



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0806751-1 A2**

(22) Data de Depósito: 14/01/2008  
(43) Data da Publicação: 13/09/2011  
(RPI 2123)



\* B R P I 0 8 0 6 7 5 1 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*  
C08K 9/10  
C08K 5/01  
C08K 5/159

(54) **Título:** LIBERAÇÃO DE AGENTES DE BLOQUEIO E/OU PROMOÇÃO DE ETILENO

(30) **Prioridade Unionista:** 17/01/2007 US 60/880,748

(73) **Titular(es):** Dow Agrosiences LLC

(72) **Inventor(es):** Gretchen Baier, Irina V. Graf, Jackie Degroot, Jeffrey J. Wooster, Lamy J. Chopin III, Mark D. Newsham, Robert L. Schmitt, Tarlochan Dhadialla

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2008051000 de 14/01/2008

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/089140 de 24/07/2008

(57) **Resumo:** LIBERAÇÃO DE AGENTES DE BLOQUEIO E/OU PROMOÇÃO DE ETILENO. A presente invenção refere-se a uma composição incluindo um complexo de agente de bloqueio de etileno formado do produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro, e pelo menos um polímero solúvel em água, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero solúvel em água são misturados entre si, é revelada.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**LIBERAÇÃO DE AGENTES DE BLOQUEIO E/OU PROMOÇÃO DE ETILENO**".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se em geral a sistemas de liberação para agentes de bloqueio de etileno. Mais especificamente, as modalidades reveladas aqui referem-se às composições incluindo complexos de agentes de bloqueio de etileno e polímeros solúveis em água ou intumescíveis em água.

10 ANTECEDENTES

Etileno é um regulador importante do crescimento e desenvolvimento das plantas, interagindo com as proteínas de receptor de etileno nos tecidos da planta. Em frutas, vegetais, e plantas ornamentais colhidos, etileno pode promover desenvolvimento de cor, amadurecimento, estimular deiscência em nozes, promover florescimento, e reduzir acamamento em cereais. Etileno pode ser também produzido por plantas em quantidades biologicamente ativas em resposta a várias tensões, incluindo seca, frio, acamamento ou inundação de água, anoxia, e vários patógenos. Tal produção de etileno associada à tensão é conhecida causar morte celular programada que leva à morte prematura de plantas ou partes das plantas, incluindo, por exemplo, flores, folhas, frutas, e vegetais, através da ligação com certos receptores de etileno na planta. Etileno é também conhecido causar abscisão de folhas e flores durante certas condições de crescimento e tensão, e promover amarelamento foliar e crescimento raquítico como também queda prematura de frutas, flores, e folhas. Além disso, etileno é também conhecido induzir ou acelerar o amadurecimento de frutas e vegetais colhidos, que pode resultar em amolecimento excessivo e suscetibilidade aumentada a patógenos. Por causa destes efeitos induzidos por etileno, modos para controlar os efeitos de etileno em plantas são buscados.

30 Métodos atuais para controlar a vida de prateleira das plantas, frutas, e vegetais podem incluir agentes de bloqueio de etileno (antagonistas da ação de etileno ou sua biossíntese), como será descrito em mais detalhe

abaixo. Adicionalmente, métodos para controlar a vida de prateleira que podem ser usados no lugar ou em combinação com antagonismo de etileno incluem colheita antes da maturação máxima, tratamento com inibidores de fosfolipases degradantes de membrana, (por exemplo, hexanal e lisofosfatidiletanolamina) armazenamento a frio, empacotamento em atmosfera modificada, materiais de empacotamento que minimizam o esmagamento, revestimentos de cera no produto ou embalagem, descontaminantes de etileno, exposição a etileno para promover amadurecimento, e modificação genética direta do organismo, entre outros.

10 Patente U. S. 5.518.988 revela o uso de ciclopropeno e seus derivados, incluindo metilciclopropeno, como agentes de bloqueio eficazes para ligar etileno. Porém, um problema principal com estes compostos é que eles são tipicamente gases instáveis que apresentam perigos explosivos quando comprimidos.

15 Patente U. S. 6.017.849 e EP123741 1 revelam incorporação destes ciclopropenos gasosos em um complexo de agente de encapsulação molecular para estabilizar sua reatividade e assim fornecer um meio conveniente e seguro de armazenar, transportar, e aplicar ou liberar os compostos ativos às plantas, evitando os problemas apresentados pelos gases instáveis. Para o derivado de ciclopropeno mais eficaz revelado na patente U. S. 20 5.518.988, 1-metilciclopropeno ("1-MCP"), o agente de encapsulação molecular preferido é uma ciclodextrina, com alfa-ciclodextrina sendo mais preferida. A encapsulação de 1-MCP melhora a estabilidade do produto durante o transporte e armazenamento permitindo o 1-MCP ser liberado em uma forma 25 em pó e depois ativado contatando o complexo com água gasosa ou líquida para liberar o gás de 1-MCP. Desse modo, a aplicação ou liberação destes compostos ativos às plantas é realizada simplesmente adicionando água ao complexo de agente de encapsulação molecular.

30 Patente U. S. 6.313.068 revela a encapsulação de derivados de ciclopropeno de cadeia mais longa em ciclodextrina, entre outros agentes de encapsulação. Também revelada é a embalagem do complexo de 1-MCP onde o pacote preferido é feito de poli(álcool vinílico). Quando o consumidor

estiver pronto para usar o complexo, o consumidor pode dissolver o pó e o pacote em uma solução aquosa e expor a solução resultante à planta.

Patente U. S. 6.444.619 e EP1192859 indicam que as formulações de pó sofrem de várias deficiências incluindo, por exemplo, empoeiramento, dificuldade em medir quantidades pequenas (que pode requerer que o material seja pré-empacotado), e dificuldade em controlar a liberação do material encapsulado do pó, e que seria vantajoso para moderar a liberação de 1-MCP de forma que muito pouco deste fosse liberado durante os primeiros minutos após o complexo ser adicionado à água. Para superar estas deficiências e moderar a liberação de 1-MCP, a patente U. S. 6.444.619 e EP1192859 revelam que 1-MCP encapsulado pode ser aglomerado sob pressão para formar comprimidos, bolachas, péletes, briquetes, e formas similares.

Patente U. S. 6.897.185 e WO2002024171 revelam a adição de um agente efervescente com uma forma de comprimido do complexo de 1-MCP para acelerar a liberação de 1-MCP sob exposição à umidade. A ação efervescente pode facilitar a explosão do comprimido em um solvente aquoso, assim promovendo a liberação de 1-MCP. Patente U. S. 6.762.153 e EP 1304035 revelam melhora da eficiência da liberação de 1-MCP combinando o complexo de 1-MCP com um ou mais aditivos geradores de dióxido de carbono (uma combinação de ácidos e carbonatos ou bicarbonatos, tal como uma combinação de ácido cítrico, bicarbonato de sódio, e ácido benzoico).

Publicação do Pedido de Patente U. S. 2003220201 revela um método para liberar gás de ciclopropeno às plantas em um espaço fechado. O método de liberação compreende borbulhar gás através de um volume de água contendo uma suspensão de um complexo de ciclopropeno/ ciclodextrina. A ação borbulhante pode fornecer a energia para liberar o ciclopropeno de sua molécula de veículo e depois facilitar o trânsito do ciclopropeno da água na atmosfera.

Patente U. S. 6.426.319 e EP1192858 revelam incorporação de um polímero superabsorvente (SAP) ao complexo de 1-MCP/ciclodextrina. O SAP pode fornecer uma liberação lenta do ciclopropeno do agente encapsu-

lante ou pode fornecer liberação do ciclopropeno com apenas quantidades pequenas de água.

Patente U. S. 6.548.448 e EP1236397 revelam incorporação de um composto derivado de ciclopropeno com um material de embalagem.

5 Os materiais de embalagem podem incluir recipientes de papelão e de plástico, caixas de madeira, sacos de papel, revestimentos encerados, papel revestido, filmes plásticos, e adesivos. Composições de filme plástico incluem polietileno, polímeros de etil acetato de vinila, poli(álcool vinílico), e poliestireno. Os materiais de embalagem incluíram ou (a) um sachê/pacote dentro do qual o complexo de 1-MCP foi vedado a calor, ou (b) filmes expostos  
10 ao vapor de 1-MCP. Quando o 1-MCP fosse na forma de um complexo, o 1-MCP era liberado através de exposição à umidade, e quando o 1-MCP não fosse na forma de um complexo, o 1-MCP era liberado por difusão simples.

WO2004101668 revela uma composição de filme de embalagem  
15 compreendendo uma base termoplástica, um enchedor, um inibidor de resposta de etileno, e um material de transmissão de umidade. O antagonista de etileno incorporado no filme termoplástico é liberado por meio de umidade de uma planta contida no pacote. As bases termoplásticas descritas incluem poliolefinas, policarbonatos, poliamidas, copolímeros de acetato de etil vinila  
20 e de acetato de etil metila, e polissulfonas, entre outros. Carbonato de cálcio foi usado como o enchedor, e polietileno glicol foi usado como o material transmissor de umidade.

Patente U. S. 6.770.600 e EP 1340425 revelam substratos de liberação para o complexo de 1-MCP que pode ser plástico, papel, ou tecido  
25 de fibras naturais ou sintéticas. O agente de liberação pode ser um gel, tal como hidroxipropilmetilcelulose ou polivinilpirrolidina, revestido sobre papel, polipropileno, poliéster, ou não-tecidos ou filmes de polietileno. Contato de água com o gel causa a liberação de 1-MCP que penetra através do substrato poroso. O complexo de 1-MCP/ciclodextrina pode ser incorporado  
30 em géis hidrófilos aplicados como revestimentos, tais como uma fita. A fita pode ser soltada através de uma câmara de água ou exposta à umidade para liberar o 1-MCP. Os géis hidrófilos da patente U. S. 6.770.600 e EP

1340425 são aplicados como revestimentos em um substrato não-solúvel, não a filmes que dissolveriam sob exposição à água suficiente.

Outros métodos de liberação incluem sistemas de dois compartimentos onde água é fornecida em um compartimento e o complexo de 1-MCP no outro. Sob rompimento da separação entre os dois compartimentos, os conteúdos se misturam para ativar e liberar o 1-MCP.

Os pós, comprimidos, e filmes acima descritos podem apresentar problemas de manipulação, e podem tardar para dissolverem-se ou não podem de modo controlado liberar o 1-MCP. Consequentemente, há uma necessidade por modos mais convenientes, eficazes, e eficientes para liberar e entregar 1-MCP.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em um aspecto, as modalidades reveladas aqui referem-se a uma composição incluindo um complexo de agente de bloqueio de etileno formado do produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro, e pelo menos um polímero solúvel em água, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero solúvel em água são misturados entre si.

Em um aspecto, as modalidades reveladas aqui referem-se a uma composição compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e pelo menos um polímero degradável; em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero degradável são misturados entre si.

Em um aspecto, as modalidades reveladas aqui referem-se a uma dispersão compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e pelo menos um polímero selecionado do grupo que consiste em polímeros solúveis em água, polímeros intumescíveis em água, polímeros reativos em água, polímeros fotodegradáveis, materiais de alteração de fase, e polímeros UV-degradáveis.

Em um aspecto, as modalidades reveladas aqui referem-se a um

processo de formar uma estrutura incorporando um agente de bloqueio de etileno compreendendo misturar um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro com pelo menos um polímero solúvel em água ou fotodegradável termicamente processável para formar uma composição, e processar a composição para formar uma estrutura.

Em um aspecto, as modalidades reveladas aqui referem-se a um método de expor plantas a um agente de bloqueio de etileno, o método compreendendo colocar uma composição compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e um polímero degradável próximo a uma planta expondo o polímero degradável a uma condição que realizará a liberação de um agente de bloqueio de etileno do complexo de agente de bloqueio de etileno.

Outros aspectos e vantagens da invenção serão evidentes da descrição a seguir e das reivindicações em anexo.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 graficamente compara resultados experimentais para taxas de liberação para filmes compreendendo 1-MCP de acordo com as modalidades reveladas aqui para pós de 1-MCP/alfa-ciclodextrina.

A Figura 2 graficamente compara resultados experimentais para taxas de liberação para vários filmes, sachês, e substratos compreendendo ou revestidos com composições compreendendo 1-MCP de acordo com as modalidades reveladas aqui.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Em um aspecto, as modalidades reveladas aqui referem-se a composições e estruturas úteis para liberar agentes de bloqueio de etileno. Em outros aspectos, as modalidades reveladas aqui referem-se a dispersões, escumas, revestimentos, filmes, espumas, e fibras compreendendo complexos de agentes de bloqueio de etileno. Em outros aspectos, as modalidades reveladas aqui referem-se a dispersões, escumas, revestimentos, filmes, espumas, e fibras ou estruturas fibrosas compreendendo complexos de agentes de bloqueio de etileno e polímeros solúveis em água ou intumes-

cíveis em água.

Alguns dos revestimentos, estruturas, e substratos úteis nas modalidades reveladas aqui podem ser formados de dispersões, escumas, e espumas. Por exemplo, revestimentos ou espumas úteis nas modalidades  
5 podem ser formados de escumas ou dispersões escumadas. Como aqui usado, os termos "escuma" ou "escumado" refere-se a um processo onde volumes substanciais de ar, ou outro gás, são incorporados em um líquido onde, em algumas modalidades, pelo menos 80 por cento em volume da composição resultante (o material escumado) consiste no componente gasoso.  
10 Em outras modalidades, pelo menos 85 por cento em volume do material escumado consiste no componente gasoso; e pelo menos 90 por cento em volume em ainda outras modalidades. O líquido pode ser uma solução molecular, solução micelar, ou dispersão em um meio aquoso ou orgânico. Em geral o líquido escumado é criado através de métodos mecânicos tais como  
15 mistura de cisalhamento alto sob condições atmosféricas ou opcionalmente injetando gás no sistema enquanto misturando. O termo "escuma", como aqui usado, refere-se a um líquido que foi escumado, como descrito acima, antes de secar ou remover o meio líquido.

O termo "espuma", como aqui usado, refere-se a uma estrutura  
20 resiliente formada removendo uma porção do meio líquido de uma escuma, isto é, pelo menos uma porção, uma porção substancial, ou todo o meio líquido pode ser removido. Como aqui usado, secando e removendo podem ser usados alternadamente, e podem incluir remoção por corrente térmica e/ou mecânica do meio líquido. A formação de espumas a partir de escumas  
25 de acordo com as modalidades reveladas aqui pode ser descrita como segue. Uma escuma pode incluir bolsas de vapor dentro de uma dispersão onde a dispersão inclui partículas de polímero em um meio líquido. Quando o meio líquido é removido da escuma durante um processo de secagem ou remoção, as partículas de polímero podem coalescer e fundir criando um  
30 filme ou suporte interconectado ao redor das bolhas de vapor capturadas, dando estabilidade à estrutura resultante. Formação de filme pode depender de variáveis incluindo o ponto de fundição dos polímeros dentro da escuma,

a taxa de remoção (isto é, taxa de evaporação) do meio líquido, e composição geral da espuma, entre outros. Por exemplo, à medida que a água é removida de uma espuma formada de uma dispersão aquosa, os polímeros contidos na dispersão podem se fundir, formando um filme, dando estrutura e resiliência à espuma resultante. Em algumas modalidades, espumas podem ser formadas onde a quantidade de líquido residual varia de 0 a 20 por cento em peso; 0 a 10 por cento em peso em outras modalidades; e 0 a 8 por cento em ainda outras modalidades.

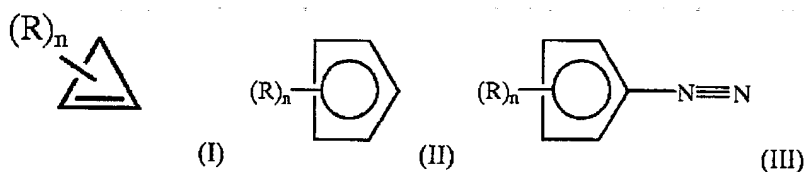
Como descrito acima, modalidades das várias estruturas e composições contendo ou incorporando aditivos de bloqueio de etileno podem incluir vários substratos, incluindo fibras, filmes, não-tecidos, tecidos, e espumas. Revestimentos ou estruturas podem ser formados de dispersões, escumas, e espumas, cada um destes pode incluir aditivos tais como agentes estabilizantes de dispersão, tensoativos espumantes, e outros aditivos. Adicionalmente, modalidades dos revestimentos e estruturas revelados aqui incluem agentes de bloqueio de etileno e complexo de agente de bloqueio de etileno. Cada um destes componentes e métodos para formar as estruturas úteis para liberar os agentes de bloqueio de etileno revelados é descrito em mais detalhe abaixo.

## AGENTES DE BLOQUEIO DE ETILENO E COMPLEXOS FORMADOS DOS MESMOS

O agente de bloqueio de etileno útil nas modalidades revelou aqui para bloquear o sítio de ligação de etileno em plantas inclui todos os compostos convencionais que inibem as respostas de etileno em plantas, tais como, mas não-limitados a, ciclopentadieno, ciclopropeno, diazociclopentadieno, 1-metilciclopropeno, 3,3-dimetilciclopropeno, metilenociclopropane, trans-cicloocteno, cis-cicloocteno, 2,5-norbornadieno, e derivados do mesmo. Agentes de bloqueio de etileno podem também incluir compostos que inibem respostas de etileno em plantas revelados nas referências a seguir, todas estas são incorporadas por referência: Patentes U. S. 3.879.188, 5.100.462, 5.518.988, e 6.017.849, 6.313.068, 6.426.319, 6.444.619, 6.548.448, 6.562.758, 6.762.153, 6.770.600, e 6.897.185. Publi-

cação de Patente do PCT WO2004101668, e Sisler et al, Plant Growth Reg. 9, 157-164, 1990. Em algumas modalidades, o agente para bloquear o sítio de ligação de etileno nas plantas é 1-metilciclopropeno.

Derivados de ciclopropeno, ciclopentadieno, e diazociclopentadieno podem ser representados pelas fórmulas a seguir (I), (II), e (III), respectivamente:



onde n é um número inteiro de 1 a 4. Grupos R adequados podem incluir hidrogênio, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquila saturada ou insaturada, hidróxi, halogênio, e C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alcóxi, amino e carbóxi. O termo "alquila" é definido aqui para referir a grupos alquila linear ou ramificada, saturada ou insaturada. Exemplos incluem, mas não são limitados a, metila, etila, propila, isopropila e butila.

Em outras modalidades, agentes de bloqueio de etileno podem incluir inibidores da biossíntese de etileno, incluindo etoxivinilglicina de amino (o ingrediente ativo de RETAIN (disponível de Valent Bio-Sciences)). Inibidores da biossíntese de etileno podem também incluir ácido alfa-amino isobutírico, (aminóxi) ácido acético, metoxivinilglicina, ácido salicílico, e ácido acetilsalicílico, entre outros.

Em outras modalidades, os agentes de bloqueio de etileno podem incluir agentes que impedem o amadurecimento das frutas e vegetais ou o escurecimento das frutas e vegetais cortados, incluindo inibidores das fosfolipases degradáveis de membrana das frutas e vegetais. Inibidores das fosfolipases degradáveis de membrana das frutas e vegetais podem incluir hexanal, luso-fosfatidiletanolamina, e seus derivados. Inibidores das fosfolipases degradáveis de membrana das frutas e vegetais podem também incluir citocinas, tais como N-(2-cloro-4-pirridinil)N-fenil ureia, um ingrediente ativo de PRESTIGE (disponível de Valent Bio-Sciences).

Os agentes de bloqueio de etileno acima descritos, incluindo os compostos que inibem a resposta de etileno em plantas, compostos que ini-

bem a biossíntese de etileno, e inibidores da fosfolipase, podem ser usados sozinhos, ou em combinações de dois ou mais, em composições e estruturas descritas aqui. Agentes adequados são revelados, por exemplo, nas Patentes U. S. 6.153.559; 6.514.914; 6.426.105; e 5.110.341, todas estas são incorporadas por referência em sua totalidade.

Muitos dos agentes de bloqueio de etileno acima descritos podem ser gasosos, incluindo 1-MCP. Complexos dos agentes de bloqueio de etileno acima descritos podem ser formados para superar os problemas de instabilidade, manipulação, e vida de prateleira, entre outros. Por exemplo, 1-MCP é um gás em temperatura ambiente e ambiente, e pode ser estabilizado através de complexação usando várias formas de química de hospedeiro-parasita, incluindo, mas não-limitadas a, agentes de encapsulação moleculares, compostos de inclusão, compostos de intercalação, clatratos, criptantes, polímeros impressos moleculares (MIPS), e pinças moleculares, entre outros. Complexos de hospedeiro-parasita formados usando estas e outras formas de química de hospedeiro-parasita serão referidas aqui como complexos de agentes de bloqueio de etileno.

Um complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser formado, em algumas modalidades, entre um agente de encapsulação molecular e os agentes de bloqueio de etileno acima descritos, muitos dos quais podem ser gasosos. Por exemplo, 1-MCP é um gás em temperatura ambiente e pressão ambiente, e pode ser estabilizado através de complexação com um veículo sólido. Sob exposição do complexo de agente de bloqueio de etileno à umidade, o veículo pode dissolver-se ou sofre uma alteração conformacional, liberando o agente de bloqueio de etileno gasoso. Métodos para formar os complexos de agentes de bloqueio de etileno úteis nas modalidades descritas aqui podem ser encontrados em várias das referências acima dadas relativo aos agentes de bloqueio de etileno.

Um agente de encapsulação molecular é um composto que pode ter uma estrutura trava e chave, similar a uma enzima, por meio do qual um substrato seletivamente ajusta-se no sítio de encapsulação. Em algumas modalidades, o agente de encapsulação molecular pode ser alfa-ciclodextrina

na. Em outras modalidades, os agentes de encapsulação moleculares tais como éteres de coroa, polioxialquilenos, proforinas, polissiloxanos, fosfaze- nos, e zeólitos podem ser também usados. Em outras modalidades, os a-  
gentes de encapsulação moleculares podem incluir beta-ciclodextrina e ga-  
5 ma-ciclodextrina. O agente complexador preferido pode variar, dependendo do tamanho do substituinte R, e alguém versado na técnica apreciará que qualquer mistura dos agentes de encapsulação pode ser usada. Em certas modalidades, um complexo formado entre 1-MCP e alfa-ciclodextrina pode ser usado.

10 Em algumas modalidades das composições e estruturas que incorporam os complexos dos agentes de bloqueio de etileno descritos aqui, o agente de bloqueio de etileno pode estar presente no complexo de agente de bloqueio de etileno em uma quantidade de 0,05 a 0,5 por cento em peso; de 0,15 a 0,4 por cento em peso em outras modalidades; e de 0,2 a 0,35 por  
15 cento em peso em ainda outras modalidades.

Em outras modalidades, complexação do agente de bloqueio de etileno pode ser realizada usando vários clatratos, compostos do tipo gaiola, complexos de hospedeiro-parasita, compostos de inclusão, compostos de intercalação, e adutos. Estes complexos podem liberar um agente de blo-  
20 queio de etileno capturado acima de uma temperatura na qual o complexo fica instável em algumas modalidades. Em outras modalidades, intercalação pode liberar um agente de bloqueio de etileno capturado sob desidratação, ou quando a intercalação cair abaixo de uma concentração dada de água.

Em outras modalidades, um complexo de agente de bloqueio de  
25 etileno pode ser formado usando polímeros impressos moleculares (MIPS) ou outros sistemas biomiméticos. MIPS pode incluir polímeros formados na presença de uma molécula que é extraída depois, desse modo deixando para trás cavidades complementares. Vários sistemas de polímero foram desenvolvidos para o uso em tecnologia de impressão molecular, incluindo  
30 sistemas baseados em poliacrilato, baseados em poliacrilamida, baseados em poliestireno, e com base em polissiloxano. Estes sistemas de MIPS com base em polímero podem incluir comonômeros funcionais incluindo ácidos

carboxílicos (tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilbenzoico), ácidos sulfônicos (tais como ácido acrilamido-metilpropanossulfônico), e bases heteroaromáticas (fracas) (tais como vinilpirridina, vinilimidazol), um derivado de ácido iminodiacético, e similares. Estes sistemas com base em polímero são comumente reticulados a um grau muito alto (70-90%) para alcançar especificidade molecular, e reticuladores podem incluir isômeros de divinilbenzeno, dimetacrilato de etileno glicol (EDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM), triacrilato de pentaeritritol (PETRA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETEA), entre outros.

10                   Em ainda outras modalidades, o agente de bloqueio de etileno pode ser encapsulado em um microbalão, microcápsula, ou microesfera. O composto formador da microencapsulação pode ser completa ou parcialmente solúvel em água, intumescível em água (incluindo expansão devido à pressão osmótica), temperatura instável, termicamente degradável, ou combinações dos mesmos, como descritos abaixo, para liberar o agente de bloqueio de etileno quando uma condição de liberação desejada for obtida ou encontrada. Em outras modalidades, a microencapsulação pode ser sensível à pressão. Por exemplo, a microencapsulação pode ser estáveis em pressões altas, e sob aplicação, tal como pulverizando um campo, a microencapsulação torna-se instável em pressões atmosféricas, liberando o agente de bloqueio de etileno. Em outras modalidades, o agente de bloqueio de etileno pode ser encapsulado em um revestimento de vidro de polimerização de fase de vapor (VPP) que se quebra sob tensão física. Em outras modalidades, o agente de bloqueio de etileno pode ser contido em fibras elásticas ou fibras elásticas de bicomponentes onde o complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser liberado ou exposto sob tensão ou esforço das fibras. Em outras modalidades, o agente de bloqueio de etileno pode ser encapsulado em microesferas ou células de espumas de célula fechada.

30                   Em várias modalidades, componentes podem ser usados para a liberação controlada ou exposição dos agentes de bloqueio de etileno ou complexos sob aquecimento, esfriamento, encharcamento ou inundação, ou condições de seca. Em outras modalidades, agentes de bloqueio de etileno

ou complexos podem ser expostos ou liberados sob captação ou detecção de depleção mineral, insetos (biossensores), vários feromônios, patógenos, trilhas de insetos (tais como o muco de uma lesma ou caracol), ou outros.

5 Em outras modalidades, agentes de bloqueio de etileno e complexos podem ser absorvidos em um material de permuta de íons ou conta, zeólitos naturais, e zeólitos artificiais. Materiais de permuta de íons podem incluir resinas tais como poliestireno reticulado, e podem incluir grupos funcionais incluindo grupos ácido sulfônico (por exemplo, sulfonato de poliestireno de sódio ou poliAMPS), grupos trimetil amônio (por exemplo, poliAP-  
10 TAC), grupos ácido carboxílico, e grupos amino (por exemplo, polietileno amina), entre outros.

Como aludido brevemente acima, pode ser desejado realizar a liberação dos agentes de bloqueio de etileno das composições e estruturas que incorporam o agente de bloqueio de etileno ou complexo de agente de  
15 bloqueio de etileno em tempos desejados ou sob certas condições, tais como seca, inundação, e similares. Pode ser também desejado controlar ou medir a liberação dos agentes de bloqueio de etileno. Para resultar nas características de liberação desejadas do agente de bloqueio de etileno, o agente de bloqueio de etileno ou o complexo de agente de bloqueio de etileno  
20 pode ser misturado com uma ou mais composições ou polímeros degradáveis ou instáveis, incluindo composições e polímeros intumescíveis em água, solúveis em água, encolhíveis em água, fotodegradáveis, UV-degradáveis, termossensíveis, ou reativos em água. Em algumas modalidades, polímeros insolúveis em água podem ser usados para controlar a liberação dos agentes  
25 de bloqueio de etileno das composições e estruturas. Em ainda outras modalidades, composições incluindo os complexos de agentes de bloqueio de etileno podem ser formadas em dispersões, escumas, espumas e outras estruturas.

#### POLÍMEROS DEGRADANTES (OU INSTÁVEIS)

30 As composições reveladas aqui podem incluir qualquer polímero solúvel em água ou intumescível em água. Polímeros solúveis em água e intumescíveis em água úteis em formar as modalidades dos filmes e compo-

sições revelados aqui podem incluir polímeros com base em celulose, tais como metilcelulose (isto é, METHOCEL), hidroxietil celulose (HEC) (isto é, CELLOSIZ), etilcelulose (isto é, ETHOCEL), HEC catiônico, e outros derivados de celulose. Polioxietileno (tal como POLYOX) pode ser também usado em algumas modalidades. Cada um dos produtos de marca registrada acima indicados está disponíveis de The Dow Chemical Company, Midland, MI.

Polímeros solúveis em água e polímeros intumescíveis em água podem também incluir hidroxipropilmetil celulose, hidroxipropil celulose, ftalato de hidroxipropilmetil celulose, succinato de acetato de hidroxipropilmetil celulose, carboximetiletil celulose, ftalato de acetato de celulose, dietil aminoacetato de polivinilacetil, copolímero de metacrilato de aminoalquila, succinato de acetato de hidroxipropilmetil celulose, copolímeros de ácido metacrílico incluindo copolímeros de ácido metacrílico - metacrilato de metila, trimelitato de acetato de celulose (CAT), ftalato de poli(acetato de vinila), goma-laca, carboximetil celulose, carboximetil celulose de cálcio, carboximetil celulose de sódio, croscarmelose sódica do tipo A (Ac-di-sol), amido, celulose cristalina, hidroxipropil amido, em parte amido pré-gelatinizado, polivinilpirrolidona, gelatina, goma arábica, etil celulose, poli(álcool vinílico), pululana, amido pré-gelatinizado, ágar, tragacanto, alginato de sódio, alginato de propilenoglicol, derivados de celulose, derivados de amido, pectinas, poliácridatos, ftalato de poli(acetato de vinila), celulose regenerada oxidada, poliácridatos, amidos modificados (incluindo polímeros solúveis em água derivados de um amido (por exemplo, amido de milho, amido de batata, amido de tapioca) tal como através de acetilação, halogenação, hidrólise (por exemplo, tal como que um ácido), ou ação enzimática, ou qualquer tipo de amido modificado solúvel em água, incluindo mas não-limitado a amido oxidado, etoxilado, catiônico, lipofílico e de pérola, pode ser usado, poli(álcool vinílico), polietileno glicóis, gomas naturais e sintéticas como goma guar, goma xantana, goma celulose, goma acácia, policarbofil, óxidos de poliolefina tais como óxido de polietileno, goma de alfarroba, bentonita, esqueroglucan, ácidos poliacrílicos tais como carbopol, policarbofil, poli(metil éter de vinila-ácido

cometacrilico), poli(2-metacrilato de hidroxietila), poli(metilmetacrilato), poli(isobutilcianoacrilato), poli(iso-hexicianoacrilato) e poli(metacrilato de dimetilaminoetila), poliésteres hidroliticamente instáveis contendo grupos derivatizáveis, alginato, carragenina, derivados de goma guar, goma caraia, dextrana, ácido hialurônico, pululana, amilose, amido de amilose alto, amido de amilose alto hidroxipropilado, dextrina, pectina, quitina, quitosana, levana, elsinana, colágeno, gelatina, zeína, glúten, proteína de soja isolada, polissacarídeos, proteína de soro isolada, e caseína. Em outras combinações das modalidades acima descritas, polímeros solúveis em água e intumescíveis em água podem ser usados.

Em outras modalidades, as composições podem incluir polímeros que são reativos ou quebram-se na presença de água. Por exemplo, as composições podem incluir poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), ou combinações dos mesmos.

Polímeros certificados de GRAS adequados para uso nas estruturas solúveis em água e intumescíveis em água incluem poli(vinilpirrolidona), metil celulose, hidróxi propil celulose, poli(óxido de etileno), poli(ácido acrílico), poliácrilatos tais como CARBOPOL 934, amido e derivados de amido, polissacarídeos, carboximetil celulose de sódio, goma xantana, goma caraia, e gelatina, entre outros.

Em outras modalidades, composições biodegradáveis (incluindo composições de umidade, UV, ou biologicamente degradáveis), fotodegradáveis ou UV-degradáveis podem ser usadas. Composições fotodegradáveis e UV-degradáveis podem incluir homopolímeros e copolímeros de vinila ou monômeros de vinilideno tais como polietileno, polipropileno, polimetilpenteno, polivinilcloreto, copolímeros de etileno-propileno, poliamidas, poliésteres, poliuretano, e interpolímeros contendo insaturação, como também misturas de tais polímeros. As composições fotodegradáveis podem degradar muito rapidamente sob exposição ao ambiente devido à presença de complexos de metal particulares, incluindo complexos de ferro, manganês, césio, níquel, cobalto, cobre, e zinco. Em algumas modalidades, agentes fotodegradáveis podem incluir ditiocarbamatos e ditiofosfatos de metal pesado. Em outras

modalidades, polímeros fotodegradáveis podem incluir polímeros de etileno-monóxido de carbono (ECO). Em algumas modalidades, as composições fotodegradáveis podem incluir polímeros tendo grupos carbonila e dióxido de titânio de anatase, tais como revelados em US 5.286.786; US 5.089.556; e  
5 US 5.250.587, que são incorporadas por este meio completamente por referência.

Em outras modalidades, composições termicamente instáveis ou termossensíveis podem ser usadas. Composições termicamente instáveis podem incluir polímeros tais como poliamidas amorfas parcialmente aromáticas, éteres de policarbonato, poliácridonitrilas, e triacetatos de celulose. Em  
10 outras modalidades, composições termossensíveis podem incluir materiais de alteração de fase tais como ceras, hidretos de sal, ácidos graxos e ésteres, e parafinas. Por exemplo, se a temperatura exceder o ponto de fundição ou ponto de decomposição de uma composição, um complexo de agente de  
15 bloqueio de etileno encapsulado pode ser exposto, tal como por zona de permeabilidade alta criada na composição ou devido à fundição da composição termossensível. Inversamente, se a temperatura cair, uma composição termossensível pode ficar sólida novamente, impedindo outra liberação do agente de bloqueio de etileno. Em várias modalidades, uma composição  
20 termicamente instável pode sofrer decomposição nas ou acima das temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ . Em várias modalidades, uma composição termossensível pode sofrer uma alteração de fase em temperatura entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $120^{\circ}\text{C}$ , em que o agente de bloqueio de etileno pode ser liberado ou exposto devido à transição de fase. A temperatura na qual a decomposição ou alteração de fase desejadas ocorrem pode depender do ambiente ao qual o material será exposto. Por exemplo, artigos para o uso em ambientes tropicais podem ter uma temperatura de decomposição ou de alteração de fase mais alta que os artigos para o uso em ambientes moderados ou árticos devido às temperaturas relativas nas quais a liberação do agente de bloqueio de etileno  
25 pode ser desejada.  
30

Em outras modalidades, qualquer polieletrólito degradável pode ser usado, incluindo, mas não-limitado a, polieletrólitos hidroliticamente de-

gradáveis, biodegradáveis, termicamente degradáveis, e fotoliticamente degradáveis. Polímeros hidroliticamente degradáveis incluem, por exemplo, certos poliésteres, polianidridos, poliorto ésteres, polifosfazenos, e polifosfoésteres. Polímeros biodegradáveis incluem, por exemplo, certos poli-  
5 hidroxiácidos, polipropilfumeratos, policaprolactonas, poliamidas, poli(amino ácidos), poliacetais, poliéteres, policianoacrilatos biodegradáveis, poliuretanos e polissacarídeos biodegradáveis. Por exemplo, polímeros biodegradáveis específicos que podem ser usados incluem, mas não são limitados a, polilisina, poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(caprolactona) (PCL), poli(lactídeo-co-glicolídeo) (PLG), poli(lactídeo-co-caprolactona) (PLC), e poli(glicolídeo-co-caprolactona) (PGC). Aqueles versados na técnica reconhecerão que esta é uma lista exemplar, não inclusiva, de polí-  
10 meros biodegradáveis. As propriedades destes e outros polímeros e métodos para prepará-los são também descritas na técnica. Vide, por exemplo, patentes U. S. 6.123.727; 5.804.178; 5.770.417; 5.736.372; 5.716.404 para Vacanti; patentes U. S. 6.095.148; 5.837.752 para Shastri; patente U. S. 5.902.599 para Anseth; patentes U. S. 5.696.175; 5.514.378; 5.512.600 para Mikos; patente U. S. 5.399.665 para Barrera; patente U. S. 5.019.379 para Domb; patente U. S. 5.010.167 para Ron; patentes U. S. 4.806.621;  
20 4.638.045 para Kohn; e patente U. S. 4.946.929 para d'Amore; vide também Wang et al., J. Am. Chem. Soc. 123:9480, 2001; Lim et al, J. Am. Chem. Soc. 123:2460, 2001; Langer, Acc. Chem. Res. 33:94, 2000; Langer, J. Control Release 62:7, 1999; e Uhrich et al, Chem. Rev. 99:3181, 1999. Claro que, copolímeros, misturas, e adutos destes polímeros podem ser também  
25 usados.

Em outras modalidades, as biorresinas como também polímeros biodegradáveis com base em celulose e polpa de madeira podem ser usados. Tais resinas estão disponíveis, por exemplo, Innovia Film, tal como a família de polímeros NATUREFLEX, e de Cereplast, incluindo bio-resinas  
30 com base em amido de resina ou ácido poliláctico.

Em algumas modalidades, a razão de polímero degradável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode variar de 20:1 a 1:10 em

peso. Em outras modalidades, a razão de polímero degradável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 9:1 a 1:1 em peso; e de 3:1 a 1:1 em peso em outras modalidades. Em outras modalidades, a razão de polímero degradável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 1:1 a 1:9; e de 1:1 a 1:3 em ainda outras modalidades.

Em algumas modalidades, a razão de polímero solúvel em água para complexo de agente de bloqueio de etileno pode variar de 20:1 a 1:10 em peso. Em outras modalidades, a razão de polímero solúvel em água para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 9:1 a 1:1 em peso; e de 3:1 a 1:1 em peso em outras modalidades. Em outras modalidades, a razão de polímero solúvel em água para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 1:1 a 1:9; e de 1:1 a 1:3 em ainda outras modalidades.

Em algumas modalidades, a razão de polímero intumescível em água para complexo de agente de bloqueio de etileno pode variar de 20:1 a 1:10 em peso. Em outras modalidades, a razão de polímero intumescível em água para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 9:1 a 1:1 em peso; e de 3:1 a 1:1 em peso em outras modalidades. Em outras modalidades, a razão de polímero intumescível em água para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 1:1 a 1:9; e de 1:1 a 1:3 em ainda outras modalidades.

Em algumas modalidades, a razão de polímero fotodegradável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode variar de 20:1 a 1:10 em peso. Em outras modalidades, a razão de polímero fotodegradável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 9:1 a 1:1 em peso; e de 3:1 a 1:1 em peso em outras modalidades. Em outras modalidades, a razão de polímero fotodegradável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 1:1 a 1:9; e de 1:1 a 1:3 em ainda outras modalidades.

Em algumas modalidades, a razão de polímero termicamente instável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode variar de 20:1 a 1:10 em peso. Em outras modalidades, a razão de polímero termicamente instável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 9:1 a 1:1 em peso; e de 3:1 a 1:1 em peso em outras modalidades. Em outras

modalidades, a razão de polímero termicamente instável para complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser de 1:1 a 1:9; e de 1:1 a 1:3 em ainda outras modalidades.

### POLÍMEROS INSOLÚVEIS EM ÁGUA

5                   Composições e filmes revelados aqui podem incluir polímeros insolúveis em água. Polímeros insolúveis em água úteis, em algumas modalidades podem incluir homopolímeros, copolímeros, interpolímeros e interpolímeros de multibloco de monômeros de olefina tais como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 10 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, e 1-dodeceno, como tipicamente representados por polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1-buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-1-buteno, e copolímero de propileno-1-buteno. Em outras modalidades, polímeros insolúveis em água podem incluir copolímeros 15 (incluindo elastômeros) de um alfa-olefina com um dieno conjugado ou não-conjugado, como tipicamente representado por copolímero de etileno-butadieno e copolímero de etileno-etilideno norborneno; e poliolefinas (incluindo elastômeros) tais como copolímeros de duas ou mais alfa-olefinas com um dieno conjugado ou não-conjugado, como tipicamente representado por 20 copolímero de etileno-propileno-butadieno, copolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno, copolímero de etileno-propileno-1,5-hexadieno, e copolímero de etileno-propileno-etilideno norborneno; copolímeros de etileno-composto de vinila tais como copolímero de etileno-acetato de vinila, copolímero de etileno-álcool vinílico, copolímero de etileno-cloreto de vinila, copolímeros de etileno-ácido acrílico ou etileno-ácido (met)acrílico, e copolímero 25 de etileno-(met)acrilato; copolímeros estirênicos (incluindo elastômeros) tais como poliestireno, ABS, copolímero de acrilonitrila-estireno, copolímero de  $\alpha$ -metilestireno-estireno, estireno álcool vinílico, acrilatos de estireno tais como metilacrilato de estireno, acrilato de butila de estireno, metacrilato de 30 butila de estireno, e butadienos de estireno e polímeros de estireno reticulado; e copolímeros de bloco de estireno (incluindo elastômeros) tais como copolímero de estireno-butadieno e hidratos do mesmo, e copolímero de

tribloco de estireno-isopreno-estireno; compostos de polivinila tais como cloreto de polivinila, cloreto de polivinilideno, copolímero de cloreto de vinila-cloreto de vinilideno, acrilato de polimetila, e metacrilato de polimetila; poliamidas tais como náilon 6, náilon 6,6, e náilon 12; poliésteres termoplásticos tais como tereftalato de polietileno e tereftalato de polibutileno; policarbonato, óxido de polifenileno, e outros; e resinas vítreas baseadas em hidrocarboneto, incluindo polímeros de polidiciclopentadieno e polímeros relacionados (copolímeros, terpolímeros); monoolefinas saturadas tais como acetato de vinila, propionato de vinila e butirato de vinila e outros; ésteres de vinila tais como ésteres de ácidos monocarboxílicos, incluindo acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de dodecila, acrilato de n-octila, acrilato de fenila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, e metacrilato de butila e outros; poliuretanos; acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, e misturas dos mesmos; resinas produzidas por metátese de abertura de anel e polimerização de metátese cruzada e outros. Estas resinas podem ser usadas sozinhas ou em combinações de duas ou mais.

Composições contendo agentes de bloqueio de etileno e os polímeros degradáveis e insolúveis em água acima descritos podem ser também incorporados em uma estrutura, tal como substratos não-tecidos, tecidos, revestidos, substratos impregnados, e outros. Em algumas modalidades, as composições e os substratos podem incluir os polímeros acima descritos. Em outras modalidades, estruturas de materiais naturais ou sintéticos podem ser formadas, incluindo poliolefinas, tais como, polietileno, polipropileno, polibutileno, e outros; poliésteres, tais como tereftalato de polietileno, poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido  $\beta$ -málico) (PMLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli(p-dioxanona) (PDS), poli(3-hidroxi-butilato) (PHB), e outros; poliamidas, tais como náilons (náilon-6, náilon-6,6, náilon-6,12, e similares); poliaramidas, tais como KEVLAR®, NOMEX®, e outros, TEFLON®, e náilons de poliéster (EP); ésteres celulósicos; éteres celulósicos; nitratos celulósicos; acetatos celulósicos; butiratos de acetato celulósico; celulose de etila; celuloses regeneradas, tais como viscose, raiom, e outros; algodão; linho; seda; cânhamo; e misturas dos mesmos. Em

outras modalidades, substratos podem incluir polímeros tais como etilenoacetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado de impacto, ABS, copolímeros de bloco de estireno/butadieno e hidrogenados derivados dos mesmos (SBS e SEBS), e poliuretanos termoplásticos. Poliolefinas adequadas podem incluir polietileno de densidade linear ou baixa, polipropileno (incluindo versões atáticas, isotáticas, sindiotáticas e de impacto modificadas dos mesmos) e poli (4-metil-1-penteno). Polímeros estirênicos adequados podem incluir poliestireno, poliestireno de borracha modificada (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila, SAN modificados de borracha (ABS ou AES) e copolímeros de estireno anidrido maleico. Em outras modalidades, os substratos podem incluir madeira, metal, argila, plásticos, e outros materiais comumente usados para plantação, envasamento, remessa, colheita, engradamento, e plantas de suporte, frutas, vegetais, e outros.

Modalidades reveladas aqui podem também incluir uma fibra polimérica que pode incluir pelo menos um interpolímero de olefina de multiblocos. Interpolímeros de olefina de multiblocos adequados podem incluir aqueles descritos no Pedido de Patente Provisório U. S. 60/818.911, por exemplo. O termo "copolímero de multiblocos" ou "interpolímero de multiblocos" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (referidos como "blocos") preferivelmente unidos de uma maneira linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade-a-extremidade com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de maneira pendente ou enxertada. Em certas modalidades, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporados neles, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho de cristalita atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de tacticidade (isotático ou sindiotático), regio-regularidade ou regio-irregularidade, a quantidade de ramificação, incluindo ramificação de cadeia longa ou hiperramificação, a homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física.

Como outra resina adequada, os produtos de esterificação de

um ácido di ou policarboxílico e um diol compreendendo um difenol podem ser usados. Estas resinas são ilustradas na patente U. S. 3.590.000 que é incorporada aqui por referência. Outros exemplos específicos de resinas incluem copolímeros de estireno/metacrilato, e copolímeros de estireno/butadieno; estireno butadienos de suspensão polimerizada; resinas de poliéster obtidas da reação de bisfenol A e óxido de propileno seguido pela reação do produto resultante com ácido fumárico; e resinas de poliéster ramificadas resultantes da reação de dimetiltereftalato, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol, e pentaeritritol, acrilatos de estireno, e misturas dos mesmos.

10 Outras modalidades, específicas da revelação presente, podem empregar polímeros com base em etileno, polímeros com base em propileno, copolímeros de propileno-etileno, e copolímeros estirênicos como um componente de uma composição. Outras modalidades da revelação presente podem usar resinas de poliéster, incluindo aquelas contendo dióis alifáticos tais como UNOXOL 3,4-diol, disponível de The Dow Chemical Company  
15 (Midland, MI).

Em modalidades específicas, poliolefinas tais como polipropileno, polietileno, copolímeros dos mesmos, e misturas dos mesmos, como também terpolímeros de etileno-propileno-dieno, podem ser usadas. Em algumas modalidades, polímeros olefínicos preferidos incluem polímeros homogêneos, como descritos na patente U. S. 3.645.992 publicada por Elston; polietileno de densidade alta (HDPE), como descrito na patente U. S. 4.076.698 publicada por Anderson; polietileno de densidade linear baixa heterogeneamente ramificado (LLDPE); polietileno de densidade linear ultra  
25 baixa heterogeneamente ramificado (ULDPE); copolímeros de etileno/alfa-olefina homogeneamente ramificados, lineares; polímeros de etileno/alfa-olefina homogeneamente ramificados, substancialmente lineares, que podem ser preparados por exemplo, pelos processos revelados nas patentes U. S. 5.272.236 e 5.278.272, as revelações destas são incorporadas aqui  
30 por referência; e pressão alta, polímeros e copolímeros de etileno polimerizados de radicais livres tais como polietileno de densidade baixa (LDPE) ou polímeros de etileno acetato de vinila (EVA).

Composições de polímero, e misturas dos mesmos, descritas nas patentes U. S. 6.566.446, 6.545.088, 6.538.070, 6.448.341, 6.316.549, 6.111.023, 5.869.575, 5.844.045, ou 5.677.383, cada uma desta é incorporada aqui por referência em sua totalidade, podem ser também adequadas em algumas modalidades. Em algumas modalidades, as misturas podem incluir dois polímeros de Ziegler-Natta diferentes. Em outras modalidades, as misturas podem incluir misturas de um polímero de Ziegler-Natta e um polímero de metaloceno. Em ainda outras modalidades, o polímero aqui usado pode ser uma mistura de dois polímeros de metaloceno diferentes. Em outras modalidades, polímeros de catalisador de sítio simples podem ser usados.

Em algumas modalidades, o polímero é um copolímero ou interpolímero com base em propileno. Em algumas modalidades particulares, o copolímero ou interpolímero de propileno/etileno é caracterizado como tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas. O termo "sequências de propileno substancialmente isotáticas" e termos similares significa que as sequências têm uma tríade isotática (mm) medida através de  $^{13}\text{C}$  RMN de maior que cerca de 0,85 em uma modalidade; maior que cerca de 0,90 em outra modalidade; maior que cerca de 0,92 em outra modalidade; e maior que cerca de 0,93 em ainda outra modalidade. Tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e descritas, por exemplo, na Pat. U. S. 5.504.172 e WO 00/01745, que referem-se à sequência isotática em termos de uma unidade de tríade no copolímero de cadeia molecular determinado através de espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN.

Alguns dos polímeros de poliolefina acima descritos podem ser fornecidos sob vários nomes comerciais, incluindo VISTAMAXX, VISTALON, e EXXELOR, disponíveis de ExxonMobil Corp., e VERSIFICA, INFUSE, AFFINITY, ENGAGE, ATTANE, PRIMACOR, ELITE, DOWLEX, INSPIRE, disponíveis de The Dow Chemical Co., Midland, MI.

Em algumas modalidades, a razão de polímero solúvel em água para polímero insolúvel em água pode variar de 100:1 a 1:100 em peso. Em outras modalidades, a razão de polímero solúvel em água para polímero in-

solúvel em água pode variar de 90:1 a 1:90 em peso; de 50:1 a 1:50 em peso em outras modalidades; e de 10:1 a 1:10 em ainda outras modalidades.

### POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

Os polímeros, copolímeros, interpolímeros, e interpolímeros de multiblocos solúveis em água, intumescíveis em água, e insolúveis em água descritos acima podem ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional na estrutura do polímero. Grupos funcionais exemplares podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos etilicamente insaturados mono e difuncionais, anidridos de ácido carboxílico etilicamente insaturado mono e difuncionais, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um polímero, ou podem ser copolimerizados com comonômeros adicionais para formar um interpolímero incluindo o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais são descritos, por exemplo, nas patentes U. S. 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, as revelações destas são incorporadas aqui por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é anidrido maleico.

A quantidade do grupo funcional presente no polímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar presente em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 por cento em peso em algumas modalidades; pelo menos cerca de 5 por cento em peso em outras modalidades; e pelo menos cerca de 7 por cento em peso em ainda outras modalidades. O grupo funcional pode estar presente em uma quantidade menos que cerca de 40 por cento em peso em algumas modalidades; menos que cerca de 30 por cento em peso em outras modalidades; e menos que cerca de 25 por cento em peso em ainda outras modalidades.

### ADITIVOS:

As dispersões, espumas, filmes, e composições reveladas aqui podem incluir agentes formadores de filme, agentes plasticizantes, tensoativos (isto é, agentes estabilizantes de dispersão, agentes emulsificantes, tensoativos escumantes), agentes espessantes, agentes de ligação, ingredientes efervescentes e aditivos formadores de CO<sub>2</sub>, agentes formadores de gel,

agentes transmissores de água, polímeros superabsorventes, materiais hidróscópicos, e outros aditivos. Em outras modalidades, as composições reveladas aqui podem incluir outras químicas e compostos habitualmente aplicados às plantas, incluindo inseticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, fatores de crescimento, e outros.

Ingrediente efervescente podem ser incorporados nas modalidades das composições e filmes reveladas aqui para controlar a liberação do agente para bloquear o sítio de ligação de etileno da composição em contato com água. Qualquer mistura de reação que pode gerar um efeito efervescente pode ser usada, incluindo uma mistura de um composto alcalino e um composto ácido que podem ser na forma sólida em temperatura ambiente. Compostos ácidos podem incluir ácido tartárico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido salicílico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido málico, ácido glicólico, ácido omítúrico, e ácido glucônico. Compostos alcalinos podem incluir  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaKCO}_3$ , carbonato de glicina de sódio, e as misturas dos mesmos. Sob contato das composições ou filmes revelados aqui com água, o composto alcalino pode reagir com o composto ácido para gerar gás de dióxido de carbono.

Algumas modalidades das composições e filmes reveladas aqui podem também incluir plasticizantes. Plasticizantes certificados de GRAS adequados podem incluir, por exemplo, glicerina, sorbitol, quaisquer dos glicóis, polissorbato 80, titrato de metila, titrato de trietila de acetila, e citrato de tributílica. Em outras modalidades, plasticizantes podem incluir triacetina, monoacetina, e diacetina.

Agentes espessantes podem ser usados quando desejado controlar a viscosidade das composições e dispersões reveladas aqui. Agentes espessantes podem incluir produtos naturais tais como gomas xantana, ou agentes químicos tais como polímeros de poliácridamida e géis. Em outras modalidades, os agentes espessantes podem incluir metilcelulose, carboxil metilcelulose, e outros. Espessantes adequados podem também incluir ALCOGUM® VEP-II (uma designação comercial de Alco Chemical Corporation) e PARAGUM® 241 (uma designação comercial de Para-Chem Southern,

Inc.). Outros espessantes adequados podem incluir derivados de celulose tais como produtos de METHOCEL® (uma designação comercial de The Dow Chemical Company). Agentes espessantes podem também incluir produtos naturais tais como gomas xantana, ou agentes químicos tais como polímeros de poli(acrilamida) e géis. Espessantes podem ser usados em qualquer quantidade necessária para preparar uma dispersão de viscosidade desejada.

Em certas aplicações, pode ser desejável para aumentar a umectabilidade das composições adicionando tensoativos. Exemplos de tensoativos não-iônicos comestíveis que podem ser usados incluem ésteres de ácido graxo de sorbitan de polioxietileno, éteres de alquila de polioxietileno, e derivados de óleo de rícino de polioxietileno. Um exemplo de um tensoativo comercialmente disponível adequado que pode ser usado é polissorbato 80, que é uma mistura de ésteres de oleato de sorbitol e anidridos de sorbitol, consistindo predominantemente no monoéster, condensado com cerca de 20 moles de óxido de etileno. Um agente umectante de enchedor pode ser também usado em algumas modalidades. Agentes umectantes de enchedor úteis incluem sais de fosfato tais como hexametáfosfato de sódio.

Tensoativos usados podem incluir uma ou mais tensoativos não-iônicos. Em algumas modalidades, tensoativos podem incluir misturas de um éster de ácido graxo de sorbitan de polioxietileno, um éter de alquila de polioxietileno, ou um derivado de óleo de rícino de polioxietileno com um ou mais polialcoóis. Polialcoóis podem incluir propileno glicol, polietileno glicol, ou outros polialcoóis comumente usados em alimento, serviço alimentício, cosmético, ou produtos farmacêuticos. Em outras modalidades, a mistura pode incluir um éster de ácido graxo de sorbitano de polioxietileno e glicerol. Outra combinação de tensoativos pode incluir um primeiro componente tal como um éster de ácido graxo de sorbitano de polioxietileno ou um copolímero de bloco de alfa-hidro-omega-hidroxi-poli(oxietileno)-poli(oxipropileno)-poli(oxietileno), e um segundo componente tal como um éter de alquila de polioxietileno ou um derivado de óleo de rícino de polioxietileno. Em outras modalidades, tensoativos podem incluir mono e diglicerídeos de ácidos gra-

xos e ésteres de sorbitol de polioxietileno, tais como, Atmos 300 e Polissor-  
bato 80. Outros tensoativos adequados podem incluir ácido plurônico, lauril  
sulfato de sódio, e outros.

5 Embora amidos possam prover um filme com um nível de tortuo-  
sidade inicial, a tortuosidade de um filme pode ser também aumentada e  
ajustado para um nível desejado adicionando um componente solúvel em  
água tal como sorbitol, um formador de gel tal como dióxido de silício, ou  
líquidos que são miscíveis com água, tais como propileno glicol, glicerina,  
oleato de sorbitano de polietileno glicol, ou outros.

10 Agentes estabilizantes úteis em algumas modalidades podem  
incluir goma xantana, goma de alfarroba e carragenina. Outros agentes es-  
tabilizantes adequados podem incluir goma guar e outros.

15 Agentes emulsificantes úteis em algumas modalidades podem  
incluir estearato de trietanolamina, compostos de amônio quaternário, acá-  
cia, gelatina, lecitina, bentonita, veegum, e outros. Agentes de ligação úteis  
em algumas modalidades podem incluir amidos.

20 Em outras modalidades, agentes de coloração ou aditivos de  
alteração de cor podem ser usados. Por exemplo, corantes e aditivos de al-  
teração de cor podem ser usados de modo que as composições e estruturas  
podem ser identificadas *in situ* (no solo, na embalagem, etc.). Em outras  
modalidades, uma alteração de cor pode indicar que o agente de bloqueio  
de etileno foi liberado das composições ou estrutura.

### DISPERSÕES

25 Dispersões formadas de acordo com as modalidades reveladas  
aqui podem incluir um meio líquido, um polímero (solúvel em água, intumes-  
cível em água, e insolúvel em água, sozinho ou em combinação), um com-  
plexo de agente de bloqueio de etileno, um agente estabilizante de disper-  
são, e opcionalmente tensoativos escumantes, aditivos, e enchedores.

30 Dispersões das resinas poliméricas acima descritas e complexos  
de agente de bloqueio de etileno podem usar um agente estabilizante para  
promover a formação de uma dispersão ou emulsão estável. Em algumas  
modalidades, o agente estabilizante de dispersão pode ser um tensoativo,

um polímero, ou misturas dos mesmos. Em outras modalidades, a resina pode ser um autoestabilizante, de modo que um agente estabilizante exógeno adicional pode não ser necessário. Por exemplo, um sistema de autoestabilização pode incluir um poliéster parcialmente hidrolisado onde combinando poliéster com uma base aquosa, uma resina de poliéster e uma estabilizante semelhante a tensoativo, a molécula poderia ser produzida. Em particular, o agente estabilizante pode ser usado como um dispersante, um tensoativo para escumar a dispersão, ou pode servir para ambos os propósitos. Além disso, um ou mais agentes estabilizantes podem ser usados em combinação.

Em certas modalidades, o agente estabilizante de dispersão pode ser um polímero polar, tendo um grupo polar como um comonômero ou monômero enxertado. Em modalidades preferidas, o agente estabilizante pode incluir uma ou mais poliolefinas polares, tendo um grupo polar como um comonômero ou monômero enxertado. Polímeros típicos incluem etileno-ácido acrílico (EAA) e copolímeros de etileno-ácido metacrílico, tais como aqueles disponíveis sob as marcas registradas PRIMACOR® (marca registrada de The Dow Chemical Company), NUCREL® (marca registrada de E.I. DuPont de Nemours), e ESCOR® (marca registrada de ExxonMobil) e descritos nas patentes U. S. 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437, cada uma desta é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Outros polímeros adequados incluem copolímero etileno-acrilato de etila (EEA), etileno-metacrilato de metila (EMMA), e etileno-acrilato de butila (EBA). Outro copolímero de etileno-ácido carboxílico pode ser também usado. Aqueles versados na técnica reconhecerão que vários outros polímeros úteis podem ser também usados.

Se o grupo polar do polímero for ácido ou básico em natureza, a polímero estabilizante de dispersão pode ser parcial ou completamente neutralizado com um agente neutralizante para formar o sal correspondente. Os sais podem ser sais de metal alcalino ou de amônio do ácido graxo, preparados por neutralização do ácido com a base correspondente, por exemplo, NaOH, KOH, e NH<sub>4</sub>OH. Estes sais podem ser formados *in situ* na etapa

de dispersão, como descrito completamente abaixo. Em certas modalidades, a neutralização do agente estabilizante de dispersão, tal como um ácido graxo de cadeia longa ou EAA, pode ser de 25 a 200% em uma base molar; de 50 a 110% em uma base molar em outras modalidades. Por exemplo, para  
5 EAA, o agente neutralizante é uma base, tal como hidróxido de amônio ou hidróxido de potássio, por exemplo. Outros agentes neutralizantes podem incluir hidróxido de lítio ou hidróxido de sódio, por exemplo. Aqueles versados na técnica apreciarão que a seleção de um agente neutralizante apropriado depende da composição específica formulada, e que uma tal escolha  
10 está dentro do conhecimento daqueles versados na técnica.

Outros agentes estabilizantes de dispersão que podem ser usados incluem ácidos graxos de cadeia longa ou sais de ácido graxo tendo de 12 a 60 átomos de carbono. Em outras modalidades, o ácido graxo de cadeia longo ou sal de ácido graxo pode ter de 12 a 40 átomos de carbono.

15 Agentes estabilizantes de dispersão adicionais incluem tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não-iônicos. Exemplos de tensoativos aniônicos incluem sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias. Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem copolímeros de bloco contendo óxido de  
20 etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, e tensoativos de silicone. Tensoativos úteis como um agente estabilizante de dispersão podem ser tensoativos externos ou tensoativos internos. Tensoativos externos são tensoativos que não são reagidos quimicamente no polímero durante a preparação da dispersão. Exemplos de tensoativos externos úteis aqui incluem sais de ácido  
25 dodecil benzeno sulfônico e sal de ácido lauril sulfônico. Tensoativos internos são tensoativos que são reagidos quimicamente no polímero durante a preparação da dispersão. Um exemplo de um tensoativo interno útil aqui inclui ácido 2,2-dimetil propiônico e seus sais ou polióis sulfonados neutralizados com cloreto de amônio.

30 Em modalidades particulares, o agente estabilizante de dispersão pode ser usado em uma quantidade que varia de maior que zero a cerca de 60% em peso com base na quantidade total do complexo de agente de

bloqueio de etileno e polímeros (solúveis em água, intumescíveis em água, e insolúveis em água) usados. Com respeito aos polímeros e ao agente estabilizante de dispersão, em algumas modalidades, os polímeros podem compreender de 30% a 99% (em peso) da quantidade total de polímero, complexo de agente de bloqueio de etileno, e agente estabilizante de dispersão na composição. Em outras modalidades, o polímero pode compreender entre cerca de 50% e cerca de 80% (em peso) da quantidade total de polímero, complexo de agente de bloqueio de etileno, e agente estabilizante de dispersão na composição. Em ainda outras modalidades, as resinas termoplásticas podem compreender cerca de 70% (em peso) da quantidade total de polímero, complexo de agente de bloqueio de etileno, e agente estabilizante de dispersão na composição. Por exemplo, ácidos graxos de cadeia longa ou sais dos mesmos podem ser usados de 0,5 a 10% em peso com base na quantidade de polímero e complexo de agente de bloqueio de etileno. Em outras modalidades, copolímeros de etileno-ácido acrílico ou etileno-ácido metacrílico podem ser usados em uma quantidade de 0,5 a 60% em peso com base na quantidade do polímero e complexo de agente de bloqueio de etileno. Em ainda outras modalidades, sais de ácido sulfônico podem ser usados em uma quantidade de 0,5 a 10% em peso com base na quantidade de polímero e complexo de agente de bloqueio de etileno.

Como debatido acima, mais de um agente estabilizante de dispersão pode ser usado, e combinações podem ser usadas como um agente estabilizante de dispersão e como um tensoativo escumante, por exemplo. Alguém versado na técnica reconhecerá que os dispersantes usados para criar uma dispersão relativamente estável podem variar, dependendo da natureza dos polímeros (solúveis em água, intumescíveis em água, e insolúveis em água) empregados.

O polímero, o complexo de agente de bloqueio de etileno, e o agente estabilizante de dispersão podem ser dispersados em um meio líquido. O meio líquido pode incluir meios polares, tais como água, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos clorados, e outros. O meio líquido pode também incluir meios não-polares, tais como hidrocarbonetos lineares, ramifica-

dos, ou cíclicos, por exemplo, incluindo hexano, heptano, pentano, benzeno, tolueno, e outros.

Em algumas modalidades, base suficiente é adicionada para neutralizar a dispersão resultante para alcançar uma faixa de pH de cerca de 5 6 a cerca de 14. Em modalidades particulares, base suficiente é adicionada para manter um pH entre cerca de 9 a cerca de 12. O conteúdo do meio líquido da dispersão pode ser controlado de forma que o conteúdo combinado do polímero (solúvel em água, intumescível em água, e insolúvel em água), complexo de agente de bloqueio de etileno, e o agente estabilizante de dispersão (combinado referido como "conteúdo de sólidos") fique entre cerca 10 de 1% a cerca de 74% em volume. Em outra modalidade, o conteúdo de sólidos varia entre cerca de 25% a cerca de 74% em volume. Em ainda outra modalidade, o conteúdo de sólidos varia entre cerca de 30% a cerca de 50% em peso. Em ainda outra modalidade, o conteúdo de sólidos varia entre cerca 15 de 40% a cerca de 55% em peso.

Dispersões formadas de acordo com algumas modalidades podem ser caracterizadas tendo um tamanho de partícula médio de entre cerca de 0,3 a cerca de 5,0 microns. Dispersões podem ter um tamanho de partícula médio de cerca de 0,8 a cerca de 1,2 micron em outras modalidades. 20 "Tamanho de partícula médio" como aqui usado refere-se ao tamanho de partícula médio de volume. Para medir o tamanho de partícula, técnicas de difração a laser podem ser empregadas, por exemplo. Um tamanho de partícula nesta descrição refere-se ao diâmetro do polímero na dispersão. Para partículas de polímero que não são esféricas, o diâmetro da partícula é a 25 média dos eixos geométricos longos e curtos da partícula. Os tamanhos de partícula podem ser medidos em um analisador do tamanho de partícula de difração a laser Beckman-Coulter LS230 ou outro dispositivo adequado.

Em uma modalidade específica, um polímero (solúvel em água, intumescível em água, e insolúvel em água), um complexo de agente de bloqueio de etileno, e um agente estabilizante de dispersão são misturados 30 fundindo em uma extrusora com o meio líquido e, se necessário, um agente neutralizante, tal como amônia, hidróxido de potássio, ou uma combinação

dos dois, para formar um composto de dispersão. Aqueles versados na técnica reconhecerão que vários outros agentes neutralizantes podem ser usados. Em algumas modalidades, um ou mais enchedores podem ser adicionados após misturar os componentes.

5           Qualquer meio de amassadura por fundição conhecido na técnica pode ser usado. Em algumas modalidades, amassador, um misturador de BANBURY®, extrusora de parafuso simples, ou uma extrusora de multiparafusos podem ser usados. Um processo para produzir as dispersões de acordo com a revelação presente não é particularmente limitado. Um processo  
10 preferido, por exemplo, é um processo compreendendo mistura por fundição dos componentes supracitados na patente U. S. No. 5.756.659 e Publicação de patente U. S. No. 20010011118.

Um aparelho de extrusão que pode ser usado nas modalidades da revelação pode ser descrito como segue. Uma extrusora, em certas mo-  
15 dalidades, uma extrusora de parafuso duplo, pode ser acoplada a um regulador de pressão traseiro, bomba de fundição, ou bomba de engrenagem. Quantidades desejadas de polímero e complexo de bloqueio de etileno podem ser fornecidas à extrusora de um depósito-alimentador de sólidos. Quantidades desejadas de base e meio líquido inicial podem ser fornecidas  
20 à extrusora de um reservatório de base e um reservatório de meio líquido inicial, respectivamente. Qualquer bomba adequada pode ser usada, mas em algumas modalidades, uma bomba que fornece um fluxo de cerca de 150 cc/min a uma pressão de 24 Mpa (240 bar) pode ser usada para fornecer a base e o meio líquido inicial à extrusora. Em outras modalidades, uma  
25 bomba de injeção de líquido pode fornecer um fluxo de 300 cc/min a 20 Mpa (200 bar) ou 600 cc/min a 13,3 Mpa (133 bar). Em algumas modalidades, a base e meio líquido inicial são pré-aquecidos em um pré-aquecedor. Os componentes são misturados fundindo na extrusora para formar a dispersão.

Na produção da dispersão, os tensoativos estabilizante de dispersão são em geral adicionados à dispersão junto com outros aditivos desejados quando a viscosidade for baixa e boa mistura pode ser obtida. Os  
30 agentes estabilizantes de dispersão devem ser depois adicionados seguido

por qualquer enchedor inorgânico, lentamente o bastante para assegurar dispersão boa e evitar deposição/aglutinação do enchedor. Por fim um espessante pode ser adicionado para obter a viscosidade desejada.

### ESCUMAS

5                   As dispersões acima descritas podem ser escumadas em algumas modalidades. Para preparar as escumas das dispersões acima descritas, um agente escumante gasoso é em geral usado. Exemplos de agentes escumantes adequados incluem: gases e/ou misturas de gases tais como, por exemplo, ar, dióxido de carbono, nitrogênio, argônio, hélio. Em algumas  
10 modalidades, um agente de bloqueio de etileno, tal como 1-MCP, pode ser usado como um gás para escumar. Agentes escumantes são tipicamente introduzidos mediante a introdução de um gás na ou acima da pressão atmosférica em uma dispersão para formar uma espuma homogênea por forças de cisalhamento mecânicas durante um tempo de permanência prede-  
15 terminado. Na preparação das escumas, prefere-se misturar todos os componentes da dispersão e depois misturar o gás na mistura.

                  A quantidade de ar ou outro gás (onde um gás além ou diferente de ar for desejável) que pode ser incorporado na espuma pode compreender pelo menos 80% em volume em uma modalidade, pelo menos 85% em vo-  
20 lume em outra modalidade, e pelo menos 90% em volume da espuma resultante em ainda outra modalidade. Inicialmente, todos os componentes a serem usados para fazer a espuma podem ser misturados juntos com agitação moderada para evitar captura de ar.

                  Uma vez todos os ingredientes estão bem misturados, a mistura  
25 pode ser exposta à mistura mecânica de cisalhamento alto. Durante esta etapa, a viscosidade de volume da mistura pode aumentar visto que mais ar é capturado dentro da fase aquosa contínua até que uma espuma não-fluível, dura é formada. O tempo de mistura necessário para obter escumas de uma densidade desejada pode variar com a quantidade e tipo de tensoativo estabilizante de espuma e a quantidade de cisalhamento mecânico.  
30 Qualquer dispositivo de mistura mecânico capaz de chicotear ar em uma dispersão aquosa engrossada, tal como um misturador de cozinha/ mistura-

dor de mão, misturador de Hobart equipado com um chicote de fio, ou, em uma escala maior, um COWIE & RIDING® Twin Foamer (Cowie Riding Ltd.), ou equipamento tal como um OAKES® ou escumador FIRESTONE®, podem ser usados. Os espumadores comerciais podem também permitir injetar ar em sua cabeça de mistura de cisalhamento alto para obter espuma de densidade muito baixa (menos que 50 g/l). Em escumadores comerciais, ar pode ser adicionado diretamente na cabeça de mistura para ajudar no desenvolvimento de espuma de baixa densidade. A velocidade do dispositivo escumante pode ser aumentada ou diminuída para atingir uma densidade de espuma desejada.

Escumas que compreendem os polímeros acima descritos e complexo de agente de bloqueio de etileno podem ser também formadas como revelado no Pedido de Patente do PCT PCT/US2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004, e publicado como WO2005/021622. Em outras modalidades, os polímeros podem ser também reticulados por quaisquer meios conhecidos, tais como o uso de peróxido, feixe de elétrons, silano, azida, irradiação gama, radiação ultravioleta, ou outras técnicas de reticulação. Os polímeros podem ser também modificados quimicamente, tais como enxerto (por exemplo, mediante o uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de enxerto), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra modificação química.

Tensoativos úteis para preparar escumas são referidos aqui como tensoativos escumantes. Um tensoativo escumante pode promover a formação de uma espuma estável, e pode permitir o gás usado na escumação dispersar-se homogênea e eficientemente na dispersão formulada. O tensoativo escumante pode auxiliar na produção de um produto de espuma de compósito não-formador de bolhas de sabão após secagem.

Criação e estabilização da espuma durante as etapas de escumação e de secagem podem ser realizadas por adição de um tensoativo estabilizante de espuma à dispersão ao inicialmente criar a espuma. Além disso, estes tensoativos podem ser também usados para melhorar o umedecimento das espumas secadas, se desejado. Tensoativos escumantes ade-

quados podem ser selecionados de tensoativos catiônicos, não-iônicos e aniônicos. Em algumas modalidades, tensoativos escumantes podem incluir agentes estabilizantes de dispersão como descritos acima.

5 Em algumas modalidades, o tensoativo escumante pode ser uns éteres de alquilcelulose, éteres de hidroxialquil celulose, éteres de hidroxialquil alquilcelulose, goma guar, goma xantana, e resinas de polioxietileno de peso molecular de pelo menos 20.000, ou combinações dos mesmos. Outros tensoativos escumantes adequados podem ser selecionados de tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não-iônicos. Exemplos  
10 de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias, sais de amina primária, sais de diamina, e aminas etoxiladas. Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem copolímeros de bloco contendo óxido de etileno, tensoativos de silicone, etoxilatos de alquilfenol, e etoxilatos de álcool linear e secundário de grupo alquil contendo mais de 8 átomos de carbono.

15 Exemplos de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias, sais de amina primária, sais de diamina, e Exemplos de aminas etoxiladas de tensoativos não-iônicos incluem copolímeros de bloco contendo óxido de etileno, tensoativos de silicone, etoxilatos de alquilfenol, e etoxilatos de álcool linear e secundário de grupo alquila contendo mais de 8 átomos de  
20 carbono.

Exemplos de tensoativos aniônicos incluem sulfonatos, carboxilatos, e fosfato. Em uma modalidade, tensoativos aniônicos úteis na preparação da espuma da dispersão aquosa podem ser selecionados de sais de ácido carboxílico e amidas de éster de ácidos graxos carboxílicos, preferi-  
25 velmente ácidos graxos compreendendo de 12-36 átomos de carbono, por exemplo, ácido esteárico ou láurico, palmítico, mirístico, oleico, linoleico, ricinoleico, ácido erúcico e outros.

Em algumas modalidades, o tensoativo pode incluir tensoativos anfotéricos tais como aminopropionatos, sulfonatos anfotéricos, betaínas, anfotéricos com base em imidazolina, e sultaínas, entre outros por exemplo,  
30 anfotéricos com base em imidazolina, e o tensoativo pode ser derivado de uma imidazolina e ou pode ser a forma de acetato (contendo sal) ou a forma de propionato (livre de sal). Exemplos de

tensoativos anfotéricos adequados incluem tensoativos tais como lauramidopropil betaína, laurimino dipropionato de sódio, sultaína de cocoamidopropil hidroxila, sultaína de alquiléter hidroxipropila, caprilanfo hidroxipropil sulfonato de sódio, capriloanfo dipropionato de dissódio, cocoanfoacetato de sódio, cocoanfodiacetato de dissódio, cocoanfopropionato de sódio, octil iminodipropionato de disodium, cocoanfo hidroxipropil sulfonato de sódio, lauril iminodipropionato de dissódio, estearoanfo acetato de sódio, e sebo iminodipropionato de dissódio, entre outros. Outros tensoativos anfotéricos conhecidos na técnica podem ser também usados.

10 Em algumas modalidades, o tensoativo escumante pode ser usado em uma quantidade de modo que a espuma resultante, como descrita abaixo, pode conter de 0,01 a 10,0 por cento em peso de tensoativo escumante com base no peso seco do polímero. Em outras modalidades, a espuma pode conter de 0,02 a 3,0 por cento em peso de tensoativo escumante com base no peso seco do polímero, de 0,03 a 2,5 por cento em peso com base no peso seco do polímero em outras modalidades, e de 0,05 a 10,0 por cento em peso com base no peso seco do polímero em ainda outras modalidades. Em várias outras modalidades, o tensoativo escumante pode estar presente na espuma em uma quantidade que varia de um limite inferior de 20 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, ou 0,05 por cento em peso com base no peso seco do polímero a um limite superior de 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, ou 10,0 por cento em peso com base no peso seco do polímero, em qualquer combinação dos limites superior e inferior dados.

25 Além dos tensoativos escumantes listados acima, outros tensoativos que não danosamente afetam a escumação ou estabilidade da espuma podem ser usados. Em particular, tensoativos aniônicos, zwitteriônicos ou não-iônicos adicionais podem ser usados em combinação com os tensoativos listados acima.

### ESTRUTURAS

30 As composições incluindo polímeros solúveis em água e/ou intumescíveis em água e um complexo de agente de bloqueio de etileno, opcionalmente com um ou mais polímeros insolúveis em água e outros aditi-

vos, descritos aqui, podem ser formadas em várias estruturas, tais como filmes, dispersões, escumas, espumas, fibras, pós, flocos, péletes, ou outros. Em algumas modalidades, as estruturas podem ser formadas por moldagem por compressão, extrusão, moldagem por injeção, moldagem a sopro, fiação 5 seca, fiação por fundição, fiação úmida, fundição em solução, secagem por pulverização, fiação em solução, sopro de filme, calandragem, moldagem rotacional, moldagem por injeção de pó, tixomoldagem, e outros vários métodos para formar filmes, espumas, fibras, pós, flocos, péletes, cano, tubos, e outras estruturas desejáveis.

10 Por exemplo, em algumas modalidades, um filme pode ser preparado formando uma solução de revestimento, revestindo-o sobre um material de veículo adequado, secando-o, e cortando-o em pedaços de um tamanho e forma adequados para a aplicação intencionada do filme. Em algumas modalidades, o meio líquido usado para formar a solução de revestimento 15 pode ser aceitável para alimento, serviço alimentício, cosmético, e produtos farmacêuticos. Exemplos, sem limitação, de meios líquidos compatíveis incluem água, álcool etílico, álcool isopropílico, ou misturas dos mesmos. A solução pode ser revestida sobre um substrato adequado, secada, e cortada em pedaços de um tamanho e forma adequados para a aplicação 20 intencionada. Uma variedade de métodos de revestimento, tal como bastão de Meyer, faca em rolo, gravura, ou rolo reverso podem ser usados para revestir e secar em forno o filme. Substratos adequados incluem papel kraft não-siliconizado, filme de polietileno-tereftalato não-siliconizado, filme de polietileno não-siliconizado, ou outros. Dependendo da aplicação intencionada e das propriedades desejadas do produto final, a espessura do filme pode 25 variar. A espessura pode depender da concentração de sólidos (polímeros solúveis em água, polímeros intumescíveis em água, polímeros insolúveis em água, e complexo de agente de bloqueio de etileno) na solução de revestimento, do intervalo na cabeça de revestimento, e da velocidade da rede.

30 Espessura do filme pode variar entre 10 e 250 microns em algumas modalidades; entre 100 e 1000 microns em outras modalidades. Em outras modalidades, folhas podem ser formadas, onde a espessura pode variar de 0,01 a

3,0 cm. Os filmes ou folhas secos podem ser cortados em pedaços que sejam adequados para a aplicação intencionada. As técnicas para cortar os filmes ou folhas secos são conhecidas ao perito e podem incluir matrizes de rolo, facas de corte de leito chato, ou outras.

5                    Em outras modalidades, as composições incluindo polímeros solúveis em água e/ou intumescíveis em água e um complexo de agente de bloqueio de etileno, opcionalmente com um ou mais polímeros insolúveis em água e outros aditivos, descritos aqui, podem ser extrusadas em folhas ou filmes, ou podem ser formadas em filmes soprados, fibras, escumas, espumas, fibras, pós, flocos, péletes, revestimentos de extrusão, ou outros. Estru-  
10 turas distintas, tais como péletes, flocos, e pós, são vantajosas para o uso em aplicações que requerem uma dosagem mensurável ou controlável do agente de bloqueio de etileno. Filmes e folhas podem também fornecer do-  
15 sagem mensurável e controlável devido à habilidade do usuário para sele-  
cionar um comprimento desejado de filme ou folha. Adicionalmente, estru-  
turas distintas podem ser vantajosas para vários métodos distribuíveis, tais como onde os péletes são difratados ao longo de um campo durante a plan-  
tação ou antes de colher, por exemplo.

#### SUBSTRATOS

20                    Em outras modalidades, as composições incluindo polímeros solúveis em água e/ou intumescíveis em água e um complexo de agente de bloqueio de etileno, opcionalmente com um ou polímeros mais insolúveis em água e outros aditivos, descritos aqui, podem ser revestidas, impregnadas, dispostas, contidas, ou misturadas com vários substratos. As composições  
25 podem formar ou ser contidas em uma camada externa de uma estrutura de multicamadas em algumas modalidades. As composições podem formar ou ser contidas em uma camada interna ou núcleo de uma estrutura de multi-  
camadas em outras modalidades. As composições podem formar ou ser contidas em fibras ou uma porção de fibras que podem ser usadas para for-  
30 mar uma rede fibrosa em ainda outras modalidades.

Em algumas modalidades, os substratos descritos aqui podem ser formados dos polímeros solúveis em água, intumescíveis em água, e

insolúveis em água descritos acima. Em outras modalidades, os substratos podem incluir as superfícies de sementes, plantas, frutas, vegetais, gramas, cereais, nozes, videiras, arroz, e outros, para os quais inibição de etileno é desejada. Em outras modalidades, os substratos podem incluir à lama ou solo na qual as plantas estão arraigadas. Em outras modalidades, os substratos podem incluir humo, fertilizantes sólidos, STYROFOAM (comumente usado para solo de envasamento "fofo"), ou outros componentes sólidos tipicamente adicionados ao solo ou usados como cobertura da terra. Em ainda outras modalidades, os substratos podem incluir cachos, potes, recipientes, engradados, filmes, e outros materiais comumente usados para cultivar, suportar, armazenar, empacotar, ou despachar plantas, frutas, vegetais, gramas, cereais, nozes, videiras, arroz, e outros, aos quais inibição de etileno pode ser desejada. Em outras modalidades, os substratos podem incluir filmes, panos, tecidos, e tecidos de controle de erva daninha comumente colocados sobre, acima, ou no chão no qual as plantas acima descritas são cultivadas.

Em outras modalidades, os substratos podem incluir areias, outros grãos minerais, seixos, e outras estruturas comumente encontradas no solo. Por exemplo, as composições acima descritas incluindo polímeros e complexo de agente de bloqueio de etileno podem ser usadas para revestir areia. Estas areias revestidas com polímero podem ser depois facilmente destruídas em um campo ou adicionadas a um recipiente ou pote, por exemplo.

Em algumas modalidades, os substratos podem incluir filmes e/ou redes fibrosas tecidas, de malha, e não-tecidas. Em outras modalidades, os substratos podem ser formados, impregnados, ou revestidos com as dispersões e escumas supracitadas.

Em algumas modalidades, os substratos podem ser formados de fibras tais como fibras sintéticas, fibras naturais, ou combinações das mesmas. Fibras sintéticas incluem, por exemplo, poliéster, acrílico, poliamida, poliolefina, poliaramida, poliuretano, celulose regenerada, e misturas dos mesmos. Poliésteres podem incluir, por exemplo, tereftalato de polietileno,

tereftalato de politrifenileno, tereftalato de polibutileno, ácido poliláctico, e combinações dos mesmos. Poliamidas podem incluir, por exemplo, náilon 6, náilon 6,6, e combinações dos mesmos. Poliolefinas podem incluir, por exemplo, homopolímeros, copolímeros, e interpolímeros de multiblocos com base em propileno, e homopolímeros, copolímeros, e interpolímeros de multiblocos com base em etileno, e combinações dos mesmos. Poliaramidas podem incluir, por exemplo, poli-p-fenileno-tereftalamida (KEVLAR®), poli-m-fenileno-tereftalamida (NOMEX®), e combinações dos mesmos. Fibras naturais podem incluir, por exemplo, lã, algodão, linho, e misturas dos mesmos.

10 O substrato pode ser formado de fibras ou estames de qualquer tamanho, incluindo fibras e estames de microdenier (fibras ou estames tendo menos de um denier por filamento). O tecido pode ser compreendido de fibras tais como fibra principal, fibra de filamento, fibra girada, ou combinações das mesmas. O substrato pode ser de qualquer variedade, incluindo  
15 mas não-limitado a, tecido tecido, tecido de malha, tecido não-tecido, ou combinações dos mesmos.

Substratos que podem ser usados nas modalidades reveladas aqui podem incluir, componentes tecidos ou não-tecidos, naturais ou sintéticos, fibras, filmes, espumas, e tecidos. Não-tecidos podem incluir não-tecidos elásticos e não-tecidos macios. Em outras modalidades, os substratos podem incluir tecidos ou outros tecidos, filmes porosos, e outros não-tecidos, incluindo substratos revestidos. Em certas modalidades, o substrato pode ser um têxtil macio, tal como um elástico macio ou não-tecido, tal como uma poliolefina elastomérica ou um poliuretano, por exemplo. Tecidos e/ou  
20 malhas feitos de fibras de microdenier podem também fornecer o desempenho de substrato desejado.

Em algumas modalidades, os não-tecidos podem ser com base em fibras de monocomponentes de poliolefina, tais como polietileno ou polipropileno. Em outras modalidades, fibras de bicomponentes podem ser usadas, por exemplo, onde o núcleo for com base em um polipropileno e a envoltura for com base em polietileno. Deve ser entendido que as fibras usadas  
30 nas modalidades do substrato podem ser contínuas ou não-contínuas, tais

como fibras de lã ou de algodão.

Em outras modalidades, não-tecidos elásticos adequados podem ser formados de um ou mais polímeros "elastoméricos". O termo "elastomérico" em geral refere-se aos polímeros que, quando submetidos a um alongamento, deformam-se ou estiram-se dentro de seu limite elástico. Por exemplo, tecidos ligados por fiação contínua formados de filamentos elastoméricos tipicamente têm um alongamento recuperável médio de raiz quadrada média de pelo menos cerca de 75% com base nos valores de alongamento recuperável na direção da máquina e direção transversal do tecido após 30% de alongamento do tecido e um puxão. Vantajosamente, tecidos ligados continuamente formados de filamentos elastoméricos tipicamente têm um alongamento recuperável médio de raiz quadrada média de pelo menos cerca de 65% com base nos valores de alongamento recuperável na direção da máquina e direção transversal do tecido após 50% de alongamento do tecido e um puxão.

Em outras modalidades, filmes com aberturas podem ser utilizados como uma(s) camada(s) das estruturas de compósito ou laminados descritos aqui. Uso de filmes com aberturas pode aumentar a resistência da estrutura. Adicionalmente os filmes com aberturas podem prover uma trajetória de espessura total através da qual água e o agente de bloqueio de etileno, uma vez liberados, podem se difundirem. Descrições de filmes com aberturas podem ser encontradas em WO200080341A1 e nas patentes U. S. 3.929.135 e 4.324.246. Filmes com aberturas podem incluir filmes poliméricos finos com aberturas pequenas uniformemente espaçadas ao longo da largura do filme.

Modalidades das estruturas que incorporam um complexo de agente de bloqueio de etileno podem ser formadas revestindo ou impregnando um substrato com dispersões, escumas, ou espumas formadas dos polímeros e complexo de agente de bloqueio de etileno descritos acima. As composições poliméricas, dispersões, escumas, e espumas contendo um complexo de agente de bloqueio de etileno podem ser aplicadas a um substrato por meio de rolo, revestimento por pulverização, escovação, fundição,

ou outras técnicas de revestimento. Em outras modalidades, os revestimentos podem ser formados revestindo um substrato com escumas ou espumas formadas da dispersão acima descrita.

Quando revestir os substratos de acordo com a revelação presente, as escumas ou dispersões contendo os complexos de agentes de bloqueio de etileno podem ser aplicados topicamente ao substrato ou incorporados no substrato sendo pré-misturados com as fibras que são usadas para formar o substrato. Por exemplo, em uma modalidade, a dispersão pode ser pulverizada sobre o substrato. Quando a dispersão contendo os complexos de agentes de bloqueio de etileno for aplicada ao substrato, a dispersão pode ser aplicada uniformemente na área de superfície da rede ou pode ser aplicada de acordo com um padrão particular.

Quando topicamente aplicada a um substrato, a composição de agente de bloqueio de etileno pode ser pulverizada sobre o substrato, extrusada sobre o substrato, ou impressa sobre o substrato. Quando extrusada sobre o substrato, qualquer dispositivo de extrusão adequado pode ser usado, tal como uma extrusora de revestimento de fenda ou uma extrusora de tinta assoprada por fundição. Quando impresso sobre o substrato, qualquer dispositivo de impressão adequado pode ser usado. Por exemplo, uma impressora a jato de tinta ou um dispositivo de impressão de rotogravura pode ser usado.

A dispersão contendo os complexos de agente de bloqueio de etileno pode ser incorporada em qualquer ponto no processo de fabricação de substrato. O ponto durante o processo ao qual a dispersão é incorporada no substrato pode depender das propriedades finais desejadas do produto. Por exemplo, as dispersões podem ser incorporadas por adição direta da dispersão a uma pasta fibrosa, tal como por injeção da dispersão em uma pasta. Quando combinado com a pasta fibrosa, um auxiliar de retenção pode estar também presente dentro da dispersão.

Em outras modalidades, uma dispersão ou pulverização de espuma pode ser aplicado a um substrato ou um substrato de rede fibrosa. Por exemplo, bicos de pulverização podem ser montados em uma rede móvel

para aplicar uma dose desejada das dispersões ou escumas a uma rede fibrosa. Nebulizadores podem ser também usados para aplicar uma névoa fina da dispersão a uma superfície de uma rede de substrato. Em outras modalidades, bicos de pulverização podem ser usados para aplicar uma dose desejada das dispersões ou escumas aos substratos incluindo plantas.

Em outras modalidades, a dispersão pode ser impressa sobre um substrato, tal como através de impressão em ofsete, impressão por gravura, impressão flexográfica, impressão a jato de tinta, impressão digital de qualquer tipo, e outras. Em outras modalidades, a dispersão pode ser revestida sobre uma ou ambas superfícies de um substrato, tal como revestimento por lâmina, revestimento por faca de ar, revestimento de permanência curta, revestimento por fundição, e outros. Em algumas modalidades, um revestimento ou impressão contendo um complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser seletivamente removida das porções de uma estrutura revestida.

Em outras modalidades, a dispersão pode ser extrusada sobre a superfície de uma rede de papel. Por exemplo, extrusão das dispersões é revelada na publicação do PCT, WO 2001/12414, publicada em 22 de fevereiro de 2001, aqui incorporada por referência desde que não seja contraditória.

Em outras modalidades, a dispersão pode ser aplicada às fibras individualizadas usadas para formar um substrato. Por exemplo, fibras comi-nuídas ou secadas instantâneas podem ser capturadas em uma corrente de ar combinada com um aerossol ou pulverização de uma dispersão contendo um polímero degradável e um complexo de agente de bloqueio de etileno para tratar as fibras individuais antes da incorporação em um produto fibroso não-tecido ou outro.

Em outra modalidade, a dispersão pode ser aquecida antes ou durante a aplicação a uma rede de papel. Aquecimento da composição pode diminuir a viscosidade para facilitar a aplicação. Por exemplo, a dispersão pode ser aquecida para uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 150°C.

Em outras modalidades, um substrato pode ser impregnado com uma solução ou pasta, em que a dispersão penetra uma distância significativa na espessura do substrato, tal como pelo menos cerca de 20% da espessura da rede, mais especificamente pelo menos cerca de 30% e especificamente pelo menos cerca de 70% da espessura da rede, incluindo penetrar a rede completamente ao longo da extensão total de sua espessura.

Em outras modalidades, a dispersão pode ser aplicada a um substrato usando uma aplicação de espuma (por exemplo, acabamento de espuma), ou para aplicação tópica ou para impregnação da dispersão no substrato sob a influência de uma pressão diferencial (por exemplo, impregnação assistida com vácuo da espuma). Os princípios da aplicação de espuma de aditivos tais como agentes aglutinantes são descritos nas patentes U. S. 4.297.860 e 4.773.110.

Em ainda outras modalidades, a dispersão pode ser aplicada por enchimento de uma solução do composto de dispersão em um substrato existente. Alimentação de fluido de laminador do composto de dispersão para aplicação ao substrato pode ser também usada.

Em outras modalidades, aplicação do composto de dispersão por pulverização ou outros meios em um substrato, correia, ou tecido móvel, que por sua vez contata o substrato para aplicar a dispersão ao substrato, tal como é revelada na publicação do PCT, WO 01/49937 por S. Eichhorn, "A Method of Applying Treatment Chemicals to a Fiber-Based Planar Product Via a Revolving Belt and Planar Products Made Using Said Method", publicado em 12 de junho de 2001.

Em outras modalidades, a dispersão pode ser aplicada após o substrato ter sido fabricado. Ou seja, uma dispersão formada de acordo com as modalidades da presente invenção pode ser adicionada a um produto formado anterior, como por um convertedor de papel por exemplo. Dispersões podem ser incorporadas, revestidas, ou impregnadas durante um "processo fora de linha", ou seja, durante a fabricação do substrato, ou em uma aplicação fora de linha.

Em algumas modalidades, as folhas poliméricas podem ser for-

madadas por revestimento por extrusão, onde a dispersão ou espuma contendo o complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser diretamente extrusada sobre o substrato desejado.

5 Em outras modalidades, as folhas poliméricas podem ser formadas através de revestimento de rolo (lâmina dosadora). A dispersão ou espuma pode ser aplicada a uma correia contínua de substrato usando uma lâmina dosadora em uma altura fixa acima do substrato. Dispersão ou espuma continuamente alimentada em um lado da lâmina cria um fundo geral de material constante. O substrato móvel abaixo da lâmina puxa deste fundo  
10 geral de material com a espessura do revestimento resultante a ser fixada pela altura de lâmina. Camadas adicionais de substrato ou espuma podem ser adicionadas quando requerido. A estrutura resultante pode ser depois secada para remover umidade e auxiliar na adesão.

15 Em outras modalidades, as folhas revestidas com os complexos de agentes de bloqueio de etileno podem ser formadas através de revestimento de pulverização. A dispersão ou espuma pode ser pulverizada sobre um substrato desejado e subsequentemente secada.

20 Em outras modalidades, as folhas poliméricas podem ser formadas através de revestimento de cortina. A dispersão ou espuma pode ser aplicada por meio de deposição direta sobre uma correia ou substrato móveis. A espessura de revestimento é controlada pela taxa de alimentação da dispersão ou da espuma e pela velocidade do substrato abaixo da cortina.

25 Em outras modalidades, as folhas contendo complexos de agentes de bloqueio de etileno podem ser formadas através de aplicação de batelada. As dispersões ou espumas podem ser aplicadas manualmente a uma superfície de substrato. A superfície pode ser depois nivelada usando uma lâmina de faca e barras medidoras de espessura desejada. A faca move-se ao longo das barras medidoras removendo o excesso de material de revestimento da superfície criando uma altura uniforme.

30 Técnicas de processamento adicionais podem incluir termofor-  
mação, gravação em relevo, hidroemaranhamento, laço de ar, exposição a calor infravermelho, e adição de fibras de superfície, tais como técnicas de

formação de floculação.

Após a dispersão ou espuma ser aplicada a um substrato, o material pode ser tratado em um tal maneira para remover substancialmente toda a água presente na dispersão ou na espuma, resultando em um substrato revestido ou impregnado. Remoção da água é em geral feita por uso de uma fonte de energia adequada tal como um forno infravermelho, um forno convencional, micro-ondas ou placas de aquecimento. Secagem pode ser em temperatura ambiente, ou em um forno em temperatura de 50°C a 200°C. A quantidade de dispersão ou espuma usada para revestir ou impregnar um têxtil pode variar amplamente, dependendo das características do têxtil, do tipo de complexo de agente de bloqueio de etileno, do tipo de polímeros usados, e do peso e espessura de revestimento desejados.

Em uma modalidade, os revestimentos e espumas descritos aqui podem ser preparados das dispersões ou espumas removendo pelo menos uma porção do elemento líquido/aquoso da dispersão ou espuma. Em outras modalidades, revestimentos podem ser preparados das dispersões ou espumas removendo pelo menos uma maior parte do elemento líquido/aquoso da espuma. Em ainda outras modalidades, os revestimentos podem ser preparados removendo substancialmente o elemento líquido/aquoso inteiro. Em várias modalidades, mais que 30 por cento em peso, mais que 50 por cento em peso, mais que 80 por cento em peso, mais que 90 por cento em peso, mais que 95 por cento em peso, mais que 98 por cento em peso, ou mais que 99 por cento em peso do elemento líquido/aquoso podem ser removidos. Em uma modalidade, as dispersões ou espumas podem ser secadas aquecendo em um ar de secagem de ar forçado, em temperatura selecionada para secagem ótima. Em uma modalidade, o substrato revestido com dispersão ou espuma pode ser aquecido para uma temperatura entre cerca de 60° e 120°C. Em algumas modalidades, espumas são formadas sob secagem das espumas.

Como a natureza dos polímeros usados nas composições contendo complexos de agente de bloqueio de etileno permite, processamento pode ser conduzido na temperatura mais alta possível para remover água

tão rapidamente quanto possível da dispersão ou espuma sem destruir a viscosidade do polímero ou mistura de polímeros, e sem causar colapso significativo (por exemplo, mais de 30 por cento em volume) da espuma parcialmente secada. Em outra modalidade, a temperatura de secagem pode ser selecionada para não exceder a temperatura de ponto de fundição do polímero ou mistura de polímeros. Em uma modalidade, pode ser desejável para secar as dispersões ou espumas em uma temperatura que aproxima, mas não excede, a faixa de fundição dos polímeros ou misturas de polímeros. Em outra modalidade, pode ser desejável para atingir uma temperatura onde as regiões amorfas na resina polimérica começam a fundir enquanto pseudo-reticulando com o substrato.

Algumas modalidades do revestimento podem ter uma espessura média que varia de cerca de 0,05 mm a 10 mm ou mais; de cerca de 0,1 mm a 6 mm em outras modalidades; e de 0,2 mm a 2,5 mm em ainda outras modalidades. Outras modalidades do revestimento podem ter uma espessura média que varia de 0,05 mm a 2,0 mm; e de 1 a 1,5 mm em ainda outras modalidades. Artigos compreendendo modalidades do revestimento podem incluir pelo menos uma camada de revestimento tendo uma espessura média que varia de 0,1 cm a 2,5 cm; de 0,5 cm a 2,0 cm em outras modalidades; e de 1,0 cm para 1,5 cm em ainda outras modalidades. Em outras modalidades, um ou mais revestimentos podem ser laminados em um substrato, tal como um não-tecido ou um filme polimérico.

Secagem das dispersões e espuma para formar os revestimentos desejados pode ser conduzida em batelada ou modo contínuo. Dispositivos incluindo, por exemplo, fornos de secagem de ar forçado convencionais ou bancos de lâmpadas de aquecimento infravermelhas ou dispositivos de aquecimento dielétricos, por exemplo, fontes geradoras de energia de frequência de rádio (tipicamente operadas em bandas de frequência permitidas na faixa entre 1 - 100 MHz) e micro-ondas (tipicamente operadas em bandas de frequência permitidas na faixa entre 400 a 2500 MHz), forrando um túnel ou câmara em que a espuma de dispersão pode ser colocada ou carregada completamente, em uma maneira contínua, podem ser empregadas para

secagem. Uma combinação de tais fontes de energia de secagem pode ser usada, ou simultânea ou sequencialmente aplicadas, para secar uma espuma ou dispersão para formar um revestimento. Em uma modalidade, a secagem pode incluir o uso simultâneo de um dispositivo dielétrico e um forno de secagem de ar forçado. A temperatura da operação de secagem pode ser selecionada de acordo com a natureza e a faixa de fundição do polímero (como determinado por DSC) empregada para preparar o revestimento. As bandas de frequência de aquecimento dielétrico, permitidas para uso industrial em vários países, são designadas em maior detalhe na referência "Foundations of Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields", Rousy, G e Pierce, J. A. (1995). Em algumas modalidades, secagem assistida com vácuo pode ser usada, tal como onde o complexo de agente de bloqueio de etileno ou a composição degradável ou polímero forem sensíveis à temperatura, por exemplo.

Em algumas modalidades, o substrato pode ser um substrato poroso ou não-tecido com aberturas onde o espaço de poro pode transmitir água e o agente de bloqueio de etileno liberado. Em outras modalidades, o substrato ou não-tecido pode ser calandrado, provendo uma trajetória para transmissão de espessura total.

Complexos de agentes de bloqueio de etileno e os polímeros acima descritos podem ser também incorporados em fibras de multicomponentes ou bicomponentes. Fibras de multicomponentes ou bicomponentes podem incluir fibras tendo uma ou mais regiões ou domínios de polímero distintos encapsulando ou contendo uma ou mais regiões que incluem uma composição compreendendo o complexo de agente de bloqueio de etileno. O polímero e o complexo de agente de bloqueio de etileno contendo regiões podem ser dispostos em zonas substancialmente distintas ao longo do corte transversal das fibras de multicomponentes ou bicomponentes, e usualmente estende-se continuamente ao longo do comprimento da fibra de bicomponente. Em algumas modalidades, um interior das fibras de multicomponentes pode incluir uma composição incluindo um complexo de agente de bloqueio de etileno, e uma região externa da fibra de multicomponentes pode incluir

um ou mais dos polímeros intumescíveis em água, solúveis em água, e insolúveis em água acima descritos.

A configuração de uma fibra de multicomponentes ou bicomponente pode ser, por exemplo, um arranjo de envoltura/núcleo, um arranjo "ilhas-no-mar", um arranjo de lado-a-lado, ou outras configurações para fibras de multi ou bicomponentes, tais como aqueles descritas nas patentes U. S. 6.225.243, 6.140.442, 5.382.400, 5.336.552 e 5.108.820.

Qualquer processo que provê a extrusão de fibras e filamentos de multicomponentes, tal como que exposto na patente U. S. 5.290.626, pode ser usado para formar as fibras de multicomponentes úteis nas modalidades descritas aqui. Métodos para fazer fibras de multicomponentes são bem conhecidos e não necessitam ser descritos aqui em detalhes. Em geral, as fibras de multicomponentes podem ser preparadas usando processos e aparelho de fiação de fibra têxtil de multicomponentes convencionais e utilizando técnicas de desenho mecânico como conhecidas na técnica. Condições de processamento para a extrusão de fundição e formação de fibra podem variar, dependendo dos polímeros usados para formar as fibras, e podem ser determinadas por aqueles versados na técnica. As fibras de bicomponentes podem ser formadas, em algumas modalidades, por processos de sopro por fundição ou fiação por fundição.

O diâmetro geral das fibras usadas nas modalidades reveladas aqui pode ser amplamente variado. Porém, o denier da fibra pode ser ajustado para adequar-se às capacidades do artigo acabado. O diâmetro da fibra pode ser medido e relatado em uma variedade de maneiras. Em geral, o diâmetro de fibra é medido em denier por filamento. Denier é um termo têxtil que é definido como os gramas da fibra por 9000 metros daquele comprimento de fibra. Monofilamento em geral refere-se a um filamento extrusado tendo um denier por filamento maior que 15, usualmente maior que 30. Fibra de denier bom em geral refere-se a fibra tendo um denier de cerca de 15 ou menos. Microdenier (ou microfibra) em geral refere-se à fibra que não tem um diâmetro maior que cerca de 100 micrômetros. Fibras úteis nas modalidades reveladas aqui podem incluir fibras tendo um diâmetro que corres-

ponde a monofilamento, denier bom, e fibras de microdenier. Em algumas modalidades, o diâmetro da fibra pode variar de cerca de 0,5 a cerca de 20,000 denier/filamento. A espessura da envoltura, diâmetro do núcleo, ou espessura das camadas intermediárias podem ser selecionadas com base no diâmetro de filamento ou denier desejado como também nas características de liberação do agente de bloqueio de etileno desejadas.

A forma da fibra não é limitada. Por exemplo, em algumas modalidades as fibras podem ter uma forma de corte transversal circular ou elíptica. Em outras modalidades, as fibras podem ter formas diferentes, tais como uma forma trilobal, ou uma forma achatada (isto é, como "fita") forma. As fibras de multicomponentes reveladas aqui não são limitadas pela forma da fibra.

Em outras modalidades, as composições contendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e os polímeros solúveis em água, intumescentes em água, e insolúveis em água acima descritos podem ser usadas para formar filmes e espumas de multicomponentes. Filmes e espumas adequados podem ser também formados dos polímeros usados para formar as fibras acima descritas. Similar ao processo de formação de fibra, as espumas de multicamadas, filmes, e filmes microcapilares podem ser formadas coextrusando umas composições contendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero. Um filme de multicamadas pode ser formado, por exemplo, onde uma camada interior ou exterior da estrutura de filme multicamadas incluir as composições contendo um complexo de agente de bloqueio de etileno. Em algumas modalidades, uma composição contendo um complexo de agente de bloqueio de etileno pode ser intercalada entre duas camadas poliméricas, formando uma folha de multicamadas.

#### CARACTERÍSTICAS DE LIBERAÇÃO

A taxa de liberação do agente de bloqueio de etileno das estruturas reveladas aqui pode ser controlada em vários modos, como conhecido àqueles versados na técnica. A taxa de liberação pode ser afetada, por exemplo, variando a concentração do agente de bloqueio de etileno ou complexo de agente de bloqueio de etileno dentro das composições e estruturas

reveladas aqui, variando a espessura ou relação de aspectos de um filme solúvel em água compreendendo o complexo de agente de bloqueio de etileno, por pesos moleculares variando dos vários polímeros usados nas estruturas, ou variando a razão de polímeros hidrófilos para hidrofóbicos usados nas composições e estruturas. Em outras modalidades, a taxa de liberação pode ser influenciada pela quantidade de polímeros UV-degradável ou termicamente instáveis a UV, agentes ativados por seca, agentes transmissores ou absorventes de água, ingredientes efervescentes, e outros aditivos.

A taxa de liberação ou quantidade de liberação em algumas modalidades pode ser também controlada selecionando um tamanho desejado das estruturas reveladas aqui. Por exemplo, um usuário pode selecionar um comprimento mais curto de filme ou tecido contendo o complexo de agente de bloqueio de etileno para uma liberação menor de agente de bloqueio de etileno, ou um comprimento mais longo para uma maior liberação de agente de bloqueio de etileno. Em outras modalidades, a taxa de liberação pode ser influenciada com base na taxa em que os componentes solúveis em água ou intumescíveis em água usados na formação das estruturas descritas aqui dissolvem ou intumescem em água. Em outras modalidades, a taxa de liberação pode ser afetada pela taxa na qual água difunde através da estrutura e da localização do complexo de agente de bloqueio de etileno dentro da estrutura.

Em algumas modalidades, uma liberação inicial do agente de bloqueio de etileno pode ser obtida dentro de segundos ou minutos das estruturas reveladas aqui contatando água ou ocorrência de outros eventos de degradação ou liberação. Em outras modalidades, uma liberação inicial do agente de bloqueio de etileno pode ser tardada durante várias horas. Uma liberação inicial do agente de bloqueio de etileno pode ser tardada durante vários dias, semanas, ou meses do tempo de liberação da estrutura para a área de liberação designada em outras modalidades, tal como onde a liberação for postulada sob condições de seca ou inundação. Em algumas modalidades, liberação controlada dos agentes de bloqueio de etileno em ocorrência de um evento de liberação pode ser obtida variando as propriedades

do polímero, espessuras, concentrações, e outras variáveis mencionadas acima e conhecidas àqueles versados na técnica.

Várias aplicações para as quais os agentes de bloqueio de etileno podem ser usados podem requerer quantidades diferentes de doseamento do agente de bloqueio de etileno. Como descrito acima, estruturas e filmes descritos aqui podem vantajosamente prover doseamento seletivo. Outras aplicações podem requerer doses diferentes do agente de bloqueio de etileno a ser liberado em vários tempos. Estruturas e composições descritas aqui podem prover vários modos de degradação, permitindo liberações múltiplas ou taxas de liberação múltiplas. Por exemplo, as estruturas podem prover uma liberação inicial do agente de bloqueio de etileno em contato com água, e uma segunda liberação do agente de bloqueio de etileno em degradação sob UV. Em algumas modalidades, as composições e estruturas reveladas aqui podem fornecer uma liberação de explosão e de concentração alta inicial do agente de bloqueio de etileno, seguido por uma liberação de concentração baixa com o passar do tempo. Em outras modalidades, as composições e estruturas reveladas aqui podem fornecer uma liberação de concentração baixa inicial, seguida por uma liberação de concentração alta em um tempo ou condição dada, com o passar do tempo.

Em algumas modalidades, as estruturas incorporando os complexos de agente de bloqueio de etileno revelados aqui podem ter múltiplos tempos de liberação. Por exemplo, as estruturas podem incluir uma composição incluindo um polímero solúvel em água e um complexo de agente de bloqueio de etileno, e outra composição incluindo um polímero foto- ou UV-degradável e um complexo de agente de bloqueio de etileno. Como outro exemplo, filmes ou fibras de multicomponentes podem incluir camadas múltiplas tendo mecanismos de ativação diferentes.

Em outras modalidades, as estruturas incorporando os complexos de agentes de bloqueio de etileno revelados aqui podem ter taxas de liberação múltiplas. Por exemplo, as estruturas podem incluir duas composições tendo polímeros solúveis em água onde os polímeros solúveis em água têm graus diferentes de solubilidade de água.

Em outras modalidades, as estruturas incorporando os complexos de agentes de bloqueio de etileno podem ter camadas ou seções compreendendo concentrações divergentes de polímeros insolúveis em água, permeabilidades em água, concentrações de aditivos (incluindo ingredientes efervescentes e ingredientes transmissores de água tais como SAPs), formação de abertura, calandragem, relações de aspecto, ou diferenças em outras propriedades que podem influenciar as taxas de liberação do agente de bloqueio de etileno da composição.

#### AGENTES GERADORES DE ETILENO

10 Em algumas modalidades, composições e estruturas reveladas aqui podem incluir agentes geradores de etileno. Agentes geradores de etileno, tais como etefon, podem ser usados para promover amadurecimento, coloração da fruta, e efeitos similares como descritos acima com respeito às respostas de etileno.

15 Agentes geradores de etileno ou complexos de agente gerador de etileno podem ser incorporados nas composições e estruturas reveladas aqui. Por exemplo, uma estrutura de multicomponentes, tal como um filme de multicamadas ou uma fibra de multicomponentes, pode incluir agentes de bloqueio de etileno em uma camada e agentes geradores de etileno em outra camada. Desta maneira, mecanismos de liberação controlada, como descritos acima, podem permitir os agentes de bloqueio de etileno ser fornecidos quando os efeitos do etileno forem desejados ser inibidos, e os agentes geradores de etileno podem ser fornecidos quando amadurecimento ou coloração das frutas forem desejados, por exemplo.

25 Consequentemente, em certas modalidades é contemplado que combinações dos agentes de bloqueio de liberação controlada e agentes geradores podem ser usadas, em combinação com vários polímeros degradáveis. Por exemplo, em uma modalidade, agentes de bloqueio de etileno podem ser colocados em um polímero UV-degradável, enquanto os agentes gerados de etileno podem ser colocados em um polímero degradável em  
30 água, de forma que enquanto exposto à luz, não amadureceria ou desenvolveria uma planta, mas uma vez água foi adicionada, desenvolvimen-

to/amadurecimento retomariam.

### USOS FINAIS

Além dos vários usos revelados acima, filmes e outras estruturas ou substratos revelados aqui contendo complexos de agentes de bloqueio de etileno podem ser usados como um forro interno nos materiais de empacotamento, podem ser inseridos em um recipiente tal como um sachê seria, podem ser usados como uma alternativa para métodos de liberação de fumigação de estabelecimentos atuais (tipicamente um comprimido lançado em um balde de água). Dispersões e escumas reveladas aqui podem ser pulverizadas ou distribuídas através de sistemas de irrigação, usados para manter os campos de golfe verdes, postas em coberturas de banana durante a colheita, podem ser liberadas através de pulverizadores de plantação, e similares. Em outras modalidades, as composições podem ser usadas para aumentar a queda de flor em um estágio desejado para impedir a necessidade de desencabeçar. Em outras modalidades, luvas ou outros aparelhos para pegar ou colher podem ser impregnados com composições contendo complexos de agentes de bloqueio de etileno de modo que mais amadurecimento da colheita é pelo menos parcialmente inibido.

Filmes e estruturas reveladas aqui incorporando um complexo de agente de bloqueio de etileno podem ser usados para impedir numerosas respostas de etileno, tais como aquelas reveladas nas Pats. U. S. 5.518.988 e 3.879.188. Respostas de etileno podem ser iniciadas por fontes exógenas ou endógenas de etileno. Respostas de etileno incluem, por exemplo, o amadurecimento e/ou senescência, de flores, frutas e vegetais; a abscisão de folhagem, flores e fruta; o amadurecimento e/ou encurtamento da vida de plantas ornamentais, tais como plantas em vaso, flores cortadas, arbustos e mudas dormentes; a inibição de crescimento em algumas plantas tais como a planta de ervilha; e a estimulação de crescimento de planta em algumas plantas tais como a planta de arroz.

Vegetais que podem ser tratados para inibir senescência incluem vegetais verdes copados tais como alface (por exemplo, *Lactuca sativa*), espinafre (*Spinacia oleracea*) e repolho (*Brassica oleracea*; várias raízes tais

como batatas (*Solanum tuberosum*), cenouras (*Daucus*); bolbos tais como cebolas (*Allium* sp.); ervas tais como manjeriço (*Ocimum basilicum*), orégano (*Origanum vulgare*) e endro (*Anethum graveolens*); como também soja (*Glycine max*), feijões-limas (*Phaseolus limensis*), ervilhas (*Lathyrus* sp.), milho (*Zea mays*), brócolos (*Brassica oleracea italica*), couve-flor (*Brassica oleracea botrytis*) e aspargos (*Aspargos officinalis*).

Frutas que podem ser tratadas para inibir amadurecimento incluem tomates (*Lycopersicon esculentum*), maçãs (*Malus domestica*), bananas (*Musa sapientum*), pêras (*Pyrus communis*), mamão (*Carica papaya*), mangas (*Mangifera indica*), pêssegos (*Prunus persica*), abricós (*Prunus armeniaca*), nectarinas (*Prunus persica nectarina*), laranjas (*Citrus* sp.), limões (*Citrus limonia*), limas (*Citrus aurantifolia*), toronja (*Citrus paradisi*), mexericas (*Citrus nobilis deliciosa*), kiwi (*Actinidia chinensis*), melões tais como cantalupos (*C. cantalupensis*) e melões de almíscar (*C. melo*), abacaxis (*Araceae cornosus*), caqui (*Diospiros* sp.) e framboesas (por exemplo, *Fragaria* ou *Rubus ursinus*), mirtilo (*Vaccinium* sp.), vagens (*Phaseolus vulgaris*), membros do gênero *Cucumis* tais como pepino (*C. sativus*) e abacates (*Persea americana*).

Plantas ornamentais que podem ser tratadas para inibir senescência e/ou prolongar a vida e aparência da flor (tal como a demora de murchamento), incluem plantas ornamentais em vaso e flores de corte. Plantas ornamentais em vaso e flores de corte que podem ser tratadas com os métodos da presente invenção incluem azaleia (*Rhododendron* spp.), hortênsia (*Macrophylla hydrangea*), hibisco (*Hibiscus rosasanensis*), bocas de lobo (*Antirrhinum* sp.), folha-de-sangue (*Euphorbia pulcherima*), cactus (por exemplo, *Cactaceae schlumbergera truncata*), begônias (*Begonia* sp.), rosas (*Rosa* sp.), tulipas (*Tulipa* sp.), narcisos silvestres (*Narcissus* sp.), petúnias (*Petunia hybrida*), cravo (*Dianthus caryophyllus*), lírio (por exemplo, *Lilium* sp.), gladiolo (*Gladiolus* sp.), *Alstroemeria* (*Alstroemeria brasiliensis*), anêmona (por exemplo, *Anemona bland*), columbina (*Aquilegia* sp.), aralia (por exemplo, *Aralia chinensis*), áster (por exemplo, *Aster carolinianus*), buganvília (*Bougainvillea* sp.), camélia (*Camellia* sp.), campainhas (*Campanula* sp.),

crista-de-galo (*Celosia* sp.), cipreste falso (*Chamaecyparis* sp.), crisântemo (*Chrysanthemum* sp.), clemátis (*Clematis* sp.), ciclâmen (*Cyclamen* sp.), fré-sia (por exemplo, *Freesia refracta*), e orquídeas da família *Orchidaceae*.

Plantas que podem ser tratadas para inibir abscisão de folha-  
gem, flores e fruta incluem algodão (*Gossypium* Spp.), maçãs, pêras, cerejas  
5 (Prunus avium), nozes-pecans (*Carva illinoensis*), uvas (*Vitis vinifera*), azei-  
tonas (por exemplo, *Olea europaea*), café (*Coffea arabica*), vagens (*Pha-  
seolus vulgaris*), e ficus chorão (*Ficus benjamina*), como também mudas  
dormentes tais como várias fruteiras incluindo mudas de maçã, plantas or-  
10 namentais, arbustos, e de árvore.

Em outras modalidades, as composições reveladas aqui podem  
ser usadas para liberar agentes de bloqueio de etileno à flora marinha ou  
oceânica. Por exemplo, agentes de bloqueio de etileno podem ser usados no  
cultivo de alga marinha, controle do crescimento de algas, e com outras vá-  
15 rias variedades de plantas marinhas ou oceânicas.

Em outras modalidades, as composições reveladas aqui podem  
ser usadas para liberar agentes de bloqueio de etileno a grãos e gramas,  
incluindo gramas de pradaria, gramas ornamentais, gramas de gramado,  
grãos de semente e cereais e gramas, e outros tipos de grãos e gramas.  
20 Grãos e gramas podem incluir centeio, trigo, arroz, aveias, cevada, forquilha  
(*Papsalum notatum*), agrótis, capim-bermuda, capim-amargoso, grama-azul,  
capim-navalha, grama-são-carlos, capim-centopeia, festusca, capim-chorão,  
capim-gigante, grama-de-cheiro, relva-de-prado, capim-do-prado de Kenty-  
chy, azevém, grama-santo-agostinho, festusca alta, *switchgrass*, grama-  
25 esmeralda, cevadinha, capim-doce, dátilo, *feather reed grass* (variedades  
*Calamagrostis*), grama-azul, arroz-do-morro (*Oryzopsis hymenoides*), aveia-  
azul (*Helictotrichon sempervirens*), *june grass* (*Koeleria macrantha* ou *K.  
cristata*), *silky threadgrass* (*Nassella tenuissima*), paina (*Cortaderia* sp.), es-  
pécies *Miscanthus*, capim-do-texas (*Pennisetum* sp.), aveia bulbosa diversi-  
30 ficada (*Arrhenatherum elatius bulbosum* 'Variegatum'), membros de família  
de junco (*Juncus* sp.), a família de paina-do-brejo (*Typha* sp.), e similares.

Além disso, arbustos que podem ser tratados para inibir absci-

são de folhagem incluem alfena (*Ligustrum* sp.), *photinea* (*photina* sp.), azevinho (*Ilex* sp.), samambaias da família Polypodiaceae, schefflera (*Schefflera* sp.), aglaonema (*Aglaonema* sp.), cotoneaster (*Cotoneaster* sp.), uva-espim (*Berberis* sp.), louro-bravo (*Myrica* sp.), abelia (*Abelia* sp.), acácia (*Acácia* sp.), e bromélias da família Bromeliaceae.

#### EXEMPLOS

Amostra 1: polímero POLYOX WSR N80 (um poli(óxido de etileno) solúvel em água não-iônico) disponível de The Dow Chemical Co., Midland, MI) em uma forma em pó, tendo uma viscosidade de solução especificada por viscosímetro de Brookfield de 65 - 115 cPs a 5%, foi misturado a seco com ETHYLBLOC (uma forma de pó de um complexo de 1-MCP com alfa-ciclodextrina, contendo aproximadamente 0,14 por cento em peso de 1-MCP, disponível de FLORALIFE, Inc.) em uma razão de peso de 3:1. O pó resultante foi moldado por compressão a 140°C para formar um filme, dos quais tiras de 11 mm X 30 mm foram cortadas, resultando em aproximadamente 10 mg de ETHYLBLOC por tira.

Amostra 2: polímero POLYOX WSR N80 (um poli(óxido de etileno) solúvel em água não-iônico) disponível de The Dow Chemical Co., Midland, MI) em uma forma em pó foi misturado a seco com ETHYLBLOC (um pó disponível de FLORALIFE, Inc., um complexo de 1-MCP com alfa-ciclodextrina contendo aproximadamente 0,14 por cento em peso de 1-MCP) em uma razão de peso de 9:1. O pó resultante foi moldado a compressão a 140°C para formar um filme, do qual tiras de 11 mm X 30 mm foram cortadas, resultando em aproximadamente 10 mg de ETHYLBLOC por tira. As tiras na Amostra 2 eram mais grossas que na Amostra 3, desse modo, resultando aproximadamente no mesmo carregamento de ETHYLBLOC.

A liberação de 1-MCP dos filmes solúveis em água resultantes contendo 1-MCP foi comparada à liberação de 1-MCP dos pós de ETHYLBLOC. O método de análise usado foi análise de espaço de cabeça através de cromatografia gasosa usando um detector de ionização de chama. O aquecedor no forno foi desligado, com a leitura de temperatura no forno de cerca de 28-29°C enquanto a temperatura ambiente era cerca de 22°C.

As dimensões dos frascos de espaço de cabeça eram: 18 mm por 60 mm, com a abertura no pescoço do frasco sendo 12 mm. Portanto, as amostras eram de tamanho 11 mm X 30 mm para encaixarem. Cada amostra foi preparada de forma que contivesse cerca de 10 mg de ETHYLBLOC.

- 5 Testagem da amostra foi executada imergindo a amostra em água, ou colocando a amostra na presença de vapor de água.

Liberação de 1-MCP do ETHYLBLOC em pó, como uma amostra de controle, ou das amostras de filme (Amostras 1 e 2) por imersão em água foi executada imergindo as amostras (ou 10 mg de ETHYLBLOC ou  
10 um filme de 11 por 30 mm) em água em um frasco de cabeça de espaço de 22 ml. Os frascos de cabeça de espaço foram colocados no forno classificador, e a medição foi feita após 15 minutos.

Para medir a liberação de 1-MCP do ETHYLBLOC em pó, como uma amostra de controle, devido à exposição à umidade, 10 mg de ETHYLBLOC foram pesados em um frasco de cabeça de espaço de 22 ml. Depois  
15 1,0 ml de água foi dispensado em um frasco de autoamostragem de 2 ml. O frasco de 2 ml com água foi depois diminuído no frasco de cabeça de espaço com um par de pinças e o frasco de cabeça de espaço foi fechado plissado. Este procedimento impediu imersão do ETHYLBLOC em água, mas porque o frasco de 2 ml não era tampado, o ETHYLBLOC seria exposto ao vapor de água.  
20

Para medir a liberação de 1-MCP dos filmes devido à exposição à umidade, as amostras de filme foram colocadas em um frasco de cabeça de espaço de 22 ml. Depois o frasco de autoamostragem de 2 ml enchido de  
25 1 ml de água foi diminuído cuidadosamente no frasco de cabeça de espaço com um par de pinças e o frasco de cabeça de espaço foi fechado plissado. Cuidado foi tomado para assegurar que a amostra não contatasse com a água diretamente. Os frascos de cabeça de espaço contendo as amostras de vapor foram colocados no forno classificador, e a medição da análise do  
30 espaço de cabeça foi tirada após um período de tempo dado. Cada frasco foi amostrado uma vez, ou seja, um frasco novo foi usado para obter cada ponto de dados para estudos de liberação de tempo.

A concentração de 1-MCP foi estimada usando ciclopenteno para calibrar o detector. O procedimento foi para calibrar a cromatografia gasosa preparando os frascos que continham 1-3  $\mu\text{L}$  de uma solução de 0,01 g/ml de ciclopenteno em hexano. Esta solução evapora completamente no frasco de cabeça de espaço em temperatura ambiente para dar uma quantidade conhecida de vapor de ciclopenteno.

Os resultados da análise do espaço de cabeça estão resumidos na Figura 1 e nas Tabelas 1 - 4.

Tabela 1. Resultados da Imersão em Água.

Amostra	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
ETHYLBLOC (operação nº1)	26
ETHYLBLOC (operação nº2)	28
Amostra 1 (3:1 POLYOX : ETHYLBLOC)	19,6
Amostra 2 (9:1 POLYOX : ETHYLBLOC)	9,8

10 Tabela 2. Resultados da Exposição à Umidade para ETHYLBLOC.

Tempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
0,25	0,3
0,5	0,4
24 (operação nº1)	10,3
24 (operação nº2)	9,3
43 (operação nº1)	15,1
43 (operação nº2)	15,8

Tabela 3. Resultados da Exposição à Umidade para Amostra 1.

Tempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
1,5	2,7
24 (operação nº1)	30,2
24 (operação nº2)	32,2
48	20,7

**Tabela 4.** Resultados da Exposição à Umidade para Amostra 1 e 2

Tempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
5 (operação nº1)	2,2
5 (operação nº2)	2,9
16 (operação nº1)	29,5
16 (operação nº2)	19,3
49 (operação nº1)	27,9
49 (operação nº2)	30,9

Os resultados acima indicam que formando um filme solúvel em água contendo um complexo de 1-MCP pode permitir a liberação de 1-MCP em exposição à umidade ou imersão em água. Para exposição à umidade; os filmes solúveis em água contendo o complexo de 1-MCP podem liberar 1-MCP 1,5 a 2 vezes mais rápido que as amostras de controle de complexo de 1-MCP como um pó. Sob exposição à água líquida, o complexo de 1-MCP como um pó liberou 1-MCP mais rápido, porém várias formulações de filmes podem prover uma taxa de liberação mais rápida, desse modo fornecendo a taxa de liberação aumentada, se desejado, junto com manuseio melhorado.

O uso de um filme solúvel em água diretamente incorporando o complexo de agente de bloqueio de etileno pode prover uma liberação mais conveniente e eficiente, menos etapas de processamento, e pode aumentar o controle na liberação do agente de bloqueio de etileno quando comparado à técnica anterior que usa o complexo diretamente como um pó, comprime o pó em um comprimido, inclui o pó dentro de um sachê feito de polímeros insolúveis ou solúveis em água, incorpora (como um complexo ou como gás de 1-MCP) em um filme hidrofóbico, ou incorpora o complexo em um revestimento de gel em um substrato insolúvel. Adicionalmente, filmes podem prover operações em pequena escala, incluindo embalagem individual.

Liberação de 1-MCP de um sachê era também investigada. Um sachê foi formado usando um tecido de polipropileno não-tecido (material não-tecido 5D49 PP, uma folha fina porosa de polipropileno de homopolímero não-ligado contínuo, disponível de The Dow Chemical Co., Midland, MI).

As folhas não-tecidas foram cortadas em pedaços retangulares de 10 mm por 30 mm. Dois dos pedaços foram colocados em cima um do outro e dobrados pela metade, criando uma bolsa em camadas duplas (para minimizar a perda de pó ou exposição através de um sachê de camada simples). Duas bordas da bolsa foram vedadas com um vedador IMPULSE, depois 10 mg de ETHYLBLOC foram colocados dentro da bolsa e a borda final vedada.

As análises do espaço de cabeça foram conduzidas para sachês imersos em água e expostos à umidade. Quando os sachês foram imergidos em água, mais que 90 por cento do 1-MCP que eles continham foram liberados. Quando exposto à umidade, os resultados de liberação de 1-MCP estão dados na Tabela 5.

Tabela 5. Sachês Expostos à Umidade.

Tempo (horas)	1-MCP liberado, ppm/mg ETHYLBLOC
4 (operação nº1)	5,66
4 (operação nº2)	6,14
48 (operação nº1)	23,3
48 (operação nº2)	23,3

A Figura 2 graficamente ilustra os resultados experimentais para taxas de liberação para vários filmes, sachês, e substratos compreendendo ou revestidos com composições compreendendo ETHYLBLOC ("EB") de acordo com as modalidades reveladas aqui. Estes resultados ilustram várias composições, incluindo polímeros solúveis em água (filmes de POLYOX, filmes de poli(álcool vinílico)), como também substratos permeáveis em água (sachê não-tecido), entre outros, comparado à liberação de 1-MCP de pós ou comprimidos de ETHYLBLOC ("EB") quando exposto à umidade. Estes resultados indicam que a escolha do polímero e método de liberação são meios eficazes para variar as características de liberação de tempo do agente de bloqueio de etileno da composição.

Na geração dos dados para a Figura 2, os materiais a seguir foram usados:

Cera de parafina IGI 1240A foi comprada de IGI, Inc. Material

não-tecido 5D49 PP foi obtido de The Dow Chemical Company (Midland, MI). É uma folha fina porosa de um tecido de polipropileno de homopolímero ligado contínuo, com o peso do tecido por área de 17 g/m<sup>2</sup>. POLYOX WSR N80 foi obtido de The Dow Chemical Company (Midland, MI). Polímeros  
5 VERSIFY DE2400 e AFFINITY 8150 foram obtidos de The Dow Chemical Company (Midland, MI) como péletes.

A preparação dos protótipos foi feita sob condições atmosféricas; uma caixa seca não foi usada. Exposição do ETHYLBLOC à água, umidade, e temperatura foi minimizada preparando as amostras tão rapidamente quanto possível e sob conclusão imediatamente armazenando em um re-  
10 cipiente vedado contendo ar ambiente.

Preparação dos protótipos de papelão revestido com cera:

0,13 g de cera de parafina sólida foi quebrado em pedaços pequenos e uniformemente distribuída em um pedaço de papelão corrugado,  
15 10 mm x 30 mm de tamanho. A amostra de papelão foi colocada em uma chapa elétrica e aquecida para ca. 70°C para permitir a parafina se fundir. 10 mg de ETHYLBLOC foram depois uniformemente borrifados em cima da parafina fundida, e a amostra foi removida da chapa elétrica para esfriar.

Preparação dos sachês:

20 Folhas não-tecidas foram cortadas em pedaços retangulares de 10 mm x 30 mm de tamanho. 2 destes pedaços foram colocados em cima um do outro, e dobrados pela metade, para criar uma bolsa em camadas duplas. 10 mg de ETHYLBLOC foram colocados dentro da bolsa e as bordas vedadas com um vedador IMPULSE.

## 25 Preparação das amostras de filme

### Grupo 1

Polímero POLYOX WSR N80 em uma forma em pó foi completamente misturado a seco com ETHYLBLOC na razão de 3:1. O pó resultante foi comprimido a 93°C sob pressão. As tiras de 10 mm x 30 mm foram  
30 cortadas do filme resultante.

Polímero VERSIFY DE2400 em uma forma de pélete foi misturado a seco com ETHYLBLOC na razão de 3:1. A mistura resultante foi

comprimida a 93°C sob pressão. As tiras de 10 mm x 30 mm foram cortadas do filme resultante.

Polímero AFFINITY 8150 em uma forma de pélete foi misturado a seco com ETHYLBLOC na razão de 3:1. A mistura resultante foi comprimida a 140°C sob pressão. As tiras de 10 mm x 30 mm foram cortadas do filme resultante.

### Grupo 2

Polímero POLYOX WSR N80 em uma forma em pó foi misturado a seco com ETHYLBLOC na razão de 9:1. O pó resultante foi comprimido a 140°C sob pressão. As tiras de 10 mm x 30 mm foram cortadas do filme resultante.

Polímero VERSIFY DE2400 em uma forma de pélete foi misturado com ETHYLBLOC na razão de 9:1. A mistura resultante foi comprimida a 93°C sob pressão. As tiras de 10 mm x 30 mm foram cortadas do filme resultante.

Polímero AFFINITY 8150 em uma forma de pélete foi misturado a seco com ETHYLBLOC na razão de 9:1. A mistura resultante foi comprimida a 93°C sob pressão. As tiras de 10 mm x 30 mm foram cortadas do filme resultante.

Todas estas amostras foram imergidas em água e os dados registrados que formam a base da Figura 2.

Vantajosamente, as modalidades reveladas aqui podem prover incorporação direta do complexo de agente de bloqueio de etileno em um filme solúvel em água oferecendo uma ou mais das vantagens a seguir (1) doseamento completamente variável, (2) manuseio fácil e seguro, e (3) características de liberação ótimas ou controláveis. Em algumas modalidades, por exemplo, o usuário pode simplesmente rasgar a quantidade necessária e não ficar limitado a quantidades distintas (comprimidos, sachês, etc.). Incorporação dos agentes de bloqueio de etileno, tais como 1-MCP, em um filme permite uma demora leve na liberação de 1-MCP como água inicial penetra o filme. Isto é desejado para minimizar a exposição do trabalhador tanto ao vapor de 1-MCP como ao complexo de agente de bloqueio de etileno. Adi-

cionalmente, a área de superfície grande fornecida pelos filmes pode dar uma liberação de agente de bloqueio de etileno grande uma vez o filme foi penetrado inicialmente. Os filmes hidrófilos podem também permitir liberação mais rápida que um comprimido sólido ou um filme hidrofóbico, transportando água ao complexo sem a necessidade por aditivos. Adicionalmente, filmes e outras estruturas e substratos que incorporam complexos de agentes de bloqueio de etileno revelados aqui podem prover bloqueio de etileno desejado, e pode obviar a necessidade por uma etapa de tratamento separada, tal como fumigação de estabelecimentos.

10 Vantajosamente, filmes solúveis em água ou parcialmente solúveis em água ou intumescíveis em água podem fornecer uma alternativa para manipular pó ou péletes diretamente. Adicionalmente, filmes solúveis em água podem ser suficientemente hidrófilos e de uma relação de aspectos suficiente que aditivos podem não ser requeridos tais como SAPs ou ingredientes efervescentes para intensificar a eficiência da liberação do agente de  
15 bloqueio de etileno.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de modalidades, aqueles versados na técnica, tendo benefício desta revelação, apreciarão que outras modalidades podem ser inventadas que não abandonem o escopo da invenção como revelado aqui. Conseqüentemente, o escopo da invenção deveria ser limitado apenas pelas reivindicações em anexo.

Todos os documentos de prioridade são aqui completamente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação for permitida. Também, todos os documentos citados aqui, incluindo  
25 procedimentos de testagem, são aqui completamente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação for permitida na proporção que tal revelação seja consistente com a descrição da presente invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição compreendendo:

um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

5

pelo menos um polímero solúvel em água;

em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero solúvel em água são misturados entre si.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o polí-

10

mero solúvel em água é selecionado do grupo que consiste em álcoois poli(vinílicos), óxidos de poliolefina, polímeros de éter de celulose, polímeros com base em celulose, amidos, amidos modificados, e combinações dos mesmos.

3. Composição de acordo com a reivindicação 3, em que os po-

15

límeros baseados em celulose compreendem metilcelulose, propilcelulose, etilcelulose, e hidroxietilcelulose.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o agen-

te de bloqueio de etileno compreende pelo menos um de um inibidor de etileno, um inibidor da biossíntese de etileno, e um inibidor de fosfolipase.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o agen-

20

te de bloqueio de etileno compreende 1-metilciclopropeno.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente

compreendendo um agente gerador de etileno.

7. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o hos-

25

pedeiro compreende pelo menos um dentre um agente de encapsulação molecular, um composto de inclusão, um composto de intercalação, um clatrato, um criptante, um polímero impresso molecular, e umas pinças moleculares.

8. Composição de acordo com a reivindicação 7, em que o agen-

te de encapsulação molecular compreende alfa-ciclodextrina.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente

30

compreendendo um polímero insolúvel em água.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o

complexo de agente de bloqueio de etileno compreende de 0,05 a 0,5 por

cento em peso de agente de bloqueio de etileno.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que uma razão de polímero solúvel em água para complexo de agente de bloqueio de etileno varia de 20:1 a 1:3 em peso.

5 12. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que uma razão de polímero solúvel em água para polímero insolúvel em água varia de 50:1 a 1:50.

10 13. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente compreendendo pelo menos um dentre um herbicida, um fungicida, um fator de crescimento, um inseticida, e um fertilizante.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente compreendendo água.

15 15. Filme, filme de multicamadas, fibra, fibra de multicomponentes, dispersão, emulsão, revestimento, espuma, não-tecido, pélete, ou floco compreendendo a composição como definida na reivindicação 1.

16. Composição compreendendo:

um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

pelo menos um polímero degradável;

20 em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero degradável são misturados entre si.

25 17. Composição de acordo com a reivindicação 16, em que o polímero degradável é selecionado do grupo que consiste em polímeros solúveis em água, polímeros intumescíveis em água, polímeros fotodegradáveis, polímeros UV-degradáveis, materiais de alteração de fase, e polímeros termoinstáveis.

18. Estrutura de multicomponentes compreendendo:

30 um primeiro componente compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero degradável, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

um segundo componente compreendendo um complexo de a-

gente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero degradável, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro;

5 em que o primeiro componente é disposto sobre o segundo componente.

19. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que a estrutura de multicomponentes é selecionada do grupo que consiste em filmes em multicamadas e fibras de multicomponentes.

10 20. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que o pelo menos um polímero degradável na primeira estrutura é diferente que o pelo menos um polímero degradável na segunda estrutura.

15 21. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que uma taxa de liberação do agente de bloqueio de etileno da primeira estrutura é diferente que uma taxa de liberação do agente de bloqueio de etileno da segunda estrutura.

22. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que um mecanismo de liberação para liberação do agente de bloqueio de etileno da primeira estrutura é diferente que um mecanismo de liberação para liberação do agente de bloqueio de etileno da segunda estrutura.

20 23. Dispersão compreendendo:

um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

25 pelo menos um polímero selecionado do grupo que consiste em polímeros solúveis em água, polímeros intumescíveis em água, polímeros reativos em água, polímeros fotodegradáveis, materiais de alteração de fase, e polímeros UV-degradáveis.

24. Revestimento ou espuma compreendendo a dispersão como definida na reivindicação 23.

30 25. Revestimento ou espuma compreendendo a espuma de acordo com a reivindicação 24, em que a espuma foi pelo menos parcialmente secada.

26. Processo de formar uma estrutura incorporando um agente

de bloqueio de etileno compreendendo:

misturar um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro com pelo menos um polímero fotodegradável ou solúvel em água termicamente processável para formar uma composição, e

processar a composição para formar uma estrutura.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende pelo menos um dentre moldagem por compressão, extrusão, moldagem por injeção, moldagem a sopro, fiação seca, fiação por fundição, fiação úmida, fundição em solução, secagem por pulverização, fiação em solução, sopro de filme, calandragem, moldagem rotacional, moldagem por injeção de pó, tixomoldagem.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende formar uma dispersão compreendendo a composição, e revestir ou impregnar um substrato com a dispersão.

29. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende formar uma dispersão compreendendo a composição, escumar a dispersão, e remover pelo menos uma porção de um meio líquido da dispersão.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, em que o processamento adicionalmente compreende revestir ou impregnar um substrato com a dispersão escumada.

31. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende extrusar a composição para formar uma fibra ou um componente de uma fibra de multicomponentes.

32. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o agente de bloqueio de etileno compreende 1-metilciclopropeno.

33. Composição como definida na reivindicação 26, em que o polímero fotodegradável compreende copolímeros de etileno-monóxido de carbono.

34. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que a composição adicionalmente compreende um polímero insolúvel em água.

35. Processo de acordo com a reivindicação 28, em que o substrato compreende pelo menos um dentre um tecido, não-tecido, filme, semente, planta, areia, humo, fruta, vegetal, grão, metal, papel, e madeira.

5 36. Processo de acordo com a reivindicação 30, em que o substrato compreende pelo menos um dentre um tecido, não-tecido, filme, semente, planta, areia, humo, fruta, vegetal, grão, metal, papel, e madeira.

37. Método de expor plantas a um agente de bloqueio de etileno, o método compreendendo:

10 colocar uma composição compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e um polímero degradável próxima de uma planta;

expor o polímero degradável a uma condição que realizará a liberação de um agente de bloqueio de etileno do complexo de agente de bloqueio de etileno.

15 38. Método de acordo com a reivindicação 37, em que o polímero degradável compreende pelo menos um dentre um polímero solúvel em água e um polímero insolúvel em água, e em que a exposição compreende contatar a composição com água líquida.

20 39. Método de acordo com a reivindicação 37, em que o polímero degradável compreende pelo menos um dentre um polímero solúvel em água e um polímero insolúvel em água, e em que a exposição compreende contatar a composição com vapor de água.

40. Método de acordo com a reivindicação 37, em que o polímero degradável compreende um polímero fotodegradável, e em que a exposição compreende expor a composição à luz solar.

25 41. Estrutura de multicomponentes compreendendo:

um primeiro componente compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero degradável, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

30 um segundo componente compreendendo um agente gerador de etileno e pelo menos um polímero degradável;  
em que o primeiro componente é disposto sobre o segundo componente.

Fig 1

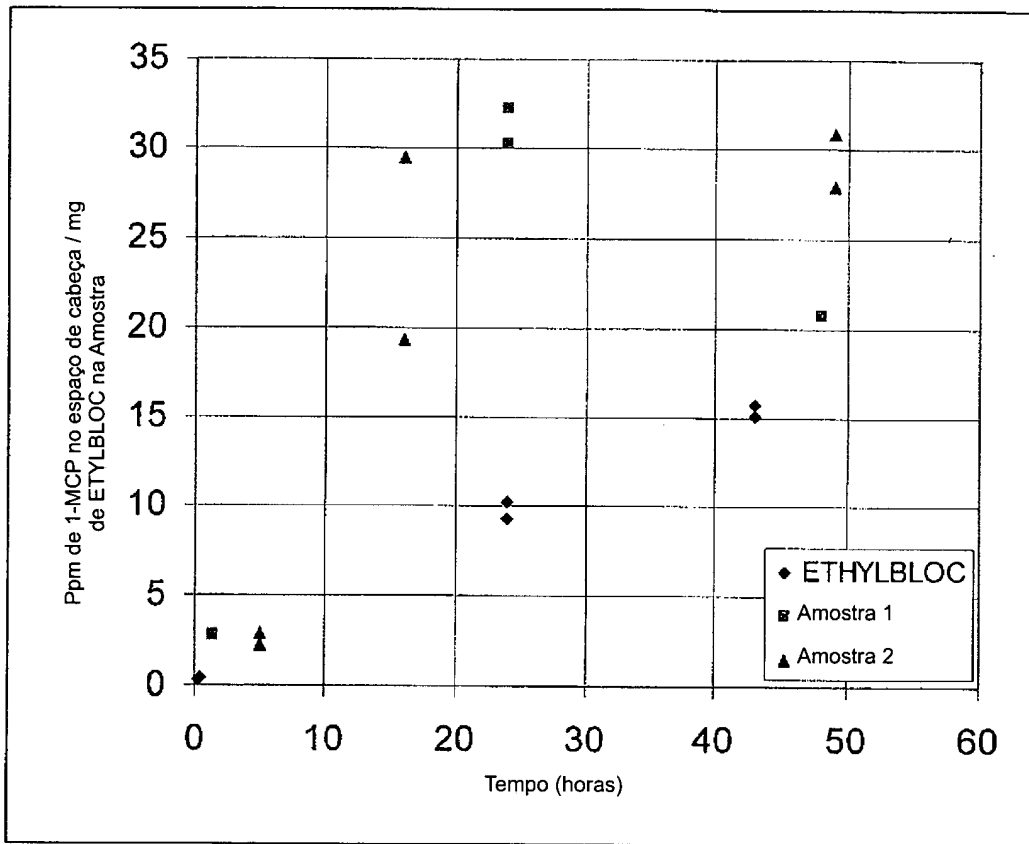
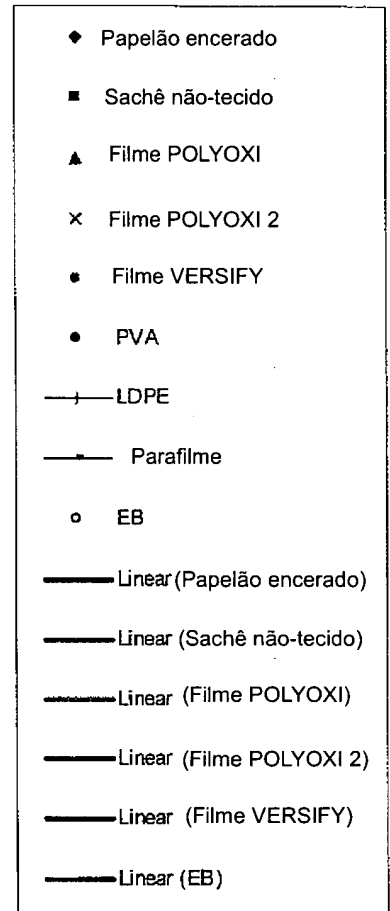
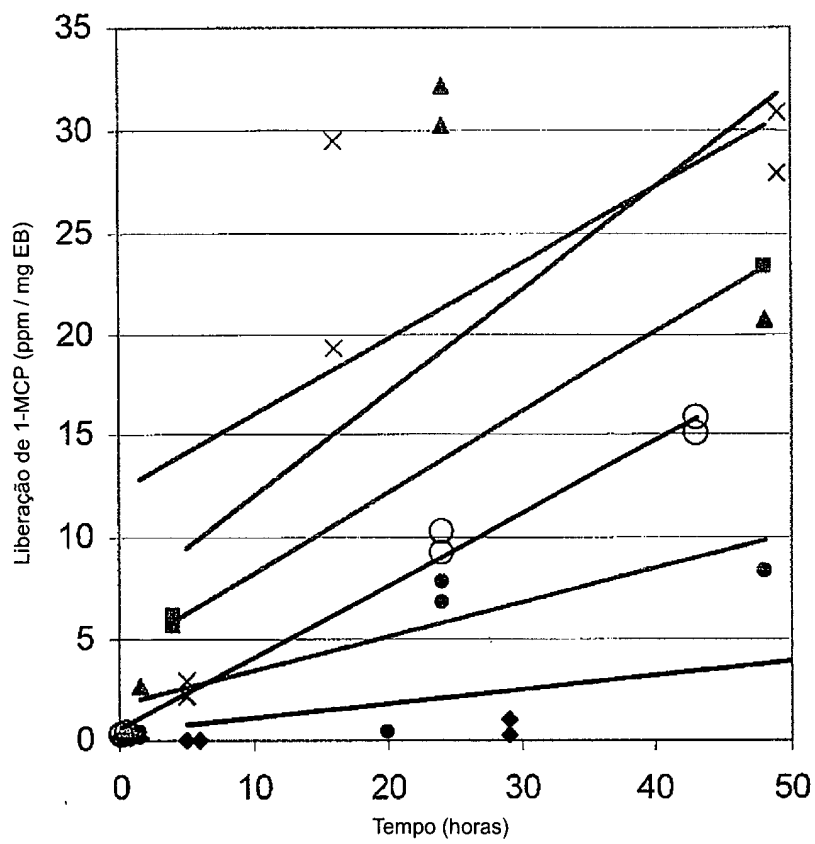


Fig 2



**RESUMO**

Patente de Invenção: "LIBERAÇÃO DE AGENTES DE BLOQUEIO E/OU PROMOÇÃO DE ETILENO".

5 A presente invenção refere-se a uma composição incluindo um complexo de agente de bloqueio de etileno formado do produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro, e pelo menos um polímero solúvel em água, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero solúvel em água são misturados entre si, é revelada.



## REIVINDICAÇÕES

1. Composição compreendendo:  
um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e  
5 pelo menos um polímero solúvel em água;  
em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero solúvel em água são misturados entre si.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero solúvel em água é selecionado do grupo que consiste em alcoóis poli(vinílicos), óxidos de poliolefina, polímeros de éter de celulose, polímeros  
10 com base em celulose, amidos, amidos modificados, e combinações dos mesmos.
3. Composição de acordo com a reivindicação 3, em que os polímeros baseados em celulose compreendem metilcelulose, propilcelulose,  
15 etilcelulose, e hidroxietilcelulose.
4. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de bloqueio de etileno compreende pelo menos um de um inibidor de etileno, um inibidor da biossíntese de etileno, e um inibidor de fosfolipase.
5. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o agente  
20 de bloqueio de etileno compreende 1-metilciclopropeno.
6. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente compreendendo um agente gerador de etileno.
7. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o hospedeiro compreende pelo menos um dentre um agente de encapsulação molecular, um composto de inclusão, um composto de intercalação, um clatrato,  
25 um criptante, um polímero impresso molecular, e umas pinças moleculares.
8. Composição de acordo com a reivindicação 7, em que o agente de encapsulação molecular compreende alfa-ciclodextrina.
9. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente  
30 compreendendo um polímero insolúvel em água.
10. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende de 0,05 a 0,5 por

cento em peso de agente de bloqueio de etileno.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que uma razão de polímero solúvel em água para complexo de agente de bloqueio de etileno varia de 20:1 a 1:3 em peso.

5 12. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que uma razão de polímero solúvel em água para polímero insolúvel em água varia de 50:1 a 1:50.

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente compreendendo pelo menos um dentre um herbicida, um fungicida, um fator de crescimento, um inseticida, e um fertilizante.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, adicionalmente compreendendo água.

15. Filme, filme de multicamadas, fibra, fibra de multicomponentes, dispersão, emulsão, revestimento, espuma, espuma, não-tecido, pelota, ou floco compreendendo a composição de acordo com a reivindicação 1.

16. Composição compreendendo:

um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

pelo menos um polímero degradável;

20 em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero degradável são misturados entre si.

17. Composição de acordo com a reivindicação 16, em que o polímero degradável é selecionado do grupo que consiste em polímeros solúveis em água, polímeros intumescíveis em água, polímeros fotodegradáveis, polímeros UV-degradáveis, materiais de alteração de fase, e polímeros termoinstáveis.

18. Estrutura de multicomponentes compreendendo:

um primeiro componente compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero degradável, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

um segundo componente compreendendo um complexo de a-

gente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero degradável, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro;

5 em que o primeiro componente é disposto sobre o segundo componente.

19. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que a estrutura de multicomponentes é selecionada do grupo que consiste em filmes em multicamadas e fibras de multicomponentes.

10 20. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que o pelo menos um polímero degradável na primeira estrutura é diferente que o pelo menos um polímero degradável na segunda estrutura.

15 21. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que uma taxa de liberação do agente de bloqueio de etileno da primeira estrutura é diferente que uma taxa de liberação do agente de bloqueio de etileno da segunda estrutura.

22. Estrutura de multicomponentes de acordo com a reivindicação 18, em que um mecanismo de liberação para liberação do agente de bloqueio de etileno da primeira estrutura é diferente que um mecanismo de liberação para liberação do agente de bloqueio de etileno da segunda estrutura.

20 23. Dispersão compreendendo:

um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

25 pelo menos um polímero selecionado do grupo que consiste em polímeros solúveis em água, polímeros intumescíveis em água, polímeros reativos em água, polímeros fotodegradáveis, materiais de alteração de fase, e polímeros UV-degradáveis.

24. Revestimento ou espuma compreendendo a dispersão de acordo com a reivindicação 23.

30 25. Revestimento ou espuma compreendendo a espuma de acordo com a reivindicação 24, em que a espuma foi pelo menos parcialmente secada.

26. Processo de formar uma estrutura incorporando um agente

de bloqueio de etileno compreendendo:

misturar um complexo de agente de bloqueio de etileno compreendendo o produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro com pelo menos um polímero fotodegradável ou solúvel em água termicamente processável para formar uma composição, e

processar a composição para formar uma estrutura.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende pelo menos um dentre moldagem por compressão, extrusão, moldagem por injeção, moldagem a sopro, fiação seca, fiação por fundição, fiação úmida, fundição em solução, secagem por pulverização, fiação em solução, sopro de filme, calandragem, moldagem rotacional, moldagem por injeção de pó, tixomoldagem.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende formar uma dispersão compreendendo a composição, e revestir ou impregnar um substrato com a dispersão.

29. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende formar uma dispersão compreendendo a composição, escumar a dispersão, e remover pelo menos uma porção de um meio líquido da dispersão.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, em que o processamento adicionalmente compreende revestir ou impregnar um substrato com a dispersão escumada.

31. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o processamento compreende extrusar a composição para formar uma fibra ou um componente de uma fibra de multicomponentes.

32. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que o agente de bloqueio de etileno compreende 1-metilciclopropeno.

33. Composição de acordo com a reivindicação 26, em que o polímero fotodegradável compreende copolímeros de etileno-monóxido de carbono.

34. Processo de acordo com a reivindicação 26, em que a composição adicionalmente compreende um polímero insolúvel em água.

35. Processo de acordo com a reivindicação 28, em que o substrato compreende pelo menos um dentre um tecido, não-tecido, filme, semente, planta, areia, humo, fruta, vegetal, grão, metal, papel, e madeira.

5 36. Processo de acordo com a reivindicação 30, em que o substrato compreende pelo menos um dentre um tecido, não-tecido, filme, semente, planta, areia, humo, fruta, vegetal, grão, metal, papel, e madeira.

37. Método de expor plantas a um agente de bloqueio de etileno, o método compreendendo:

10 colocar uma composição compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e um polímero degradável próxima de uma planta;

expor o polímero degradável a uma condição que realizará a liberação de um agente de bloqueio de etileno do complexo de agente de bloqueio de etileno.

15 38. Método de acordo com a reivindicação 37, em que o polímero degradável compreende pelo menos um dentre um polímero solúvel em água e um polímero insolúvel em água, e em que a exposição compreende contatar a composição com água líquida.

20 39. Método de acordo com a reivindicação 37, em que o polímero degradável compreende pelo menos um dentre um polímero solúvel em água e um polímero insolúvel em água, e em que a exposição compreende contatar a composição com vapor de água.

40. Método de acordo com a reivindicação 37, em que o polímero degradável compreende um polímero fotodegradável, e em que a exposição compreende expor a composição à luz solar.

25 41. Estrutura de multicomponentes compreendendo:

um primeiro componente compreendendo um complexo de agente de bloqueio de etileno e pelo menos um polímero degradável, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno compreende um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro; e

30 um segundo componente compreendendo um agente gerador de etileno e pelo menos um polímero degradável;  
em que o primeiro componente é disposto sobre o segundo componente.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"LIBERAÇÃO DE AGENTES DE BLOQUEIO E/OU PROMOÇÃO DE ETILENO"**.

5 A presente invenção refere-se a uma composição incluindo um complexo de agente de bloqueio de etileno formado do produto de um agente de bloqueio de etileno e um hospedeiro, e pelo menos um polímero solúvel em água, em que o complexo de agente de bloqueio de etileno e o pelo menos um polímero solúvel em água são misturados entre si, é revelada.