



284 281

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:

C.F. BOEHRINGER & SOEHNE G.m.b.H., de na

cionalidad alemana, domiciliada en MANNHEIM -

WALDHOF (Alemania); por : "PROCEDIMIENTO PA

RA LA OBTENCION DE UNA FORMA ESTABLE DE PRE

PARACION DEL SULFURO DE 2,2'-DIHIDROXI-5,5'-

DICLOR-DIFENILO".

-----

El 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-defenilsulfuro es un conoci-  
do compuesto que se emplea principalmente como antimicótico debido a  
su excelente acción fungistática y a su reducida toxicidad (cfr.  
por ejemplo Med. Klinik 1950, pág. 838; el dermatólogo 6 / 1955, pág.  
5 116); pero también ha sido ya propuesto para combatir los parásitos  
de las plantas (Ind. Engng. Chem. 38 / 1946, pag. 701; J. horticult.  
Sci 27 / 1952, pag. 130; solicitud de patente alemana P 6498, pues-  
ta en conocimiento público el 16.12.54).

10 En el empleo del 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro  
para la impregnación de textiles, etc., (por ejemplo calcetines, plan-  
tillas) para la profilaxis de dermatomycosis, pero sobre todo en su



empleo como producto insecticida agrícola, interesa principalmente la obtención de una forma estable de preparación de este fungistático que cumpla las siguientes condiciones:

- 15 1.) Buena capacidad de dispersión en el diluyente utilizado para la aplicación;
- 2.) Estabilidad de la dispersión obtenida;
- 3.) Adherencia de la sustancia activa después de la aplicación;
- 20 4.) Buena tolerancia.

El cumplir al mismo tiempo estas cuatro condiciones es bastante difícil de lograr. Así, debido al punto 4 - en particular con la aplicación en la protección de las plantas - desaparece en gran modo la posibilidad de utilizar solventes orgánicos como diluyente. Pero el 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro no es soluble en agua. Ciertamente es que con ayuda de disolventes (por ejemplo óxidos de polietileno) pueden obtenerse soluciones acuosas que, sin embargo, precipitan la sustancia activa muy fácilmente en forma de cristales largos aciculares. Si se siguen diluyendo estas soluciones con agua, suministran las mismas momentáneamente emulsiones estables; pero estas no pueden emplearse en la protección de las plantas por cuanto que perjudican sus hojas.

Así pues se está supeditado a suspender en agua el 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro como tal. No obstante, la sustancia finalmente molida es hidrófoba, hasta tal punto, que flota totalmente sin humedecerse sobre la superficie del agua. Mediante la adición de agentes humectantes corrientes se consigue, desde luego, suspender la sustancia activa en agua, pero sin embargo vuelve a producirse en seguida una sedimentación. Esta suspensión puede estabilizarse ahora con distintos agentes dispersantes conocidos, en cuyo caso se cumplen las anteriores condiciones 1, 2 y 4. Pero semejante preparación no tiene suficien-



te adherencia; es totalmente inservible como insecticida agrícola puesto que la sustancia activa es arrastrada otra vez al momento por una ligera lluvia.

45 En la bibliografía se describe una serie de los llamados agentes estabilizadores, los cuales pueden emplearse para aumentar la estabilidad frente a la lluvia de los insecticidas agrícolas, derivados de almidón, albúminas, sales ácidas grasas, resinas, colas vegetales, fosfátidos, pectinas, aligantos, etc., (cfr. por ejemplo 50 Fürst, "Chemie und Pflanzenschutz". VEB Verlag Technik Berlin 1959, pag 138; Perkow, "Die Insektizide", Hüthig-Verlag Heidelberg 1956, pag 58). Nuestros ensayos han revelado que la eficacia de todos estos compuestos (denominados también "adhesivos") queda anulada con el empleo de agentes humectantes y dispersantes - como se necesi- 55 tan para la preparación de una suspensión estable del 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro. Así, por ejemplo, una adición como del 5% en peso de caseína está en condiciones de retener el 80 - 90 % de la sustancia activa bajo una lluvia de 10 mm/hora, siempre que no exista ningún humectante ni dispersante. Pero en ausencia de estos últimos no se puede preparar ninguna suspensión aprovechable del 60 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenil-sulfuro. Pero si por otra parte se emplea, tanto caseína como agentes humectantes y dispersantes, se obtienen desde luego suspensiones estables, pero la estabilidad ha disminuido prácticamente hasta cero.

65 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que pueda conferirse carácter estable a estos preparados del 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro, si se agrega un compuesto de calcio o magnesio de poca solubilidad. El procedimiento sugerido por el invento para la obtención de una forma estable de preparación del 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro está caracterizado porque la sustancia



70 activa se mezcla con caseína y un compuesto de calcio o magnesio  
de poca solubilidad, así como con humectantes y dispersantes corrien  
tes:

Como agentes humectantes interesan, de preferencia, los  
sulfatos o sulfonatos de alcoholes grasos de buena tolerancia ("Texa  
75 pone"). Como dispersantes se han acreditado en particular las diver-  
sas sales de lejía sulfúrica (ligninsulfonatos sódicos, amónicos o de  
aluminio); también se ha evidenciado de una utilidad francamente bue-  
na el copolímero de vinilidencianuro-vinilacetato existente en el  
comercio bajo el nombre de "Darvan". Como compuestos de calcio o magne-  
80 sio son apropiadas principalmente todas las sales y compuestos comple-  
jos. Pero dada la buena tolerancia que se exige de semejante prepara-  
do se emplean, convenientemente, cantidades lo más pequeñas posible  
de un compuesto indiferente de calcio o magnesio; los óxidos ó sales  
de poca solubilidad, tales como óxido de magnesio y sulfato cálcico  
85 han dado un resultado particularmente bueno.

Para la obtención de los preparados sugeridos por el inven-  
to se procede simplemente a mezclar los componentes, esto se realiza  
convenientemente por molienda en un molino de chorro. Un preparado  
estable según el presente invento se compone del 80 - 90% en peso  
90 de 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro, 2-10 % en peso de caseí-  
na, 1 - 5 % en peso de sulfato cálcico u óxido de magnesio así como  
2-10 % en peso de un agente humectante y otro tanto de un dispersante.  
Se ha acreditado especialmente una mezcla de 84 partes de sustancia  
activa, 5 partes de caseína, 2 partes de sulfato cálcico, 5 partes  
95 de sulfato sódico de laurilo y 4 partes de ligninsulfonato de sodio.

En el siguiente ejemplo se reproducen los resultados de va-  
rios ensayos comparativos con los preparados sugeridos por el invento.



100

Los componentes se muelen muy finamente en un molino de chorro y luego se deslien con agua. Se deja reposar todo ello varias horas para som-probar la estabilidad de la suspensión obtenida.

105

El ensayo de la estabilidad frente a la lluvia se realiza de la siguiente manera: una hoja de cristal exactamente pesada (10 x 8 cm) es rociada con la suspensión, secada y nuevamente pesada. De la diferencia de ambas pesadas se puede calcular la cantidad aplicada de sustancia activa. La hoja de cristal se coloca ahora inclinada en una pequeña ranura, cuya salida comunica con un cilindro graduado. Con una pistola pulverizadora se proyectan 80 cm<sup>3</sup> de agua por hora sobre la placa (altura de riego 10 mm/hora. A continuación se seca la placa y se la pesa de nuevo, de forma que se puede calcular la cantidad de sustancia activa arrastrada por el agua o retenida en la hoja.

110

En la Tabla 1 se expone una relación de los preparados examinados.

115

En la Tabla 2 se reproducen los resultados obtenidos con estos preparados.

Tabla 1: Composición de distintos preparados del 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro ( en % en peso) .



78 E.M.

Ensayo Nº.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
120 Sustancia activa	91	86	95	84	83	84	84	84	84
Laurilsulfato Na	5	5	-	5	5	5	5	5	5
"Darvan"	-	-	-	-	5	-	-	-	-
125 Lejía sulfúrica de haya	-	-	-	-	-	4	-	-	-
Ligninsulfonato Na	4	4	-	4	-	-	-	-	4
Ligninsulfonato NH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	4	-	-
Ligninsulfonato Al	-	-	-	-	-	-	-	4	-
130 Caseína	-	5	5	5	5	5	5	5	5
Sulfato de calcio	-	-	-	2	2	2	2	2	-
135 Óxido de magnesio	-	-	-	-	-	-	-	-	2

Tabla 2: Capacidad de suspensión y estabilidad a la lluvia de los preparados según la Tabla 1.

Ensayo Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
140 Capacidad de suspensión	buena	buena	nin-guna	buena	buena	buena	buena	buena	buena
145 Estabilidad a la lluvia (%)	0	0	88	72,3	70,5	68,3	73,9	63,5	66

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la obtención de una forma estable de preparación del 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro, caracterizado porque la sustancia activa se mezcla con caseína y un compuesto de calcio o

284281



magnesio de poca solubilidad, así como agentes humectantes y dispersantes corrientes.

155

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la forma estable de preparación tiene un contenido como del 80-90% en peso de 2,2'-dihidroxi-5,5'-diclor-difenilsulfuro, 2-10 % en peso de caseína, 1-5 % en peso de sulfato de calcio u óxido de magnesio así como 2-10 % en peso de un agente humectante y otro tanto de un agente dispersante.

160

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA FORMA ESTABLE DE PREPARACION DEL SULFURO DE 2,2'-DIHIDROXI-5,5'-DICLOR-DIFENILO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.-

Madrid, 18 ENE. 1963

*Clavero*