfonato, dimetilfenilsililo, isoquinolilo, mercapto, naftilo, fenoxi, fenilo, piperidino, piridilo, quinolilo, trietilsililo, trimetilsililo; y análogos sustituidos de los mismos.

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

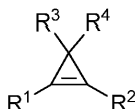
- 15 En una realización, uno o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno o alquilo (C_1 - C_{10}). En otra realización, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno o alquilo (C_1 - C_8). En otra realización, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno o alquilo (C_1 - C_4). En otra realización, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno o metilo. En otra realización, R^1 es alquilo (C_1 - C_4) y cada uno de R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno.

En otra realización, el ciclopropeno tiene la fórmula:



- 25 en la que R es un grupo alquilo, alquenoilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, fenilo o naftilo sustituido o no sustituido; en la que los sustituyentes son independientemente halógeno, alcoxi, o fenoxi sustituido o no sustituido. En una realización, R es alquilo C_{1-8} .

En otra realización, el ciclopropeno tiene la fórmula:



- 30 en la que R^1 es un grupo alquilo C_1 - C_4 sustituido o no sustituido, alquenoilo C_1 - C_4 , alquinilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_1 - C_4 , grupo cicloalquilalquilo, fenilo o naftilo; y R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno.

- 35 Como se usa aquí, la frase "vector transgénico" se refiere a un vector que contiene un segmento insertado de ADN, el "transgén" que se transcribe en ARNm o se replica como ARN dentro de una célula anfitriona. La frase "transgén" se refiere no solo a esa porción de ADN insertado que se convierte en ARN, sino también a aquellas porciones del vector que son necesarias para la transcripción o replicación del ARN. Un transgén típicamente comprende un gen de interés, pero no necesariamente comprende una secuencia de polinucleótidos que contenga un marco de lectura abierto capaz de producir una proteína.

Las carnes, plantas o partes de plantas, o productos lácteos pueden tratarse en la práctica de la presente invención. Un ejemplo es el tratamiento de plantas enteras; otro ejemplo es el tratamiento de plantas enteras mientras están plantadas en el suelo, antes de la cosecha de partes útiles de la planta.

- 40 Cualquier planta que proporcione partes útiles de la planta puede tratarse en la práctica de la presente invención. Los ejemplos incluyen plantas que proporcionan frutas, verduras, cultivos de vivero, flores y granos.

- 45 Como se usa aquí, la frase "planta" incluye plantas dicotiledóneas y plantas monocotiledóneas. Ejemplos de plantas dicotiledóneas incluyen tabaco, Arabidopsis, soja, tomate, papaya, canola, girasol, algodón, alfalfa, papa, vid, garbanzo, guisante, Brassica, guandú, remolacha azucarera, colza, sandía, melón, pimiento, maní, calabaza, rábano, espinacas, calabaza, brócoli, repollo, zanahoria, coliflor, apio, repollo chino, pepino, berenjena y lechuga. Los ejemplos de plantas monocotiledóneas incluyen maíz, arroz, trigo, caña de azúcar, cebada, centeno, sorgo, orquídeas, bambú, plátano, espadañas, lirios, avena, cebolla, mijo y triticale. Los ejemplos de frutas incluyen manzana, aguacate, plátano, bayas (incluyendo fresa, arándano, frambuesa, mora, moras negras y otros tipos de bayas), carambola, cereza, cítricos (incluyendo naranjas, limón, lima, mandarina, pomelo y otros cítricos), coco, higo, 50 uvas, guayaba, kiwi, mango, nectarina, melones (incluyendo cantalupo, melón, sandía y otros melones), oliva,

5 papaya, maracuyá, durazno, pera, caqui, piña, ciruela y granada. Los ejemplos de vegetales incluyen espárragos, remolacha (incluyendo la remolacha azucarera y forrajera), frijoles, brócoli, repollo, zanahoria, yuca, coliflor, apio, pepino, berenjena, ajo, pepinillo, verduras de hoja verde (lechuga, col rizada, espinacas y otras verduras de hoja verde), puerro, lentejas, champiñones, cebolla, guisantes, pimienta (dulce, campana o picante), patata, calabaza, batata, habichuela, calabacín, tomate y nabo. Los ejemplos de plantas de vivero o flores o partes de flores incluyen rosas, clavel, geranio, gerbera, lirio, orquídea u otras flores cortadas o flores ornamentales, bulbos de flores, arbustos, árboles de hoja caduca o coníferas

10 Varias realizaciones proporcionadas se basan en la dispersión del componente volátil (líquido) en un aglutinante que es una buena barrera contra los gases orgánicos bajo condiciones de humedad relativa baja/moderada, pero una barrera pobre contra los gases orgánicos bajo condiciones de alta humedad relativa.

15 En una realización, el componente volátil (líquido) comprende un aceite esencial/aceite natural/extracto vegetal con propiedades antimicrobianas. En otra realización, la película/recubrimiento proporcionado aquí puede insertarse dentro del empaquetado para fruta, verdura, flor u otras partes de plantas, carne o queso, para controlar el crecimiento de mohos o bacterias. Se sabe que varios aceites esenciales volátiles/aceites naturales/extractos de plantas (denominados en adelante "aceites volátiles") retrasan la aparición del crecimiento de moho y actualmente se usan comercialmente en aplicaciones de empaquetado.

20 El aglutinante para diversas realizaciones proporcionadas aquí incluye alcohol polivinílico, ya que es una buena barrera contra los gases orgánicos cuando está seco y una barrera pobre cuando está expuesto a alta humedad relativa. En una realización, el alcohol polivinílico se usa con un grado de hidrólisis entre 55% y 100%; o entre 65% y 99%.

Los aceites volátiles adecuados para diversas realizaciones proporcionadas aquí incluyen sustancias líquidas no solubles en agua que pueden formar (con ayuda opcional de un dispersante) una emulsión estable en una solución acuosa del aglutinante.

25 Como se usa aquí, un fluido es "no acuoso" si contiene, en peso con base en el peso del fluido, 10% de agua o menos. Como se usa aquí, un líquido que tiene alta viscosidad es una composición que es líquida a 25°C y que tiene viscosidad a 25°C a una tasa de cizallamiento de 0.01 seg⁻¹ de 10 Pa*s 100 (Poise) o más.

30 La solución proporcionada tiene una viscosidad de aproximadamente 100 a aproximadamente 50,000 mPa*s(cPs); o 500 a 30,000 mPa*s (cPs). Por debajo de la viscosidad preferida, se cree que las gotas de aceite dispersadas migran rápidamente a la superficie del recubrimiento mientras se secan y, por lo tanto, escapan a la atmósfera durante el proceso de secado. En otra realización preferida, el recubrimiento se seca bajo una corriente de gas, preferiblemente aire, con el fin de formar rápidamente una piel impermeable en la superficie del recubrimiento.

35 Diversas realizaciones proporcionadas aquí están en la forma de una lámina (sustrato recubierto o película independiente) o una etiqueta, que se inserta en un paquete o una plataforma, o un recubrimiento en la superficie interior o exterior del material de empaquetado. El paquete puede ser un paquete pequeño para el consumidor, una bolsa a granel, una caja o una envoltura de plataforma.

Los siguientes ejemplos se dan con el propósito de ilustrar la invención y no se interpretarán como una limitación del alcance de la invención o las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1

40 Se disuelven 25 gramos de alcohol polivinílico (Mowiol 4-88, grado de hidrólisis del 88%) en 75 gramos de agua desionizada bajo agitación y calentamiento suave, para generar la solución A1, que se deja enfriar a temperatura ambiente.

45 Se disuelven 0.042 gramos de dodecil sulfato de sodio en 3.57 gramos de agua desionizada, y se agregan 8.33 gramos de 1-hexanol gota a gota mientras se agita rápidamente con un agitador magnético para generar la emulsión B1. La emulsión blanca B1 se agrega a la solución A1 y luego se agita para producir una mezcla blanca C1, donde la mezcla C1 tiene una viscosidad de aproximadamente 983 mPa*s (cPs) (rata de cizallamiento = 2.31 s⁻¹). La cantidad de 1-hexanol en relación con la cantidad total de [PVOH + 1-hexanol] es del 25% en peso.

La mezcla blanca C1 se funde sobre un sustrato de PET con un espesor húmedo de 254 micras, y luego se seca para producir la Formulación D1.

Formulación D1	Condiciones de secado	% de HR en vial	Área de tira de película (cm ²)	ppm 1-hexanol en 20mL de espacio de cabeza

ES 2 769 894 T3

Muestra 1-1 (comparativa)	Ambiente, 16 horas	Ambiente*	16	0
		100%	15.3	2
Muestra 1-2	Corriente de aire frío 15 minutos, luego ambiente 16 horas	Ambiente*	14.3	0
		100%	15.4	592
*% de HR de ambiente es 49% cuando las muestras GC se prepararon				

Los recubrimientos secos [PVOH/1-hexanol/sds] sobre PET se cortan en tiras de aproximadamente 15 cm² y luego los recubrimientos se despegan de las tiras de PET y las tiras de recubrimiento delaminadas se colocan en un horno a 80°C durante 15 minutos con el fin de eliminar el 1-hexanol no encapsulado restante.

- 5 Las tiras de recubrimiento se colocan luego dentro de viales de espacio de cabeza de GC (20 ml). En algunos casos, se agrega una gota de agua (0.10 mL) al fondo del vial (evitando el contacto con la tira) antes de sellar el vial, para generar una atmósfera de 100% de humedad relativa (HR). Luego, los viales se equilibran durante al menos 10 horas antes de colocarlos en un GC Agilent para analizar la concentración de 1-hexanol en el espacio de cabeza. Se usa como referencia un vial que contiene 1-hexanol puro (0.50 mL). Se supone que el vial de referencia crea una
- 10 concentración saturada de 1224 ppm de 1-hexanol en el espacio de cabeza (calculado a partir de la presión de vapor conocida de 0.124 kPa a 25°C).

Las concentraciones de 1-hexanol detectadas en los espacios de cabeza de los viales de la Formulación D1 se muestran en la Tabla 1. Se puede ver que la muestra que se seca bajo una corriente de aire y también se expone al 100% de humedad, libera una cantidad significativa de 1-hexanol en el espacio de cabeza.

15 Ejemplo 2 (referencia)

Se disuelven 15 gramos de alcohol polivinílico (Mowiol 4-88, grado de hidrólisis del 88%) en 85 gramos de agua desionizada con agitación y calentamiento suave, para generar la solución A2, que se deja enfriar a temperatura ambiente.

Tabla 2. Análisis del espacio de cabeza de la Formulación D2 (15% PVOH, baja viscosidad).

Formulación D2	Condiciones de secado	% de RH en vial	Área de tira de película (cm ²)	ppm 1-hexanol en 20mL de espacio de cabeza
Muestra 2-1 (comparativa)	Ambiente, 16 horas	Ambiente*	15.1	0
		100%	14.3	0
Muestra 2-2 (comparativa)	Corriente de aire frío 15 minutos, luego ambiente 16 horas	Ambiente*	14.3	0
		100%	14.2	0
*% de HR de ambiente es 49% cuando las muestras GC se prepararon				

- 20 Se disuelven 0.025 gramos de dodecilsulfato de sodio en 2.14 gramos de agua desionizada, y se agregan 5 gramos de 1-hexanol gota a gota mientras se agita rápidamente con un agitador magnético para generar la emulsión B2. La emulsión blanca B2 se agrega a la solución A2 y luego se agita para producir una mezcla blanca C2, donde la mezcla C2 tiene una viscosidad de aproximadamente 94 mPa*s (cPs) (rata de cizallamiento = 26.4 s⁻¹). La cantidad de 1-hexanol en relación con la cantidad total de [PVOH + 1-hexanol] es del 25% en peso.
- 25 La mezcla blanca C2 se funde sobre un sustrato de PET con un espesor húmedo de 254 micras, y se seca de acuerdo con la Formulación D2.

Se realiza un análisis de espacio de cabeza similar al del Ejemplo 1, y se muestra 1-hexanol detectado en los espacios de cabeza de los viales de la Formulación D2 en la Tabla 2.

- 30 Los resultados de los Ejemplos 1 y 2 indican que se necesita una combinación de solución de recubrimiento de viscosidad relativamente alta y secado bajo una corriente de aire con el fin de encapsular el 1-hexanol dentro de la película de PVOH. Además, el 1-hexanol no se libera bajo la humedad relativa ambiental, pero se liberan cantidades significativas a aproximadamente o cerca del 100% de humedad relativa a temperatura ambiente (20-25°C).

Ejemplo 3

Se prepara una mezcla C3 y se funde sobre un sustrato de PET para producir la Formulación D3 [PVOH/1-hexanol/sds] de una manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se usó una corriente de aire más fuerte para secar los recubrimientos que en los Ejemplos 1 y 2. El recubrimiento seco sobre PET se corta en tiras de aproximadamente 7 cm² y luego el recubrimiento se despegas de cada tira y se coloca en un horno a 80°C durante 15 minutos con el fin de eliminar cualquier 1-hexanol no encapsulado. Las tiras de recubrimiento delaminadas se colocan dentro de los viales del espacio de cabeza del GC. Los viales del espacio de cabeza del GC contenían pequeños recipientes que contenían diferentes soluciones de sal saturadas (aproximadamente 0.15 ml) para controlar la humedad relativa dentro de los viales del GC. Las humedades relativas teóricas generadas por las soluciones salinas acuosas saturadas a 20°C se muestran en la Tabla 3. Las sales utilizadas para generar las diferentes humedades relativas son: LiCl da un 11% de HR; MgCl₂ da 33% de HR; K₂CO₃ da 43% de HR; Mg(NO₃)₂ da 54% de HR; NaBr da 58% de HR (a 25°C); KI da 69% de HR (a 25°C); NaCl da 76% de HR; y K₂SO₄ da 98% de HR. Los viales se dejan reposar a 20°C durante 13-17 horas, y luego Agilent GC analiza la concentración de 1-hexanol en el espacio de cabeza. La mezcla C3 también tiene una viscosidad de aproximadamente 983 mPa*s (cPs).

Tabla 3. Análisis de espacio de cabeza para la Formulación D3 (25% PVOH, alta viscosidad).

Condiciones de secado	% de HR en vial GC (20°C)	Área de tira de película (cm ²)	ppm 1-hexanol en 20 mL espacio de cabeza después de 13-17 horas
Corriente de aire frío 15 minutos, luego ambiente 16 horas	11%	6.9	11
	33%	6.79	59
	43%	7.13	395
	54%	6.9	587
	58% (25°C)	6.9	1055
	69% (25°C)	6.9	1143
	76%	6.9	1128
	98%	6.86	1062

Se usa como referencia un vial que contiene 1-hexanol puro (0.50 ml). Se supone que el vial de referencia crea una concentración saturada de 1224 ppm de 1-hexanol en el espacio de cabeza (calculado a partir de la presión de vapor conocida de 0.124 kPa a 25°C). Las concentraciones de 1-hexanol que se encuentran en los espacios de cabeza de los viales para la Formulación D3 se muestran en la Tabla 3.

Los resultados muestran que después de 13-17 horas, se han liberado mayores cantidades de 1-hexanol correspondientes a grados crecientes de humedad relativa dentro de los viales del espacio de cabeza del GC a temperatura ambiente (20-25°C).

Ejemplo 4

Se prepara una mezcla C4 y se funde sobre un sustrato de PET para producir la Formulación D3 [PVOH/1-hexanol/sds] de una manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se usó una corriente de aire más fuerte para secar los recubrimientos que en los Ejemplos 1 y 2. El recubrimiento seco sobre PET se corta en tiras de aproximadamente 7 cm² y luego se desprende el recubrimiento de cada tira y se coloca en un horno a 80°C durante 15 minutos para eliminar cualquier 1-hexanol no encapsulado. Las tiras de recubrimiento delaminadas se colocan después dentro de los viales del espacio de cabeza de GC. Los viales del espacio de cabeza de GC contenían pequeños recipientes que contenían soluciones acuosas saturadas de KNO₃ (aproximadamente 1.5 ml) que teóricamente generaban una atmósfera de 95% de humedad relativa dentro de los viales. A diferentes intervalos después de sellar la tira de recubrimiento dentro del vial del GC, se inyectan muestras de espacio de cabeza en el GC Agilent para el análisis de la concentración de 1-hexanol.

Condiciones de secado	Tiempo transcurrido después de sellar el vial de GC (horas)	Área de tira de película (cm ²)	ppm 1-hexanol en 20 mL de espacio de cabeza
Corriente de aire frío 15 minutos, luego ambiente 16 horas	0.15	6.49	54
	0.63	6.6	278
	1.18	6.75	650
	1.73	6.6	863
	2.25	6.79	961
	2.78	6.9	964
	3.33	6.9	1043
	4.43	6.75	1057
	8.82	7.05	1098

Se usa como referencia un vial que contiene 1-hexanol puro (0.50 ml). Se supuso que el vial de referencia creaba una concentración saturada de 1224 ppm de 1-hexanol en el espacio de cabeza (calculado a partir de la presión de vapor conocida de 0.124 kPa a 25°C). Los resultados del análisis del espacio de cabeza se muestran en la Tabla 4, que indica la tasa rápida de liberación de 1-hexanol de la tira delaminada de recubrimiento a una humedad relativa del 95% a temperatura ambiente (20-25°C). La mezcla C4 también tiene una viscosidad de aproximadamente 983 mPa*s (cPs) (rata de cizallamiento = 2.31 s⁻¹).

Ejemplo 5

Comparación de 1-hexanol, trans-2-hexenal y guayacol

Preparación de emulsiones de PVOH que contienen 1-hexanol, trans-2-hexenal o guayacol: se añaden 35.0 g de alcohol polivinílico (PVOH, Mowiol 4-88) a un vaso de precipitados de vidrio y luego se agregan 65.0 g de agua desionizada (DI) por filtración. La mezcla se calienta a 60-80°C y se agita con un agitador mecánico hasta que el PVOH se disuelve completamente. Se utiliza papel de aluminio para cubrir el vaso de precipitados para reducir la evaporación durante el calentamiento: el vaso de precipitados se pesa antes de calentar y después de la disolución del PVOH, y se agrega agua DI adicional para reemplazar el agua perdida debido a la evaporación.

Se añadieron 0.0583 g de dodecil sulfato de sodio (SDS) a 5.0 g de agua DI. La mezcla se agita en un agitador magnético hasta que se disuelve el SDS. A la solución de SDS en agua se agregan 11.667 g de 1-hexanol, trans-2-hexenal o guayacol (los "activos") gota a gota, bajo agitación rápida para formar una emulsión blanca (70% en peso de 1-hexanol, trans-2-hexenal, o guayacol en agua). La emulsión resultante se agrega luego a la solución enfriada de PVOH en el vaso de precipitados y la mezcla resultante se agita mecánicamente durante 5 minutos. En el caso del 1-hexanol y el trans-2-hexenal, la emulsión blanca homogénea resultante se deja reposar durante aproximadamente horas para permitir que las burbujas se disipen antes de la fundición. En el caso del guayacol, se obtiene una solución transparente.

Fundición de emulsiones: usando un aplicador de película Elcometer 4340 con una cuchilla de fundición de película de 9" Gardco Microm II, la emulsión [PVOH/1-hexanol/SDS/agua], la emulsión [PVOH/trans-2-hexenal/SDS/agua], o la solución [PVOH/guayacol/SDS/agua], se funde sobre una lámina de PET. Se utiliza un espesor húmedo de 10 mils (254 micras). Inmediatamente después de la fundición, el recubrimiento se seca con un secador de cabello comercial dirigido en un ángulo de aproximadamente 45° con respecto al plano del recubrimiento, a baja velocidad, en un ambiente frío, durante 15 minutos. Luego se deja el recubrimiento sobre una rejilla de secado en la campana extractora durante la noche.

Compuesto activo	% Activo incorporado (comparado con la cantidad máxima teórica)	Cantidad absoluta de activo incorporado (% en peso)
1 -Hexanol	75.0%	18.8%

Trans-2-hexenal	71.9%	18.0%
Guayacol	68.7%	17.2%

5 Cuantificación de la cantidad de 1-hexanol, trans-2-hexenal o guayacol en el recubrimiento: se corta una tira de aproximadamente 6.8 cm² desde el centro de la lámina de PET recubierta. El recubrimiento se despega del soporte de PET y luego se coloca en una placa de Petri en una campana extractora durante la noche para permitir que se evapore cualquier activo residual no encapsulado. Al día siguiente, el recubrimiento delaminado se pesa con precisión en un vial de GC de 20 ml. Se agregan 5.0 gramos de agua DI y el vial se sella inmediatamente. El contenido del vial se agita suavemente para disolver el recubrimiento en el agua, y se deja al menos 10 horas para que el espacio de cabeza se equilibre con la fase acuosa. Luego se extrae una muestra de espacio de cabeza con una jeringa para inyección en la columna GC. La cuantificación del activo se realiza comparando con una curva de calibración de "Área Máxima de GC de la muestra del espacio de cabeza" frente a "Concentración de 1-hexanol, trans-2-hexenal o guayacol en solución" generada con muestras de concentraciones conocidas de compuesto activo disuelto en agua DI en viales GC (después de dejar al menos 10 horas para equilibrar).

15 Los resultados se muestran en la Tabla 5. La incorporación de 1-hexanol, trans-2-hexenal y guayacol se muestra como un porcentaje relativo a la incorporación teórica máxima con base en la cantidad añadida a la solución de recubrimiento, suponiendo que no haya pérdidas debido a evaporación (25% en peso de activo), donde se puede ver a partir de los datos que las tiras con base en PVOH contienen altos niveles de líquido volátil incorporado.

Tiempo transcurrido (horas) después de insertar la tira en el vial de GC a temperatura ambiente/95% de HR	Concentración de trans-2-hexenal en el espacio de cabeza (ppm)
0.17	350.60
0.70	589.45
1.25	1266.50
1.78	2036.63
2.33	3484.15
2.87	4541.25
3.42	6173.40
4.52	7357.28
17.77	6742.25

20 Análisis de la liberación de trans-2-hexenal o guayacol desde el recubrimiento al espacio de cabeza: se corta una tira de aproximadamente 13.6 cm² desde el centro de la lámina de PET recubierta. El recubrimiento se despega del soporte de PET y luego se coloca en una placa de Petri en una campana extractora durante la noche para permitir que se evapore cualquier activo residual no encapsulado. Se prepara un vial de GC, 20 ml, con un tapón de tabique atornillado a una humedad del 95% mediante la adición de un mini vial de ultracentrifuga de plástico con el tapón cortado que contiene aproximadamente 0.20 g de solución saturada de nitrato de potasio (KNO₃), con algunos granos de KNO₃ sólido añadido para mantener la saturación. Después de permitir tiempo (al menos 2 horas) para que la humedad en el vial se equilibre, la tira de recubrimiento se agrega al vial de GC y el vial se sella inmediatamente. Después de permitir la cantidad de tiempo deseada para la liberación del activo del recubrimiento, se extrae una muestra de espacio cabeza con una jeringa para inyección en la columna GC. La concentración en el espacio de cabeza se determina comparando el Área Máxima de GC de la muestra con el Área Máxima de GC del espacio de cabeza de un vial que contiene 0.5 ml de trans-2-hexenal puro o guayacol. Las presiones de vapor conocidas de estos compuestos a temperatura ambiente se pueden usar para calcular la concentración de espacio de cabeza saturado para estas muestras de referencia (8685 y 145 ppm (V/V) respectivamente).

35 Los resultados para trans-2-hexenal se muestran en la Tabla 6, y los resultados para guayacol se muestran en la Tabla 7. Se puede ver a partir de los datos que las tiras que contienen trans-2-hexenal y guayacol, liberan rápidamente el activo compuesto para lograr niveles de saturación del espacio de cabeza en el vial de GC en exposición a 95% de humedad relativa.

Tiempo transcurrido (horas) después de insertar la tira en el vial de GC a temperatura ambiente/95% de HR	Concentración de guayacol en espacio de cabeza (ppm)
0.62	76.17
1.2	81.90
1.75	80.20
3.52	82.55
23.75	89.52

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material activado por humedad en la forma de recubrimiento o película que comprende:
- 5 (a) dispersar un componente volátil que tiene un punto de ebullición entre 40°C y 300°C en una solución acuosa o dispersión de un componente aglutinante para dar una mezcla;
- (b) colar la mezcla sobre un material de empaquetado o sustrato sólido; y
- (c) solidificar la mezcla para generar un recubrimiento sobre el material de empaquetado o sustrato sólido;
- 10 en la que el componente aglutinante comprende alcohol polivinílico;
- en la que la mezcla tiene una viscosidad de 100 a 50,000 mPa*s (cPs) a 25°C y
- en la que el paso de solidificación comprende secar con una corriente de gas.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla se funde sobre un sustrato sólido y el método comprende además (d) despegar el recubrimiento del sustrato sólido para generar una película o lámina.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que el paso de solidificación comprende el secado con una corriente de gas a una temperatura entre 20°C y 120°C.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla tiene una viscosidad entre 500 y 50,000 mPa*s (cPs) a 25°C.
5. Un método para aplicar un material activado por humedad a un paquete, que comprende
- (a) dispersar un componente volátil que tiene un punto de ebullición entre 40°C y 300°C en una solución acuosa o dispersión de un componente aglutinante para dar una mezcla;
- 20 (b) moldear la mezcla sobre un sustrato sólido; y
- (c) solidificar la mezcla para generar un recubrimiento sobre el sustrato sólido;
- en el que el componente aglutinante comprende alcohol polivinílico;
- en el que la mezcla tiene una viscosidad de 100 a 50,000 mPa*s (cPs) a 25°C; y
- en el que el paso de solidificación comprende secar con una corriente de gas;
- 25 (d) insertar productos frescos en un paquete;
- (e) insertar el sustrato recubierto en, sobre, debajo o adyacente al paquete; y
- (f) sellar o encerrar el paquete, por lo tanto, el sustrato recubierto se expone a una alta humedad relativa generada por el producto fresco.