

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	- 446.587	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

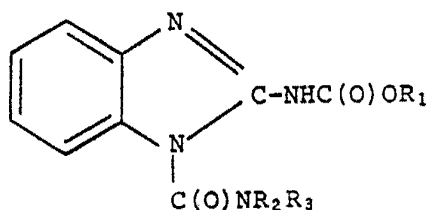
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
564.145	1 de abril de 1.975	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COD A33B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para efectuar la disolución de un bencimidazol en un disolvente derivado de petróleo.		
71 SOLICITANTE (S)		
FMC CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania, 19103, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
ARTHUR FREDERICK KALMAR.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para efectuar la disolución de un benzimidazol en un disolvente derivado de petróleo, para obtener composiciones para preservar frutas y vegetales, particularmente por medio de una película protectora.

Constituye una práctica comercial bien conocida el preservar alimentos perecederos, tales como frutas y vegetales, revistiéndolos con una película protectora. El procedimiento usual para aplicar la película consiste en pulverizar el fruto recientemente pelado con una solución disolvente de material céreo y dejar evaporar el disolvente. La capa cérica adherente resultante resulta eficaz para retardar la putrefacción y deshidratación. Incorporando un fungicida en la formulación de pulverización, la película resulta eficaz para controlar el crecimiento de moho y la esporulación.

Una clase especialmente activa de fungicidas está constituida por ciertos benzimidazoles sustituidos de la siguiente fórmula:

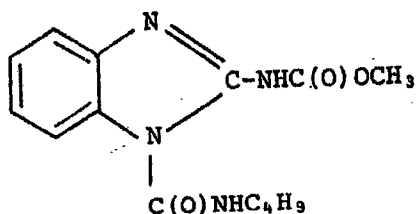
I.



en la que R es metilo, etilo, isopropilo o sec-butilo; R² es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alqueno de 3 a 6 átomos de carbono; y R³ es alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

Un miembro particularmente activo y prefe-

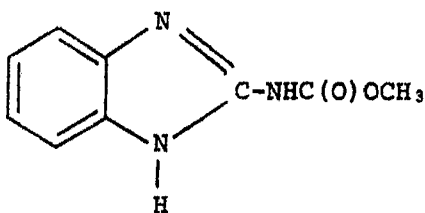
rido de fórmula I consiste en el compuesto:



que tiene el nombre 1-butylcarbamoyl-2-benzimidazolcarbamato de metilo y denominado normalmente benomil.

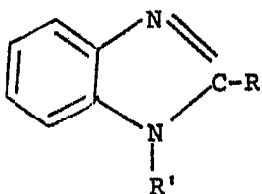
5

Otro miembro particularmente activo y preferido de fórmula I consiste en el compuesto



que tiene el nombre 2-benzimidazolcarbamato de metilo.

II.

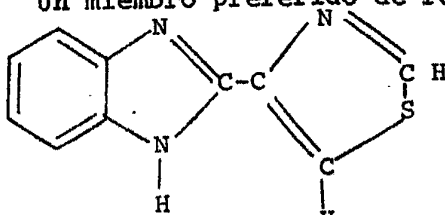


10

en la que R es un anillo heterocíclico de 5 miembros conteniendo nitrógeno y azufre; y R' es hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono o alquenilo inferior de 3 a 5 átomos de carbono.

15

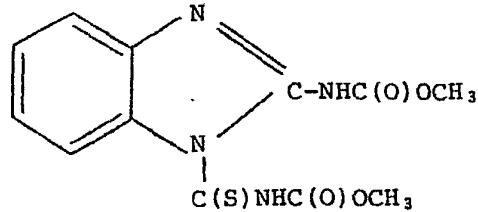
Un miembro preferido de fórmula II es



que tiene el nombre 2-(4-tiozolil)-benzimidazol y denominado

normalmente tiabendazol.

III.



5 Los benzimidazoles de fórmula I, II y III son entidades químicas conocidas, cuya descripción y preparación se ilustra en las patentes USA Nos. 3.631.176, 3.017.415 y 3.631.176, respectivamente.

10 Una de las características físicas de éstos benzimidazoles consiste en una solubilidad pronunciadamente baja en los disolventes de tipo petróleo normalmente utilizados en la formulación de composiciones de revestimiento para la aplicación de películas cêreas protectoras a frutas y vegetales. Dicho comportamiento se encuentra bien documentado. Por ejemplo, en la revista "Plant Disease Reporter", vol. 51, No. 1 de enero de 1.967, página 51, se describe que el tiabendazol, un benzimidazol fungicida preferido como anteriormente se ha indicado, es esencialmente insoluble en disolventes de destilado de petróleo. Como consecuencia, las soluciones de resina o cera de éste disolvente no pudieron utilizarse para preparar composiciones de revestimiento conteniendo este bendazol. Para resolver esta dificultad, los autores formaron películas protectoras sobre naranjas mediante tratamiento de las mismas con una mezcla de tolueno y etanol conteniendo resina disuelta y tiabendazol. Sin embargo, el tolueno tendia a quemar y picar la cáscara de la fruta. El artículo llega a la conclusión de que no es simple el hallazgo de un disolvente satisfactorio adecuado para la aplicación de películas de resina con

15
20
25

tiabendazol a las frutas.

Manifiestamente, el desarrollo de un método satisfactorio para la utilización de ésta clase desusualmente activa de compuestos fungicidas en películas ceras detec-
5 toras, no ha sido considerado hasta el momento.

De acuerdo con la presente invención, los benzimidazoles se disuelven en un ácido alquilarilsulfónico y las soluciones ácidas resultantes, conteniendo preferiblemente un codisolvente de la clase de los alcoholes mono-
10 hidroxilo de 1 a 4 átomos de carbono; una cetona alifática saturada de 3 a 5 átomos de carbono; una N,N-dialquil(inferior)amida alifática inferior en donde los grupos alquilo tienen de 1 a 2 átomos de carbono; o N-metil-2-pirrolidona; conteniendo en peso de 1 a 30 % aproximadamente del benzimi-
15 dazol, se disuelven en composiciones de revestimiento a base disolventes de petróleo y se utilizan en la aplicación de películas ceras protectoras a frutas y vegetales. La preparación de tales composiciones de revestimiento conteniendo los ingredientes citados y las películas ceras protectoras
20 producidas a partir de las mismas, constituyen el objeto y finalidad principales de la invención. Igualmente, la invención proporciona un método para solubilizar los benzimidazoles citados, mediante disolución de los mismos en un ácido alquilarilsulfónico.

En la realización de la invención, el benzimidazol y el ácido alquilarilsulfónico se mezclan entre sí a temperatura ambiente aproximadamente, convenientemente con agitación mecánica. El benzimidazol es de una solubilidad tan elevada en el ácido sulfónico que la disolución se
25 completa en un corto espacio de tiempo, normalmente después
30

de unos pocos minutos. Las temperaturas elevadas aumentan la velocidad de disolución pero deberán tomarse precauciones para evitar la descomposición térmica. Hablando en términos generales, los benzimidazoles son muy solubles en el ácido sulfónico a temperatura ambiente aproximadamente, de modo que se pueden obtener soluciones suficientemente concentradas sin la necesidad de emplear temperaturas elevadas. Convenientemente, el ácido alquilarilsulfónico deberá producir soluciones del benzimidazol que tenga las concentraciones antes citadas y que sean líquidas a temperatura ambiente. Los ácidos alquilarilsulfónicos que resultan eficaces en la solubilización de los benzimidazoles sustituidos, son los denominados ácidos alquilarilsulfónicos de corte amplio que tienen una longitud de cadena, en promedio, de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente; incluyendo esta clase como miembros específicos: los ácidos octil, nonil, decil, undecil, dodecil, tridecil, tetradecil, pentadecil, hexadecil, heptadecil y octadecilbencenosulfónicos. Se prefiere un ácido C₁₂ de corte amplio o dodecilbencenosulfónico.

Materiales céreos representativos que son adecuados en la práctica de la invención, son los del tipo normalmente utilizados para formar películas protectoras sobre frutas y vegetales mediante deposición a partir de una solución disolvente. Como ejemplos de formadores de películas se pueden mencionar resinas de cumarona-indeno, resinas fenólicas, resinas de hidrocarburos de petróleo, resinas terpénicas, sales de calcio de resina parcialmente dimerizada y otras resinas modificadas, cera de parafina y cera de espermaceti.

El disolvente volátil empleado para la di-

solución del material céreo y del benzimidazol solubilizado es con preferencia un destilado de petróleo. Cuando el revestimiento ha de aplicarse como pulverización, es preferible un disolvente que tenga un punto de ebullición inicial de 104°C aproximadamente y un punto de ebullición final de 188°C aproximadamente. La característica del disolvente empleado es tal que deberá ser suficientemente volátil para evaporarse del revestimiento aplicado por pulverización en menos de 30 segundos aproximadamente. Por ejemplo, en el tratamiento de frutas cítricas, se han utilizado disolventes de petróleo que tienen puntos de ebullición, respectivamente, del orden de 82 a 160°C y de 104 a 188°C. Generalmente, por lo menos el 90 % del disolvente aproximadamente del disolvente deberá tener un punto de ebullición inferior a 149°C aproximadamente.

Debido a su naturaleza corrosiva, la solución concentrada del benzimidazol en ácido sulfónico, se mantiene en un recipiente separado, resistente a la corrosión, y se proporcionan medios para inyectar la proporción adecuada del concentrado en la solución disolvente de petróleo del material céreo, y la mezcla se descarga a través de una tobera de pulverización. En la solución de revestimiento aplicada a la fruta, la relación del concentrado de benzimidazol al 10 % a la solución de material céreo, puede residir en un valor cualquiera comprendido entre 1 a 500 - 1 a 100, para producir una concentración de benzimidazol de 0,02 a 1 % en peso aproximadamente; la concentración de ácido alquilarilsulfónico es de 0,3 a 0,2 % en peso aproximadamente; la concentración del material céreo es de 1 a 20 % en peso aproximadamente; la concentración del disolvente de petróleo es de 98,87 a 52 % en peso aproximadamente; y la concentración del codisolvente

es de 25 a 0,15 % en peso aproximadamente. Mediante este sistema de inyección resulta posible variar la concentración del benzimidazol fungicida requerido en la composición de revestimiento, en función del grado de marchitado y control de esporulación requerido. En el caso de que no se desee ningún tratamiento de control del marchitado en algunos lotes de fruta, a causa de factores económicos implicados, la inyección del concentrado fungicida puede ser interrumpida y aplicarse solamente el material céreo a la fruta. Se ha determinado que mediante esta invención, el material céreo se deposita sobre la superficie de la fruta de tal modo que la evaporación de humedad de la fruta se reduce a 30-60 % aproximadamente en comparación con la humedad que se perdería en el caso de que la fruta fuera vendida sin el revestimiento superficial. Por otra parte, el revestimiento de material céreo mejora también la apariencia de la fruta al impartirla un brillo deseable.

En la preparación de un concentrado del benzimidazol en ácido sulfónico, es conveniente incluir un codisolvente para el benzimidazol, que reducirá la viscosidad de la preparación a un fluido bombeable. Codisolventes típicos son los alcoholes monohidroxi de 1 a 4 átomos de carbono, cetonas alifáticas saturadas de 3 a 5 átomos de carbono y N,N-dialquil(inferior)amidas alifáticas inferiores, particularmente dimetilacetamida y dimetilformamida, y n-metil-2-pirrolidona. El codisolvente aquí preferido, por razones económicas y de volatilidad, consiste en una mezcla de alcoholes metílico e isopropílico. También es adecuada una mezcla de acetona y alcohol etílico. En adición, la incorporación de un codisolvente que sea soluble tanto en el disolvente de petróleo como

5 en agua, tiene la función adicional de recoger cualquier agua que pudiera estar presente en la composición, incluyendo el agua presente en el ácido sulfónico con disolvente de petróleo para proporcionar y mantener composiciones estables contra la separación de fases. El agua se puede introducir durante la fabricación de tales ácidos o cuando los mismos se almacenan en tanques ventilados a la atmósfera. La presencia de una fase de agua en la composición extracta al ácido sulfónico del disolvente de petróleo, retardando con ello la solubilización del benzimidazol en el disolvente. La adición de una pequeña cantidad de una mezcla de alcoholes metílico e isopropílico a la composición, evita la formación de una fase de agua.

Aplicación de la composición de revestimiento

15 Las composiciones de revestimiento de la invención se aplican a la fruta y vegetales en forma de una pulverización finamente atomizada que constituye el tratamiento usual para la producción de películas protectoras sobre dichos productos. Como anteriormente se ha indicado, la solución ácida del benzimidazol se retiene convenientemente en una cámara separada resistente a la corrosión y se mezcla con la solución de cera o resina justo antes de la aplicación. Un dispositivo de pulverización, adecuada para la aplicación de las composiciones de revestimiento de la invención, se describe en las patentes USA Nos. 2.212.621 de Sharma y 2.342.063 de Sells et al.

25 Normalmente, la composición de revestimiento se aplica utilizando una tobera de pulverización Monarch #4,00 que funciona a una presión de 2,8124 kg/cm². Con éste tamaño y presión de la tobera, el caudal es de 9,9924 litros de solución de revestimiento por hora. Esta cantidad de solución de

30

revestimiento tratará aproximadamente 10.000 kilos de naranja. Las toberas Monarch están diseñadas para producir una pulverización extremadamente fina cuando funcionan a una presión hidráulica de 1,4062 a 7,031 kg/cm². La máquina de pulverización de cera tiene una cámara, abierta en cada extremo.

Un transportador de rodillos, que se mueve a una velocidad de 16,4592 metros por minuto, transporta la fruta a través de la cámara, mientras que los rodillos voltean a la fruta en todos sus ejes. La solución de material céreo se pulveriza hacia abajo sobre la fruta en una forma altamente atomizada. Monarch es el nombre comercial de las toberas atomizadoras fabricadas por Monarch Manufacturing Works, Inc., de Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de la invención, en donde todas las proporciones son en una base en peso.

EJEMPLO 1

Se prepara una solución concentrada de un benzimidazol en un ácido alquilbencenosulfónico y codisolvente, que tiene la siguiente composición:

2-(4-tiazolil)benzimidazol(tiabendazol)	10,0 % en peso
ácido dodecilbencenosulfónico (Calsoft LAS-99*)	20,0 % en peso
Alcohol metílico	35,0 % en peso
Alcohol isopropílico	35,0 % en peso
Total	<hr/> 100,0 % en peso

* Un ácido dodecilbencenosulfónico de corte amplio que tiene las siguientes especificaciones:

Composición

Acido sulfónico:	% Activo	97,5
Contenido en humedad:	%	0,5
Acido sulfúrico:	%	0,9
5 Densidad específica a 20°C		1,06

Calsoft LAS-99 es un producto de Pilot Chemical Company. La porción alquilo consiste predominantemente en C₁₁ y C₁₂ átomos de carbono. La distribución típica es como sigue:

Contenido en isómeros de la cadena lateral alquilo

10	C ₉	0,2 %
	C ₁₀	12,3 %
	C ₁₁	43,9 %
	C ₁₂	37,6 %
	C ₁₃	5,6 %
15	C ₁₄	0,3 %

Se prepara una solución de resina de cumarona-indeno en disolvente de petróleo, que tiene la siguiente composición:

Resina Nevindene R-3	12,0 % en peso
20 Shell Sol. MX16-66	83,0 % en peso
Shell TS-28	<u>5,0 % en peso</u>
Total	100,0 %

La composición de preservado para la aplicación a la superficie de frutas cítricas, se prepara mezclando 2,5 partes en peso del concentrado de tiabendazol al 10 % con 97,5 partes en peso de la solución de resina Nevindene R-3 al 12 %. Esta mezcla se aplica a naranjas por medio del proceso de pulverización antes descrito. Sobre cada naranja se aplica aproximadamente 50 partes por millón de resina
25 y una parte por millón de tiabendazol; es decir, por cada
30

naranja de aproximadamente 10 g de peso, se aplican unos 0,005 g de resina y 0,0001 g de tiabendazol.

5 Nevindeno es el nombre comercial de una clase de resina de cumarona-indeno que esencialmente son hidrocarburos, excepto una ligera cantidad de contenido en oxígeno debido probablemente a los polímeros de cumarona; pueden estar presentes trazas de otros elementos.

10 Las resinas son esencialmente inertes, no ácidas, no básicas y no saponificables. Las mismas muestran menos de 0,1 % de cenizas, son completamente solubles en disolventes aromáticos, tolerablemente solubles en alcoholes minerales y relativamente insolubles en disolventes parafínicos. Dichas resinas exhiben pesos moleculares de 600-800 por el método de evaluación del punto de ebullición; 15 Menzies-Wright, JACS, 43, 2311 (1.921). Los índices de refracción, a 20-25°C, son de 1,62 a 1,64. Las densidades, a 20-25°C, son de 1,12 a 1,14. Los índices de yodo, obtenidos por diversos métodos, indican un orden de reactividad muy bajo y las resinas muestran poca insaturación.

20 La resina Nevindene R-3 tiene un peso molecular de 760; un punto de reblandecimiento medio (anillo y bola; ASTM E28-51T) de 127,8°C y una solubilidad resina-alcoholes minerales de 42°C en promedio.

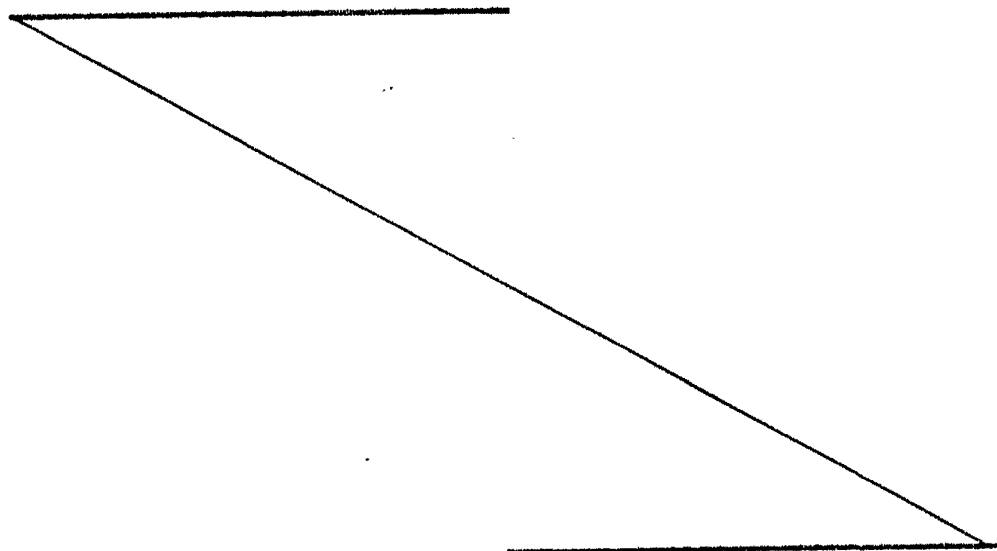
25 Shell Sol. MX16-66 es un disolvente vendido por Shell Oil Company y tiene las siguientes propiedades:

Densidad, °API	52,1
Densidad específica, 15,6°C	0,771
Gramos/litro	769,38
Punto de anilina, °C	40,05°C

Valor butanol Kauri	45,8
Hidrocarburos aromáticos, Vol. %	16,6
Destilación ASTM D-86,	

		<u>°C</u>
	Punto de ebullición inicial	105
5	5 % recuperado	110,6
	10 % "	111,7
	20 % "	113,4
	30 % "	114,4
	40 % "	116,1
10	50 % "	118,3
	60 % "	120,6
	70 % "	123,3
	80 % "	126,7
	90 % "	131,1
15	95 % "	133,3
	Punto seco	138,3

El disolvente Shell TS-28 es un producto de Shell Oil Co., y tiene las siguientes propiedades:



		Muestra 1	Muestra 2
	Densidad, ρ API ASTM D-287	33,9	36,5
	Densidad específica 15,6 ρ C	0,8555	0,8423
	Gramo/litro	853,27	840,09
5	Color, Saybolt ASTM D-156	30+	30+
	Inflamabilidad Tag O.C., ASTM D-1310	49 ρ C	50 ρ C
	Inflamabilidad, Tag C.C., ASTM D-56	44,4 ρ C	43,9 ρ C
10	Azufre, % en peso ASTM D-1266	0,06	0,23
	Ensayo Doctor	Pasa	Pasa
	Corrosión, cobre @ 100 ρ C ASTM D-130	Pasa	Pasa
15	Número de butanol Kauri ASTM D-1133	72	66
	Punto de anilina mixto ASTM D-611	35 ρ C	37,2 ρ C
20	Destilación ASTM D-1078	ρ C	ρ C
	Punto de ebullición inicial	160,5	159,4
	10 % destilado	166,1	162,2
	50 % "	176,7	166,7
	90 % "	191,1	175,5
25	Punto final	203,3	190,5

EJEMPLO 2

Se prepara una solución concentrada de un benzimidazol en un ácido alquilbencenosulfónico y codisolvente, que tiene la siguiente composición:

5	1-butylcarbamoyl-2-benzimidazolcarbamato de metilo (90 % pureza) (Benomil)	11,1 % en peso
	Acido dodecilbencenosulfónico	20,0 % en peso
	Alcohol metílico	40,0 % en peso
10	Alcohol isopropílico	29,9 % en peso
	Total	100,0 % en peso

Se prepara una solución de resina modificada al 10 %, conocida comercialmente como Limed Poly-pale en disolvente de petróleo, que tiene la siguiente composición:

15	resina Limed Poly-pale	10,0 % en peso
	Shell Sol. MX16-66	90,0 % en peso
	Total	100,0 % en peso

La composición de preservado para la aplicación a la superficie de limones, se prepara mezclando una parte en peso del concentrado benomil con 99 partes en peso de la solución al 10 % de Limed Poly-pale. Esta solución se aplica a limones utilizando el procedimiento de revestimiento antes citado. Aproximadamente se aplican, en cada limón, 70 partes por millón de resina y 0,56 partes por millón de benomil.

La resina Limed Poly-pale es una resina polimerizada con cal que tiene las siguientes propiedades:

Indice de acidez:	55
Punto de reblandecimiento:	

	Insolubles en benceno	0,05 %-máximo
	Color, Gardner (50 % solución al 50 % en tolueno)ASTM D-1544	13
	Densidad a 20°C	1.097
5	Peso por litro	1.096,5 g/l

EJEMPLO 3

Se prepara una composición de preservado que tiene la siguiente composición:

10	2-(4-tiazolil)benzimidazol (tiabendazol)	0,40 % en peso
	Acido dodecylbencenosulfónico	0,80 % en peso
	resina Nevindene LX 509	15,0 % en peso
	Alcohol metílico	3,0 % en peso
	Alcohol isopropílico	4,0 % en peso
15	Chevron Solvent #2	10,0 % en peso
	Shell TS-28	10,0 % en peso
	Shell Sol. MX16-66	<u>56,8 % en peso</u>
	Total	100,0 % en peso

20 Esta composición se aplica a naranjas utilizando el procedimiento de revestimiento antes citado. Por cada naranja se aplican aproximadamente 64 partes por millón de resina y 1,6 partes por millón de tiabendazol.

25 Los resultados de los ensayos utilizando las soluciones preparadas y aplicadas según los ejemplos anteriores, indican que los revestimientos protectores son eficaces, simultaneamente, a la hora de controlar el marchitado en frutas frescas y inhibir la esporulación de crecimiento de moho en dichas frutas. Los hongos contra los cuales los compuestos de benzimidazol de ésta invención son activos,
30 pueden representarse, sin que ello intente limitar de modo

de resina-alcoholes minerales de 90-105°C; densidad específica a 25/15,6 de 1,1401; y un índice de refracción $n_{30/D}$ de 1,6251.

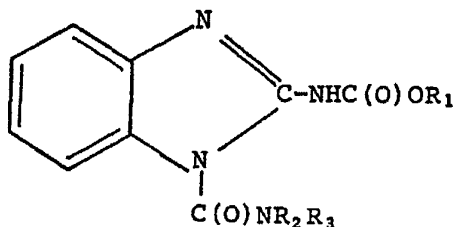
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

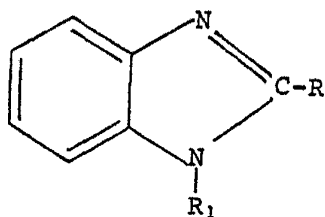
1.- Procedimiento para efectuar la disolución de un bencimidazol en un disolvente derivado de petróleo, del tipo usado para disolver productos químicos agrícolas en cuyo disolvente el bencimidazol es normalmente insoluble, caracterizado porque en una primera etapa, se disuelve, en un ácido alquilarilsulfónico, un bencimidazol elegido del grupo consistente en:

I.



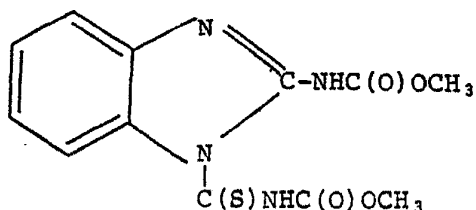
en donde R₁ es metilo, etilo, isopropilo o sec-butilo, R₂ es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alquenoilo de 3 a 6 átomos de carbono y R₃ es alquilo de 1 a 12 átomos de carbono,

II.



en la que R es un anillo heterocíclico de 5 miembros conteniendo nitrógeno y azufre y R₁ es hidrógeno, alquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono o alquenoilo inferior de 3 a 6 átomos de carbono, y

III.



Y en una segunda etapa, se disuelve la solución ácida citada en el disolvente de petróleo para producir una solución en petróleo del bencimidazol.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado bencimidazol se disuelve en ácido dodecibencenosulfónico.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la solución de ácido alquilarilsulfónico se incorpora un codisolvente elegido del grupo consistente en un alcohol monohidroxi de 1 a 4 átomos de carbono, una cetona alifática saturada de 3 a 5 átomos de carbono, una N,N-dialquil(inferior)amida alifática inferior, en donde el alquilo inferior tiene de 1 a 2 átomos de carbono, y N-metil-2-pirrolidona.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el bencimidazol se disuelve en una cantidad de 0,02 a 1 % en peso y el ácido alquilarilsulfónico se emplea en una cantidad de 0,03 a 2 % en peso.

20 5.- Procedimiento para efectuar la disolución de un bencimidazol en un disolvente derivado de petróleo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 1977
FMC CORPORATION
Elija el tipo de papel que desea.