



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

(11) PI 0903345-9 B1

(22) Data do Depósito: 12/03/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO COMPLEXOS DE CICLOPROPENO E SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO

(51) Int.Cl.: B01J 13/02; C07C 13/04

(30) Prioridade Unionista: 13/03/2008 US 61/069324

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY

(72) Inventor(es): RICHARD MARTIN JACOBSON; PHILIP JOHN RANLY

“COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO COMPLEXOS DE
CICLOPROPENO E SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO”

FUNDAMENTOS:

[001] É freqüentemente útil fornecer um complexo de ciclopropeno (isto é, um ou mais ciclopropenos encapsulados por um ou mais agentes encapsulantes moleculares). Complexos de ciclopropeno são algumas vezes fabricados dissolvendo-se o agente encapsulante molecular em água e depois introduzindo-se o ciclopropeno na solução líquida. Usualmente, a água depois é removida da mistura de modo que o complexo de ciclopropeno pode ser armazenado, transportado, e manejado como um pó. Por exemplo, US 6.953.540 divulga um método contínuo para preparar ciclopropenos encapsulados.

[002] Uma desvantagem comum para tais processos previamente conhecidos é que a operação de remover água libera um pouco do ciclopropeno do complexo de ciclopropeno. O ciclopropeno que é liberado do complexo de ciclopropeno é normalmente perdido, através de difusão na atmosfera, através de decomposição devido à colisão com outras moléculas, através de outros mecanismos, ou através de uma combinação destes. É desejado fornecer composições que contêm complexo de ciclopropeno, que contêm baixo nível de água, e que têm altos níveis de ciclopropeno.

DECLARAÇÃO DA INVENÇÃO:

[003] Em um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição compreendendo

- (a) um ou mais complexos de ciclopropeno, e
- (b) 0 a 10% de água em peso com base no peso da dita composição,

[004] em que a razão em mol de ciclopropeno na dita composição para agente encapsulante molecular na dita composição é 0,92:1 ou maior.

[005] Em um segundo aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição compreendendo

- (a) 80% ou mais de um ou mais complexos de ciclopropeno, em peso

com base no peso de dita composição, e

[006] (b) 0 a 10% de água, em peso com base no peso de dita composição, em que a dita composição é um pó e em que, em uma imagem bidimensional de uma amostra representativa do dito pó, 20% ou mais da área das imagens das partículas do dito complexo de ciclopropeno, com base na área de todas as imagens de todas as partículas do dito complexo de ciclopropeno na dita imagem da dita amostra, está na forma de partículas do dito complexo de ciclopropeno que têm dimensão da largura de 10 micrômetros ou mais.

[007] Em um terceiro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para fabricar uma composição compreendendo um ou mais complexos de ciclopropeno, em que o dito processo compreende as etapas de

(i) adicionar água, ciclopropeno, e agente encapsulante molecular a um reator contínuo com tempo de residência de 15 minutos ou mais,

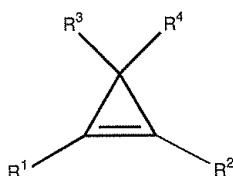
(ii) remover o material do dito reator contínuo, em que o dito material compreende água e complexo de ciclopropeno, e

(iii) remover subsequentemente a água do dito material para formar a dita composição, em que, depois da dita etapa de remover a água, a quantidade de água que permanece na dita composição é 0 a 10% em peso com base no peso da dita composição.

DESCRIÇÃO DETALHADA:

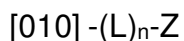
[008] Como usado aqui, quando uma razão é dita ser “X:1 ou maior,” razão esta que é considerada ser qualquer razão de Y:1 onde Y é maior do que ou igual a X.

[009] A prática da presente invenção envolve o uso de um ou mais ciclopropenos. Como usado aqui, “um ciclopropeno” é qualquer composto com a fórmula



em que cada R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é independentemente selecionado do grupo

que consiste de H e um grupo químico da fórmula:



[011] onde n é um número inteiro de 0 a 12. Cada L é um radical bivalente. Grupos L adequados incluem, por exemplo, radicais contendo um ou mais átomos selecionados de H, B, C, N, O, P, S, Si, ou misturas destes. Os átomos dentro de um grupo L podem ser conectados entre si por ligações simples, ligações duplas, ligações triplas, ou misturas destes. Cada grupo L pode ser linear, ramificado, cíclico, ou uma combinação destes. Em qualquer um grupo R (isto é, qualquer um de R¹, R², R³ e R⁴) o número total de heteroátomos (isto é, átomos que não são H nem C) é de 0 a 6. Independentemente, em qualquer grupo R o número total de átomos que não de hidrogênio é 50 ou menos. Cada Z é um radical monovalente. Cada Z é independentemente selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, halo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, iodato, isocianato, isocianido, isotiocianato, pentafluorotio, e um grupo químico O, em que G é um sistema de anel de 3 a 14 membros.

[012] Os grupos R¹, R², R³, e R⁴ são independentemente selecionados dos grupos adequados. Os grupos R¹, R², R³, e R⁴ podem ser os mesmos como um e outro, ou qualquer número deles pode ser diferente dos outros. Entre os grupos que são adequados para o uso como um ou mais de R¹, R², R³, e R⁴ são, por exemplo, grupos alifáticos, grupos óxi alifáticos, grupos alquilfosfonato, grupos cicloalifáticos, grupos cicloalquilsulfonila, grupos cicloalquilamino, grupos heterocíclicos, grupos arila, grupos heteroarila, halógenos, grupos silila, outros grupos, e misturas e combinações destes. Grupos que são adequados para o uso como um ou mais de R¹, R², R³, e R⁴ podem ser substituídos ou não substituídos. Independentemente, grupos que são adequados para o uso como um ou mais de R¹, R², R³, e R⁴ podem ser conectados diretamente ao anel de ciclopropeno ou podem ser conectados ao anel de ciclopropeno através de um grupo interveniente tal como, por exemplo, um grupo contendo heteroátomo.

[013] Entre os grupos R¹, R², R³, e R⁴ adequados estão, por exemplo,

grupos alifáticos. Alguns grupos alifáticos adequados incluem, por exemplo, grupos alquila, alquenila, e alquinila. Grupos alifáticos adequados podem ser lineares, ramificados, cíclicos, ou uma combinação destes. Independentemente, grupos alifáticos adequados podem ser substituídos ou não substituídos.

[014] Como usado aqui, um grupo químico de interesse dito ser “substituído” se um ou mais átomos de hidrogênio do grupo químico de interesse é substituído por um substituinte. É considerado que tais grupos substituídos podem ser fabricados por qualquer método, incluindo, mas não limitados à fabricação da forma não substituída do grupo químico de interesse e depois realização de uma substituição. Substituintes adequados incluem, por exemplo, alquila, alquenila, acetilamino, alcóxi, alcoxialcóxi, alcoxicarbonila, alcoxiímio, carbóxi, halo, haloalcóxi, hidróxi, alquilsulfonila, alquiltio, trialkilsilila, dialquilamino, e combinações destes. Um substituinte adequado adicional, que, se presente, pode estar presente sozinho ou em combinação com um outro substituinte adequado, é

[015] $-(L)_m-Z$

[016] onde m é 0 a 8, e onde L e Z são definidos aqui acima. Se mais do que um substituinte estiver presente em um único grupo químico de interesse, cada substituinte pode substituir um átomo de hidrogênio diferente, ou um substituinte pode ser ligado a um outro substituinte, que por sua vez é ligado ao grupo químico de interesse, ou uma combinação destes.

[017] Entre os grupos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 adequados estão, por exemplo, grupos óxi alifáticos substituídos e não substituídos, tais como, por exemplo, alcenóxi, alcóxi, alcinóxi, e alcoxicarbonilóxi.

[018] Também entre os grupos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 adequados estão, por exemplo, alquilfosfonato substituído e não substituído, alquilfosfato substituído e não substituído, alquilamino substituído e não substituído, alquilsulfonila substituído e não substituído, alquilcarbonila substituído e não substituído, e alquilaminossulfonila substituído e não substituído, incluindo, por exemplo,

[024] Também entre os grupos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 adequados estão, por exemplo, hidrogênio, flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, iodato, isocianato, isocianido, isotiocianato, pentafluorotio; acetóxi, carboetóxi, cianato, nitrato, perclorato, alenila; butilmercapto, dietilfosfonato, dimetilfenilsilila, isoquinolila, mercapto, naftila, fenóxi, fenila, piperidino, piridila, quinolila, trietilsilila, trimetilsilila; e análogos substituídos destes.

[025] Como usado aqui, o grupo químico G é um sistema de anel de 3 a 14 membros. Sistemas de anel adequados como o grupo químico G podem ser substituídos ou não substituídos; eles podem ser aromáticos (incluindo, por exemplo, fenila e naftila) ou alifáticos (incluindo alifático insaturado, alifático parcialmente saturado, ou alifático saturado); e eles podem ser carbocíclicos ou heterocíclicos. Entre grupos G heterocíclicos, alguns heteroátomos adequados são, por exemplo, nitrogênio, enxofre, oxigênio, e combinações destes. Sistemas de anel adequados como o grupo químico G podem ser monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, policíclicos, spiro, ou fundidos; entre sistemas de anel de grupo químico G adequados que são bicíclicos, tricíclicos, ou fundidos, os vários anéis em um único grupo químico G podem ser todos do mesmo tipo ou podem ser de dois ou mais tipos (por exemplo, um anel aromático pode ser fundido com um anel alifático).

[026] Em algumas formas de realização, G é um sistema de anel que contém um anel de 3 membros saturado ou insaturado, tal como, por exemplo, um anel de ciclopropano, ciclopropeno, epóxido, ou aziridina substituído ou não substituído.

[027] Em algumas formas de realização, G é um sistema de anel que contém um anel heterocíclico de 4 membros; em algumas de tais formas de realização, o anel heterocíclico contém exatamente um heteroátomo. Independentemente, em algumas formas de realização, G é um sistema de anel que contém um anel heterocíclico com 5 ou mais membros; em algumas de tais

formas de realização, o anel heterocíclico contém 1 a 4 heteroátomos. Independentemente, em algumas formas de realização, o anel em G é não substituído; em outras formas de realização, o sistema de anel contém 1 a 5 substituintes; em algumas das formas de realização em que G contém substituintes, cada substituinte é independentemente escolhido dos substituintes descritos aqui acima. Também adequadas são formas de realização em que G é um sistema de anel carbocíclico.

[028] Em algumas formas de realização, cada G é independentemente um fenila, piridila, cicloexila, ciclopentila, cicloeptila, pirrolila, furila, tiofenila, triazolila, pirazolila, 1,3-dioxolanila, ou morfolinila substituído ou não substituído. Entre estas formas de realização incluem aquelas formas de realização, por exemplo, em que G é fenila, ciclopentila, cicloeptila, ou cicloexila não substituídos ou substituídos. Em algumas destas formas de realização, G é ciclopentila, cicloeptila, cicloexila, fenila, ou fenila substituído. Entre formas de realização em que G é fenila substituído estão formas de realização, por exemplo, em que existem 1, 2, ou 3 substituintes. Independentemente, também entre as formas de realização em que G é fenila substituído estão as formas de realização, por exemplo, em que os substituintes são independentemente selecionados de metila, metóxi, e halo.

[029] Também consideradas são formas de realização em que R^3 e R^4 são combinados em um único grupo, que é ligado ao átomo de carbono número 3 do anel de ciclopropeno por uma ligação dupla. Alguns de tais compostos são descritos na Publicação de Patente US 2005/0288189.

[030] Em algumas formas de realização, um ou mais ciclopropenos são usados em que um ou mais de R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 são hidrogênio. Em algumas formas de realização, R^1 ou R^2 ou tanto R^1 quanto R^2 são hidrogênio. Independentemente, em algumas formas de realização, R^3 ou R^4 ou tanto R^3 quanto R^4 são hidrogênio. Em algumas formas de realização, R^2 , R^3 , e R^4 são hidrogênio.

[031] Em algumas formas de realização, um ou mais de R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 são uma estrutura que não tem nenhuma ligação dupla. Independentemente, em algumas formas de realização, um ou mais de R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 são uma estrutura que não tem nenhuma ligação tripla. Independentemente, em algumas formas de realização, um ou mais de R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 são uma estrutura que não tem nenhum substituinte de átomo de halógeno.

[032] Independentemente, em algumas formas de realização, um ou mais de R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 são uma estrutura que não tem nenhum substituinte que é iônico.

[033] Em algumas formas de realização, um ou mais dos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 é hidrogênio ou alquila (C_1 - C_{10}). Em algumas formas de realização, cada um dos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 é hidrogênio ou alquila (C_1 - C_8). Em algumas formas de realização, cada um dos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 é hidrogênio ou alquila (C_1 - C_4).

[034] Em algumas formas de realização, cada um dos R^1 , R^2 , R^3 , e R^4 é hidrogênio ou metila. Em algumas formas de realização, R^1 é alquila (C_1 - C_4) e cada um dos R^2 , R^3 , e R^4 é hidrogênio. Em algumas formas de realização, R^1 é metila e cada um dos R^2 , R^3 , e R^4 é hidrogênio, e o ciclopropeno é aqui conhecido como 1-metilciclopropeno ("1-MCP").

[035] Em algumas formas de realização, um ciclopropeno é usado tendo um ponto de ebulição em uma pressão atmosférica de 50° C ou menor; ou 25° C ou menor; ou 15° C ou menor. Independentemente, em algumas formas de realização, um ciclopropeno é usado tendo um ponto de ebulição em uma pressão atmosférica de -100° C ou maior; -50° C ou maior; ou -25° C ou maior; ou 0° C ou maior.

[036] A prática da presente invenção envolve o uso de um ou mais agentes encapsulantes moleculares. Os agentes encapsulantes moleculares adequados incluem, por exemplo, agentes encapsulantes moleculares orgânicos e inorgânicos. Os agentes encapsulantes moleculares orgânicos adequados incluem, por exemplo, ciclodextrinas substituídas, ciclodextrinas não substituídas,

e éteres coroa. Os agentes encapsulantes moleculares inorgânicos adequados incluem, por exemplo, zeólitos. O agente encapsulante molecular preferido variará dependendo da estrutura do ciclopropeno ou ciclopropenos sendo usados.

[037] Em algumas formas de realização, o agente encapsulante molecular contém uma ou mais ciclodextrinas. Em algumas formas de realização, cada agente encapsulante molecular que é usado é uma ciclodextrina.

[038] As ciclodextrinas são compostos cujas moléculas são estruturas em forma de cone que têm estruturas as quais são fabricadas de 6 ou mais unidades de glicose. Como aqui usado, uma declaração de que uma ciclodextrina é fabricada a partir de certas unidades de glicose deve ser entendida como uma descrição da estrutura da molécula de ciclodextrina, que pode ou não pode ser atualmente fabricada reagindo-se aquelas certas moléculas de glicose. As ciclodextrinas podem ser fabricadas de tantas quantas 32 unidades de glicose. As ciclodextrinas que são fabricadas a partir de 6, 7, e 8 unidades de glicose são conhecidas, respectivamente, como alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina, e gama-ciclodextrina. Algumas ciclodextrinas são disponíveis, por exemplo, da Wacker Biochem Inc., Adrian, MI, assim como outros vendedores.

[039] Independente do número de unidades de glicose na ciclodextrina, a classe de compostos chamados de “ciclodextrinas” é considerada também aqui incluir os derivados de moléculas de ciclodextrina. Isto é, o termo “ciclodextrina” aqui se aplica às moléculas que são estruturas em forma de cone as quais têm estruturas que são fabricadas de 6 ou mais unidades de glicose e também se aplica aos derivados de tais moléculas, quando tais derivados são capazes de se desempenhar como agentes encapsulantes moleculares. Alguns derivados adequados são, por exemplo, moléculas que têm uma estrutura que é (ou pode ser) formada pela adição de um grupo alquila (tal como, por exemplo, um grupo metila) a uma ciclodextrina. Algum outro derivado é, por exemplo, as moléculas que têm uma estrutura que é (ou pode ser) formadas pela adição de um grupo hidroxialquila (tal como, por exemplo, um grupo hidroxipropila) a uma

ciclodextrina. Alguns derivados que são considerados “ciclodextrinas” são, por exemplo, beta-ciclodextrina parcialmente metilada e alfa-ciclodextrina parcialmente hidroxipropilada.

[040] Em algumas formas de realização, exatamente uma da alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina, ou gama-ciclodextrina é usada. Em algumas formas de realização, uma mistura de dois ou mais das alfa-ciclodextrina, beta-ciclodextrina, e gama-ciclodextrina são usadas. Em algumas formas de realização, alfa-ciclodextrina é usada. Em algumas formas de realização, nenhum agente encapsulante molecular outro que não a alfa-ciclodextrina é usado.

[041] As misturas de agentes encapsulantes moleculares adequados também são adequadas.

[042] A presente invenção envolve um ou mais complexos de ciclopropeno. Um complexo de ciclopropeno é uma composição em que um ou mais agentes encapsulantes moleculares encapsula um ou mais ciclopropenos ou uma porção de um ou mais ciclopropenos.

[043] Em algumas formas de realização, pelo menos um complexo de ciclopropeno é um complexo de inclusão. Em um tal complexo de inclusão, o agente encapsulante molecular forma uma cavidade, e o ciclopropeno ou uma porção do ciclopropeno é localizada dentro da cavidade. Em alguns de tais complexos de inclusão, não existe nenhuma ligação covalente entre o ciclopropeno e o agente encapsulante molecular. Independentemente, em alguns de tais complexos de inclusão, não existe nenhuma ligação iônica entre o ciclopropeno e o complexo molecular encapsulante, se ou não houver qualquer atração eletrostática entre uma ou mais porções polares no ciclopropeno e um ou mais porções polares no agente encapsulante molecular.

[044] Independentemente, em alguns de tais complexos de inclusão, o interior da cavidade do agente encapsulante molecular é substancialmente apolar, hidrofóbico ou ambos, e o ciclopropeno (ou a do ciclopropeno localizado dentro da cavidade) também é substancialmente apolar, hidrofóbico ou ambos. Enquanto a

presente invenção não é limitada a qualquer teoria ou mecanismo particulares, é considerado que, em tais complexos apolares de ciclopropeno, as forças de van der Waals, as interações hidrofóbicas, ou ambos, causa que a molécula de ciclopropeno ou porção desta permaneça dentro da cavidade do agente encapsulante molecular.

[045] O complexo de ciclopropeno pode ser benéficamente caracterizado pela razão em mol de agente encapsulante molecular para mol de ciclopropeno. A razão em mol do ciclopropeno para o agente encapsulante molecular é de 0,92:1 ou maior. Em algumas formas de realização, a razão em mol do ciclopropeno para o agente encapsulante molecular é de 0.95:1 ou maior; ou 0.97:1 ou maior; ou 0,98:1 ou maior. Independentemente, em algumas formas de realização, a razão em mol do ciclopropeno para o agente encapsulante molecular é de 1,5 ou menor; ou 1,2 ou menor; ou 1,0 ou menor.

[046] A composição da presente invenção contém água na quantidade de 0 a 10% em peso com base no peso da composição. Algumas formas de realização contêm 0% de água. Em algumas formas de realização, a quantidade de água, em peso com base no peso da composição, é de 8% ou menos; ou 6% ou menos. Independentemente, em algumas formas de realização, a quantidade de água, em peso com base no peso da composição, é de 2% ou mais; ou de 4% ou mais.

[047] Em algumas formas de realização, a quantidade de complexo de ciclopropeno na composição da presente invenção, em peso com base no peso da composição, é de 50% ou maior; ou 80% ou maior; ou 90% ou maior.

[048] Algumas vezes é útil caracterizar as composições da presente invenção determinando-se a soma do peso da água e do peso do complexo de ciclopropeno. Em algumas formas de realização, a quantidade desta soma é de 98% ou mais, ou 99% ou mais, com base no peso da composição.

[049] Em algumas formas de realização (aqui chamadas “formas de realização em pó”) da presente invenção, a composição está na forma de um pó,

e a quantidade de complexo de ciclopropeno na composição é de 80% em peso ou mais com base no peso da composição.

[050] Algumas vezes é útil caracterizar as formas de realização de partículas em um pó observando-se o tamanho das partículas em pó. Um método útil é o método e “área da imagem”, que é realizado como segue. Uma amostra representativa do pó em interesse é pulverizada em uma superfície plana de modo que todas ou quase todas as partículas não estão sobrepondo qualquer outra partícula. As partículas são depois observadas, por exemplo criando-se uma imagem bidimensional das partículas, por exemplo através da microscopia ótica.

[051] A imagem de cada partícula é observada, e a área da imagem de cada partícula é registrada.

[052] Adicionalmente, a imagem de cada partícula é observada para determinar sua dimensão da largura, que é aqui definida como o comprimento do segmento de linha mais curto da imagem daquela partícula. Um “segmento de linha radial” como aqui usado é um segmento de linha que passa através do centro geométrico da imagem da partícula e que tem seus pontos finais n perímetro da imagem da partícula.

[053] Como usado aqui, a dimensão da largura da imagem de uma partícula é aqui usado como o comprimento do segmento de linha radial da imagem de partícula que é perpendicular ao segmento de linha radial mais curto. Em alguns casos, a imagem de uma partícula é retangular ou quase retangular, e uma estimativa útil da área da imagem é formada multiplicando-se a dimensão dos tempos de largura a dimensão da largura.

[054] Uma maneira útil de caracterizar uma amostra do pó é observar a porcentagem da área da imagem da amostra que está na forma de partículas de tamanho relativamente grandes. Em algumas formas de realização da presente invenção, 20% ou mais da área da imagem das partículas na amostra, com base na área total de todas as imagens de todas as partículas na amostra, está na forma das partículas que têm a dimensão da largura de 10 micrômetros ou mais.

Em algumas formas de realização, a quantidade da área da imagem das partículas na amostra que está na forma de partículas que têm a dimensão da largura de 10 micrômetros ou mais, é, com base na área total de todas as imagens de todas as partículas na amostra, 30% ou mais, ou 50% ou mais; ou 75% ou mais; ou 85% ou mais. Em algumas formas de realização, a quantidade da área da imagem das partículas na amostra que está na forma de partículas que têm a dimensão da largura de 20 micrômetros ou mais, é, com base na área total de todas as imagens de todas as partículas na amostra 20% ou mais; ou 30% ou mais, ou 50% ou mais; ou 75% ou mais; ou 85% ou mais. Em algumas formas de realização, a quantidade da área da imagem das partículas na amostra que está na forma de partículas que têm dimensão da largura de 50 micrômetros ou mais, é, com base na área total de todas as partículas na amostra, 20% ou mais; ou 30% ou mais, ou 50% ou mais; ou 75% ou mais; ou 85% ou mais.

[055] As partículas na amostra terão pouca dimensão de profundidade, medida perpendicular ao plano da imagem. Enquanto não limitando a presente invenção a qualquer hipótese particular a cerca da dimensão de profundidade das partículas, é considerado que as áreas da imagem das partículas, como definido acima, correlacionarão com os volumes e as massas das partículas. Portanto é considerado que a método de área da imagem como definido acima fornecerá uma determinação útil das coleções das partículas em que uma quantidade relativamente grande da massa ou volume da amostra existe na forma de partículas relativamente grandes.

[056] O recipiente no qual a formação do complexo de ciclopropeno ocorre é conhecido aqui como o “reator.”

[057] Em algumas formas de realização, a presente invenção envolve fazer complexo de ciclopropeno usando um método contínuo. Em um método contínuo, pelo menos um ingrediente é adicionado ao reator no mesmo tempo que o complexo de ciclopropeno é removido do reator. Um reator em que um processo contínuo é conduzido é aqui indicado como um “reator contínuo.” A

adição de cada ingrediente pode, independentemente, ser contínua ou pode ser ocasionalmente interrompida. A remoção do complexo de ciclopropeno pode ser contínuo ou pode ser ocasionalmente interrompida. Nas formas de realização contínuas, os ingredientes são adicionados ao reator em uma ou mais correntes. Cada corrente pode conter um ingrediente ou uma mistura de dois ou mais ingredientes.

[058] Agente encapsulante molecular e água são adicionados ao reator contínuo. Agente encapsulante molecular e água podem ser adicionados separadamente ou como uma solução ou pasta fluida de agente encapsulante molecular em água. Se uma solução ou pasta fluida de agente encapsulante molecular em água é usada, água adicional, ou agente encapsulante molecular adicional, ou ambos, podem opcionalmente ser adicionados separadamente a partir da solução ou pasta fluida. Se uma solução ou pasta fluida é usada, a concentração de agente encapsulante molecular na solução ou pasta fluida pode ser menor do que, igual a, ou maior do que a solubilidade do agente encapsulante molecular em água na temperatura do reator.

[059] Ciclopropeno também é adicionado ao reator contínuo. Ciclopropeno pode ser adicionado por qualquer método. Em algumas formas de realização, ciclopropeno é gasoso na temperatura do reator. Em algumas formas de realização, o reator contém algum líquido, e um método adequado de adicionar ciclopropeno gasoso ao reator é forçar o ciclopropeno gasoso usando a pressão em excesso no reator em um ponto abaixo da superfície do líquido no reator.

[060] Opcionalmente, ingredientes adicionais (isto é, ingredientes exceto ciclopropeno, agente encapsulante molecular, e água) podem ser adicionados ao reator. Por exemplo, se o produto do processo for um pó, o material pode ser adicionado ao reator que melhorará a capacidade deste pó fluir apropriadamente. Em algumas formas de realização, nenhum ingrediente adicional é adicionado ao reator.

[061] É considerado que o complexo de ciclopropeno será formado no

reator.

[062] Complexo de ciclopropeno e água são removidos contínua e opcionalmente com interrupções ocasionais. É considerado que outros materiais também podem ser removidos continuamente, tais como, por exemplo, ciclopropeno que não entra em um complexo de ciclopropeno, agente encapsulante molecular que não entra em um complexo de ciclopropeno, impurezas (se todos estiverem presentes), subprodutos (se todos forem formados), ingredientes adicionais (se todos), outros materiais, e misturas destes.

[063] É útil caracterizar um reator contínuo pela taxa de adição de volume (isto é, a taxa de adição de todos os materiais que são adicionados ao reator, expressados em unidades de volume por unidade de tempo). Também é útil caracterizar um reator contínuo pela taxa de remoção de volume (isto é, a taxa de remoção de todos os materiais que são removidos do reator, expressados em unidades de volume por unidade de tempo). É considerado que a taxa de adição de volume e a taxa de remoção de volume podem todas flutuar, possível e independentemente entre si, por quantidades relativamente pequenas e que as taxas debatidas aqui são valores médios.

[064] Em algumas formas de realização (aqui chamadas formas de realização “constantes de volume”), um reator contínuo é operado durante um período de tempo enquanto que a taxa de adição de volume equivale a taxa de remoção de volume. Em todas as formas de realização, o reator pode ser caracterizado pelo “tempo de residência,” que é calculado dividindo-se o volume dos conteúdos do reator pela taxa de adição de volume. A taxa de adição de volume é considerada aqui “igual” à taxa de remoção de volume mesmo se as duas taxas não são exatamente iguais, se a desigualdade entre as duas taxas não causar qualquer mudança resultante no volume dos conteúdos do reator. Como usado aqui, uma mudança resultante no volume dos conteúdos do reator é uma mudança de 5% ou mais, um aumento ou uma diminuição, com base no volume dos conteúdos do reator.

[065] Em algumas formas de realização de volume fixo da presente invenção, o complexo de ciclopropeno é fabricado em um reator contínuo que tem tempo de residência de 15 minutos ou mais; ou 1 hora ou mais; ou 2 horas ou mais; ou 4 horas ou mais. Independentemente, em algumas formas de realização, o complexo de ciclopropeno é fabricado em um reator contínuo que tem tempo de residência de 24 horas ou mais curto; ou 10 horas ou mais curto.

[066] Em algumas formas de realização de volume fixo, vários outros parâmetros do processo também são constantes, tais como, por exemplo, temperatura, concentração de cada ingrediente, e concentração do complexo de ciclopropeno.

[067] Em algumas formas de realização de volume fixo, no início do processo, uma ou mais das condições do processo (temperatura dos conteúdos do reator, concentração dos ingredientes, concentração do complexo de ciclopropeno, taxas de fluxo, ou uma combinação destes) tem um valor diferente do valor que obterá quando a condição de volume fixo é alcançada. É considerado que uma vez que a condição de volume fixo é obtida, o processo será operado por uma duração de tempo significativa naquela condição. Em algumas formas de realização, maioria ou todos os complexos de ciclopropeno que são usados são produzidos enquanto o reator está na condição de volume fixo.

[068] Em algumas formas de realização de volume fixo, a razão da taxa molar de adição (isto é, moles por unidade de tempo) do ciclopropeno para a taxa molar de adição do agente encapsulante molecular é de 0,92:1 ou maior; ou 1,0:1 ou maior; ou 1,1:1 ou maior. Independentemente, em algumas formas de realização, a razão da taxa molar de adição de ciclopropeno para a taxa molar de adição do agente encapsulante molecular é de 1,5:1 ou mais baixa; ou 1,2:1 ou mais baixa.

[069] Em algumas formas de realização da presente invenção, o material que contém o complexo de ciclopropeno e água é removido do reator. Em

algumas formas de realização, este material é secado (isto é, tratado para separar a água do material). Qualquer método de secagem pode ser usado. Alguns métodos de secagem adequados incluem, por exemplo, um ou mais métodos mecânicos, um ou mais métodos solventes, um ou mais métodos à vácuo, um ou mais métodos de secagem gasosa, e combinações destes.

[070] Alguns métodos de secagem mecânicos adequados incluem, por exemplo, filtração à vácuo, outros métodos de filtração, centrifugação, outros métodos mecânicos, e combinações destes.

[071] Alguns métodos solventes adequados de secagem incluem, por exemplo, lavar com solvente solúvel em água (isto é, expor o material ao solvente solúvel em água e depois remover o solvente junto com a água dissolvida no solvente). Os solventes solúveis em água adequados incluem, por exemplo, álcoois solúveis em água, cetonas solúveis em água, e misturas destes. Em algumas formas de realização, um método solvente de secagem é usado o qual inclui a lavagem com metanol, acetona ou uma mistura destes. Em algumas formas de realização, um método solvente de secagem é usado de modo que inclui a lavagem com acetona.

[072] Os métodos gasosos de secagem envolvem expor o material ao gás que tem um teor de água relativamente baixo (isto é, tem umidade relativa de 50% ou menor). O gás pode ser, por exemplo, ar, nitrogênio, outro gás ou uma mistura destes, contanto que o gás tem um teor de água relativamente baixo. Em algumas formas de realização, nitrogênio é usado. O gás pode estar em qualquer temperatura. O gás pode ser forçado para mover com relação ao material sendo seco, ou o gás pode estar em repouso. Em algumas formas de realização, o material a ser secado é trazido em contato com o gás quando o gás está em uma temperatura de 20° C ou maior; ou 50° C ou maior; ou 100° C ou maior. Independentemente, em algumas formas de realização, o material a ser secado é trazido em contato com o gás quando o gás está em uma temperatura de 150° C ou mais baixa.

[073] Em algumas formas de realização, a secagem é conduzida usando-se um ou mais de um método mecânico de secagem, um método solvente de secagem, um método à vácuo de secagem, um método gasoso seco de secagem, ou uma combinação destes.

[074] Em algumas formas de realização, é considerado que o reator será agitado, por exemplo através da agitação.

[075] No processo de fazer o complexo de ciclopropeno, outras operações apropriadas, tais como, por exemplo, ajuste da temperatura, outras operações, e combinações destes, podem ser realizadas, de modo contínuo ou intermitente.

[076] Deve ser entendido que para os propósitos do presente relatório descritivo e reivindicações que cada operação aqui divulgada é realizada em 20° C a menos que de outro modo especificado.

EXEMPLOS

Exemplo Comparativo C1

[077] Em uma solução agitada que consiste de 1 parte de alfa-ciclodextrina comercial e 9 partes de água foi borbulhado 1-metilciclopropeno em uma taxa tal que a reação de encapsulação foi completada em 30 minutos. A pasta fluida resultante foi dessecada, lavada com acetona, e seca com nitrogênio aquecido para produzir complexo de 1-metilciclopropeno/alfa-ciclodextrina seco contendo 4,1% de água e 4,2% de 1-metilciclopropeno em peso. Isto representa uma razão em mol de ciclopropeno para agente encapsulante de 0.82:1. Uma amostra representativa foi fotografada por microscópio óptico. A amplitude e largura de todos dos cristais no campo foram medidas. Cristais com uma largura maior do que 10,0 microns constituiu 19% da área do cristal total no campo.

Exemplo 2

[078] Em uma solução agitada que consiste de 1 parte de alfa-ciclodextrina comercial e 9 partes de água foi borbulhado 1-metilciclopropeno em uma taxa tal que a reação de encapsulação foi completada em 90 minutos. Depois desta inicialização, uma alimentação contínua da solução de alfa-

ciclodextrina foi iniciada em uma taxa para obter um tempo de residência médio de 90 minutos. A pasta fluida reagida foi removida na mesma taxa. Depois de 3 horas, a pasta fluida resultante foi dessecada, lavada com acetona, e seca com nitrogênio aquecido para produzir complexo de 1-metilciclopropeno/alfa-ciclodextrina seco contendo 5,0% de água e 4,8% de 1-metilciclopropeno em peso. Isto representa uma razão em mol de ciclopropeno para agente encapsulante de 0,96:1. Uma amostra representativa foi fotografada por microscópio óptico. A amplitude e largura de todos dos cristais no campo foram medidas. Cristais com uma largura maior do que 10,0 microns constituiu 89% da área do cristal total no campo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

(a) um ou mais complexos de ciclopropeno, em que um ou mais agentes encapsulantes moleculares encapsulam um ou mais ciclopropenos ou uma porção de um ou mais ciclopropenos, e

(b) 2 a 10% de água em peso com base no peso da dita composição, em que a razão molar de ciclopropeno na dita composição para o agente encapsulante molecular na dita composição é 0,92:1 a 1,5:1.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a quantidade de água na dita composição é de 2 a 6% em peso com base no peso da dita composição.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a razão molar do dito ciclopropeno para o dito agente encapsulante molecular é de 0,95:1 a 1,5:1.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o dito complexo de ciclopropeno compreende 1-metil ciclopropeno e alfa-ciclodextrina.

5. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

(a) 80% ou mais de um ou mais complexos de ciclopropeno, em peso com base no peso da dita composição, em que um ou mais agentes encapsulantes moleculares encapsulam um ou mais ciclopropenos ou uma porção de um ou mais ciclopropenos, e

(b) 2 a 10 % de água, em peso com base no peso da dita composição, em que a dita composição é um pó, e em que, em uma imagem bidimensional de uma amostra representativa do dito pó, 20 % ou mais da área das imagens das partículas do dito complexo de ciclopropeno, com base na área de todas as imagens de todas as partículas do dito complexo de ciclopropeno na dita imagem da dita amostra, está

na forma de partículas do dito complexo de ciclopropeno que têm dimensão da largura de 10 micrômetros ou mais.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a razão molar de ciclopropeno na dita composição para o agente encapsulante molecular na dita composição é de 0,92:1 a 1,0:1.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o dito complexo de ciclopropeno compreende 1-metil ciclopropeno e alfa-ciclodextrina.

8. Processo para fabricar uma composição, como definida na reivindicação 1 ou 5, compreendendo um ou mais complexos de ciclopropeno, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito processo compreende as etapas de:

(i) adicionar água, ciclopropeno, e agente encapsulante molecular a um reator contínuo com tempo de residência de 15 minutos a 24 horas,

(ii) remover o material a partir do dito reator contínuo, em que o dito material compreende água e complexo de ciclopropeno, e

(iii) remover subsequentemente a água a partir do dito material para formar a dita composição, em que, depois da dita etapa de remoção de água, a razão molar do ciclopropeno na dita composição é de 0,92:1 a 1,5:1 e a quantidade de água que permanece na dita composição é de 2 a 10% em peso com base no peso da dita composição.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o tempo de residência no dito reator contínuo é de 1 hora a 24 horas.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito complexo de ciclopropeno compreende um complexo de 1-metil ciclopropeno e alfa-ciclodextrina.