

225293



225293

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FA-
VOR DE MONSANTO CHEMICALS LIMITED, DE NACIONALIDAD INGLESA,
RESIDENTE EN LONDRES S.W.1 (Inglaterra) 8 Waterloo Place.
sobre:
"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA CONSERVACION DE FRUTOS Y SI-
MILARES".



Este invento se refiere a las dispersiones de difenil convenientes para la producción de papel de envolver impregnado de difenil y materias similares, para su empleo en la conservación de frutas y otros productos agrícolas y especialmente en la conservación de agrios, como naranjas, toronjas, naranjas tangerinas y limones.

Después de recojer estos frutos, generalmente se lavan antes de ser embalados convenientemente para su distribución al mercado. Como la distancia entre el centro de producción y el mercado es con frecuencia muy grande, el tratamiento anterior al embalaje comprende a menudo otras medidas para la conservación de la fruta, con el fin de que sean mínimas las pérdidas ocasionadas por los hongos o por otras causas antes de que lleguen al consumidor. Las naranjas, por ejemplo, son particularmente susceptibles de echarse a perder por la acción de los hongos "penicillia", y salvo que se tomen precauciones para reducir al mínimo esta pérdida, se producirán daños considerables durante los días, e incluso semanas, que transcurran entre el embalaje y el consumo. Las pérdidas de calidad se debe también con frecuencia a la pérdida de jugosidad durante este período, y habrá que realizar el embalaje y transporte en condiciones adecuadas, para reducir al mínimo dichas pérdidas y asegurar que el fruto llegue al consumidor en buen estado. Con frecuencia se tratan de forma semejante otros frutos y productos agrícolas, por ejemplo tomates.

Con objeto de restringir las pérdidas ocasionadas por hongos, ha sido costumbre corriente tratar los agrios con difenil y para ello se han adaptado distintos medios. Al mismo tiempo, se han reducido los daños



- de conseguir estos resultados es envolver cada fruto separadamente en papel de envolver impregnado de difenil. El papel de envolver disminuye entonces los daños debidos a pérdidas de jugosidad, mientras que el difenil reduce los ocasionados por la acción de hongos. Se ha demostrado que el empleo de difenil de esta forma es de resultado positivo en cierto modo a causa de su apreciable volatilidad y por sus propiedades atóxicas, así como por el hecho de que no ataca al fruto.
- 5.-
- 10.- Sin embargo, hasta ahora no se ha empleado todo lo posible el papel de envolver impregnado de difenil debido a las dificultades que se ha encontrado en su fabricación. Por ejemplo, la incorporación del difenil a la pasta con la que hay que hacer el papel de envolver, no ha sido fructuosa generalmente, pues el difenil tiende a distribuirse de manera muy desigual por el papel elaborado. Por otra parte, la impregnación del mismo papel de difenil no es de ninguna manera una operación sencilla, porque el difenil es un sólido cristalino con poca solubilidad a la temperatura ambiente en la mayor parte de los otros disolventes atóxicos adecuados. La escasa solubilidad indica naturalmente que implica dificultades el empleo de otras disoluciones de difenil, ya solas o emulsionadas con agua. Un procedimiento, por ejemplo, para impregnar de difenil el papel de envolver consiste en utilizar una disolución caliente de difenil en un disolvente, como una mezcla de parafina líquida y cera de parafina, pero éste es un procedimiento que no conviene, pues a la temperatura necesaria se produce una formación considerable de los vapores de difenil.
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

Ya se ha visto que es posible la aplicación de



5.- difenil al papel y a otros materiales empleados en el embalaje de fruta (así como en otros productos agrícolas) por medio de una dispersión acuosa, que contiene difenil finamente dividido disperso en un medio acuoso, que tiene una viscosidad adecuada.

10.- El presente invento es, por consiguiente una dispersión acuosa apropiada para su aplicación al papel y a otros materiales empleados en el embalaje de frutas y otros productos agrícolas, que comprende difenil finamente dividido en un medio acuoso con viscosidad suficiente para que el difenil se mantenga en dispersión.

15.- También se considera que cae dentro del objeto de este invento, un procedimiento para el tratamiento del papel (y otros materiales de embalaje) empleando dicha dispersión acuosa de difenil, así como el papel tratado.

20.- Las propiedades de las dispersiones de este invento varían considerablemente con el tamaño de las partículas de difenil finamente dividido y la viscosidad del medio acuoso, y cuando se prepare una dispersión a propósito para ser utilizada en cualquier clase de circunstancias que se den, habrán que tener en cuenta, naturalmente estos dos factores. En todo caso es una cuestión sencilla hallar la viscosidad del medio acuoso que es necesaria para dispersar debidamente una muestra de difenil de partículas de un tamaño dado.

30.- El tamaño de las partículas de difenil será tal, naturalmente, que se pueda preparar una dispersión capaz de ser aplicada al papel en la cantidad adecuada por el método de aplicación escogido. Es conveniente preparar una dispersión que contenga el 25 % del peso de difenil, y en los siguientes calculos da-



- 5.- dos a modo de ejemplo, se supondrá que se emplea dicha dispersión. En general es conveniente impregnar el papel de envolver una naranja (de 10 por 10 pulgadas de tamaño) con 40 mg. de difenil aproximadamente y si esto hay que conseguirlo por medio de una capa continua y uniforme de la dispersión sobre el papel, la espesura de dicha capa tendrá que ser entonces de 0,001 pulgada. Por consiguiente, se ve claramente en este ejemplo que la dispersión no contendrá muchas
- 10.- partículas de difenil de más de 0,001 pulgadas de diámetro. Por otra parte, si la dispersión se aplica al papel de manera discontinua es decir, en forma de "puntos", entonces se pueden emplear partículas mayores de difenil, por ejemplo, partículas hasta de 0,004
- 15.- pulgadas de diámetro. No obstante, se pueden tratar materiales de embalaje, como los forros para cajas de cartón, con una capa continua uniforme de una dispersión que contenga partículas de difenil hasta de 0,004 pulgadas de diámetro, pues debido al hecho de
- 20.- que deberá incorporarse más difenil que en los papeles de envolver, una espesa capa de la dispersión de 0,004 pulgadas dará resultados convenientes.

El difenil puede triturar en seco hasta conseguir aproximadamente el tamaño debido de las partículas, por ejemplo, 0,005, 0,001 ó 0,004 pulgadas (o cualquier otro tamaño conveniente que está comprendido entre 0,001 y 0,004 pulgadas) en una instalación adecuada, mientras se vigila la temperatura en esta operación para que no se acerque demasiado al punto de fusión del difenil (71°C.).

La viscosidad necesaria del medio acuoso en el que el difenil finamente dividido ha de dispersarse, se puede obtener por medio de sustancias



- hidrosolubles de peso molecular alto que es necesario naturalmente que no sean tóxicas para la raza humana y que no ataquen a la fruta, además no se emplearán en la práctica sustancias que estén expuestas al ataque de los hongos, como la gelatina en circunstancias en que haya alguna probabilidad que se realice dicho ataque las sustancias que proporcionan soluciones acuosas de viscosidad son por ejemplo, las sales hidrosolubles de materias polímeras que contienen grupos carboxilós como las sales hidrosolubles, por ejemplo, sales de sodio y potasio de carboximetilcelulosa polimeros copolimeros de los ácidos acrílico, metacrílico del ácido maleico. Una sustancia particularmente conveniente en la sal de sodio de un copolimero derivado del estireno y del anhídrido maleico por ejemplo, la materia que se vende con el nombre de "Stymer S" (Stymer es una marca de fabrica registrada). Facilmente se obtiene disoluciones acuosas de Stymer S, que se pueden emplear en la preparación de dispersiones que contengan por ejemplo, particulas de difenil hasta de 0,004 de pulgadas de tamaño.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-

Otras sustancias que pueden ser empleadas en la preparación de un medio acuoso de viscosidad conveniente con las materias polímeras hidrosolubles (polimeros y copolimeros) que contienen grupos oxidrilos, por ejemplo, alcohol de polivinilo.

25.-

Es preferible emplear en algunos casos una dispersión acuosa de difenil que es particularmente estable durante su almacenamiento y transporte. Y dicha disposición se puede obtener añadiendo un coloide protector al difenil finamente dividido disperso en un medio acuoso. Un coloide protector es una dispersión acuosa de polistireno obtenido por polimeriza-

30.-



- 5.- ción de emulsión de estireno por ejemplo, que se vende con el nombre de ("Lustrex Latex 45A" (Lustrex es una marca de fabrica registrada). En algunos casos la sustancia que se ha usado para aumentar la viscosidad del medio acuoso era también la que sirve hasta cierto punto como coloide protector al estabilizar la dispersión de difenil; las sales hidrosolubles de celulosas al carboximetilcelulosa son sustancias que pueden aumentar la viscosidad y actuar así como coloide protector.
- 10.- Los componentes exactos de las dispersiones del invento, así como las cantidades en que están presente dichos componentes, dependen, naturalmente, en cierto modo, del uso a que se destinan las dispersiones. En muchos casos, sin embargo, es conveniente emplear una dispersión que contenga del 20 al 30 % del peso del difenil finamente dividido, y una dispersión muy útil para su aplicación al papel del tipo empleado en envolver fruta, contiene el 25% del peso de difenil, que tiene partículas cuyo tamaño no pasa de
- 15.- 0,001 pulgada, 7,5% del peso de la sal sódica de un copolimero derivado del etireno y anhídrido maleico, 20% del peso de una dispersión acuosa de finas partículas de polistereno conteniendo el 45% del peso de polistireno.
- 20.-
- 25.- Las dispersiones acuosas del presente invento se pueden formular de manera adecuada empleando un equipo normal. Un procedimiento que conviene adoptar es el de incorporar gradualmente el difenil finamente dividido a un medio acuoso con la suficiente viscosidad para dispersar debidamente las partículas de difenil, y luego, si se desea, se añade, una solución acuosa de un coloide protector. Asi, como el difenil
- 30.-



5.- finamente dividido tiene partículas de un tamaño no superior a 0,004 pulgadas, puede dispersarse, por ejemplo, en un 10% del peso de la solución de Stymer S, para producir una dispersión que contiene el 25% del peso del difenil y, si se desea, puede añadirse, Luxtrex atex 45A, a fin de darle más estabilidad cuando se almacene; el latex puede estar presente por ejemplo, en la dispersión final hasta el 20% del peso.

10.- Si se desea, se puede reducir todavía más el tamaño de las partículas del difenil finamente dividido después de ser incorporado al medio acuoso desmenuzando la dispersión, por ejemplo, en un molino de rodillo triple. Cuando se preparan las dispersiones del difenil con partículas de tamaño inferior a 0,001 pulgadas, es preferible, en realidad, desmenuzar o agitar vigorosamente la dispersión final con el fin de deshacer los grumos que se forman algunas veces de dichas finas partículas. Sin embargo, puede reducirse considerablemente la tendencia a aglomerarse después de la trituración de las partículas de diámetro inferior a 0,001 pulgadas, añadiendo al difenil un serogel de sílice o un polvo inerte similar, antes o después de moverlo para conseguir el tamaño final de las partículas.

15.-

20.-

25.- Este invento se ve más claro con los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1º.

30.- Este ejemplo describe la preparación y empleo de una dispersión de difenil en una solución acuosa de Stymer S (sal sódica de un copolímero derivado del estireno y anhídrido maleico), que se estabiliza después por medio de Luxtrex atex 45A (dispersión acuosa de polistireno obtenido por polimerización de emulsión de



etireno, que contiene el 45% del peso del polistireno).

Se calentarán 475 cc. de agua hasta unos 50°C., y se añadieron gradualmente, agitando 75 g de Stymer S. Se continué agitando hasta que se ~~disolvio~~ todo el Sty-

5.- mer S para proporcionar una solución viscosa, que se dejó enfriar entonces a la temperatura ambiente. Luego se añadieron a esta solución, sin dejar de agitar 250 g. de difenil en polvo, todas las partículas de ésta pudieron pasar las mallas de un tamiz Standard britanico del número

10.- 30. El tamaño de las partículas de difenil se redujo luego pasando la dispersión de difenil en solución de Stymer S, através de un molino de rodillos triples, con lo que el tamaño medio de las partículas disminuye hasta unos 0,004 pulgadas de diámetro.

15.- Después del tratamiento en el molino de rodillo triple, se estabilizó la dispersión añadiendo, sin cesar de agitar 200 g. de Luxtrex atex 45A.

20.- La dispersión estabilizada obtenida de esta forma fué una crema blanca homogénea que contenia el 25% del peso de difenil, la cual poseía una estabilidad considerable. Después de 21 dias de almacenamiento, se encontró que solo se había formado una cantidad de sedimento a penas perceptible.

25.- La dispersión estabilizada se aplicó con buen éxito en una capa de 0,004 pulgadas, a un papel grueso del tipo usado para revestir las cajas en que se embalan los agrios. Se ha calculado que en la práctica es suficiente una capa 0,004 pulgadas para dar la cantidad necesaria de difenil sobre el papel.

30.- Se vió que el papel después de secarse, tenía una película que contenía difenil, que se adhería bien y no tenía tendencia a desconcharse, así como que el papel tratado era adecuado de todos modos para la



preparación de forros de cajas destinadas a la conservación de frutos agrios.

EJEMPLO 2.

En Este ejemplo se describe la preparación y empleo de una dispersión de difenil semejante a la descrita en el primer ejemplo, excepto en las partículas de difenil, que eran de menor tamaño.

5.- Se preparó como ya se ha descrito en el primer ejemplo, una solución acuosa que contenía 22,5 g. de Stymer S disuelto en 142,5 cc de agua, y a ésta solución en frío se le añadieron, sin dejar de agitar, 75 g. de difenil finamente dividido, que tenia particulas de 0,0004 pulgadas de tamaño medio. Después de incorporar el difenil, se pasó la dispersión una vez por un molino cónico para desmenuzar algunos gruesos de difenil, que se formaron al agregarse partículas finas.

10.- Después del tratamiento en el molino cónico, la dispersión se estabilizó al añadirse, sin dejar de agitar 60 g. de Luxtrex Matex 45 A.

15.- La dispersión estabilizada constituía una crema blanca homogénea, que contenía el 25% del peso de difenil.

20.- El papel de seda del tipo empleado para envolver los agrios se trató con éxito con una capa de 0,001 pulgadas de la dispersión estabilizada. Después de sacarse, se vió que el papel tratado tenía una película que contenía difenil en cantidad conveniente para la protección de las naranjas cuando se envolvía cada naranja en una hoja de papel de 10 por 10 pulgadas de tamaño.

25.-

30.-



En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- 5.- 1a.- Nuevo procedimiento para la conservación de frutos y similares, caracterizado porque se efectua una dispersión acuosa de difenil para ser aplicada a los materiales empleados en el embalaje de frutos y productos agrícolas, que comprende difenil finamente dividido en un medio acuoso de viscosidad suficiente para mantener el difenil en dispersión.
- 10.- 2a.- Nuevo procedimiento, según la anterior reivindicación caracterizado porque el medio acuoso contiene una sal hidrosoluble de una materia polímera que contiene grupos carboxilos, la cual es la carboximetilcelulosa o un polímero o copolímero del ácido acrílico o metacrílico, siendo la materia polímera que contiene grupos carboxilos un copolímero del ácido maleico, empleándose en forma de sal sódica.
- 15.- 3a.- Nuevo procedimiento, según las anteriores reivindicación caracterizado porque la materia polímera contiene grupos hidroxilos siendo alcohol de polivinilo, además de un coloide protector que forma una dispersión acuosa de poliestireno.
- 20.- 4a.- NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA CONSERVACION DE FRUTOS Y SIMILARES.
- 25.- Según se describe en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 29 de noviembre de 1955.