

420550



CASE 5-8508/+

420550

F. E. 22-10-75

Int. Cl.²: C04C // A01N

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE HIDROLISIS PARCIALMENTE POLIMERIZADOS DE BETA-HALOGENETILSILANOS", a favor de la firma CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza). Entidad suiza.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

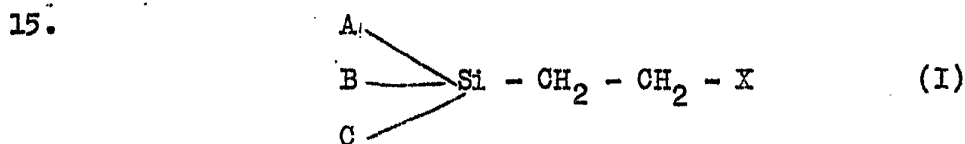
La presente invención se refiere a productos hidrolizados de beta-halogenetilsilanos, así como agentes y procedimientos para regular y dirigir el crecimiento de las plantas con el fin de mejorar la cosecha y facilitar la recolección de los productos agrícolas, forestales y hortícolas con empleo de productos hidrolizados de alto peso molecular de beta-halogenetilsilanos, así como procedimiento para la preparación de estos productos hidrolizados.



1420550

Se ha descubierto que los agentes de este invento y sus materias activas ejercen una acción sorprendente favorable sobre el crecimiento y la diferenciación de las partes y los tejidos aéreos y subterráneos de los vegetales. Son en muchos aspectos superiores a los conocidos por la DOS 2.149.680 y patente belga 773.491 y otros 2-halogenetilsilanos monómeros, que son materias activas afines en el tipo de acción, y por lo tanto constituyen un valioso enriquecimiento en la técnica.

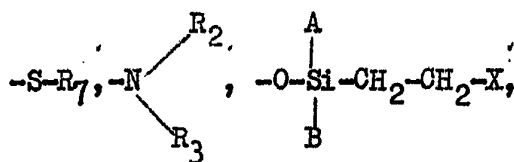
Las materias activas contenidas en los nuevos agentes son productos hidrolizados parcialmente polimerizados, de peso molecular superior, con un grado de polimerización de a lo sumo 3, de beta-halogenetilsilanos monómeros de la fórmula



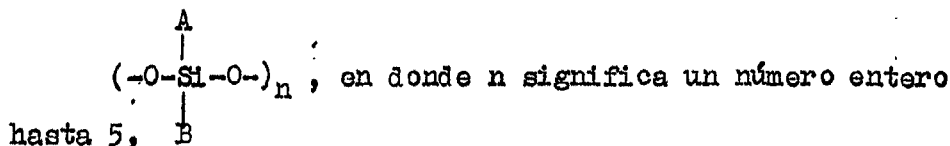
en esta fórmula :

- 20.
- X significa cloro o bromo,
- A significa un radical $-\text{S}-\text{R}_1$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, $-\text{O}-\text{R}_4$,
 fenilo, cloro o un radical de alquilo inferior como metilo,
- 25.
- B significa un radical $-\text{S}-\text{R}_5$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, $-\text{O}-\text{R}_6$,
 fenilo, cloro o un radical de alquilo inferior, como metilo,
- C significa un radical

420550



5.



además un radical $-\text{O}-\text{R}_8$, fenilo, $-\text{OH}$, cloro o un radical de alquilo inferior, como metilo,

10.

R_1, R_5 y R_7 significan, independientemente entre sí, radicales de alquilo, radicales de alquilo substituidos mediante alcoxilo, alquiltio, alcoxicarbonilo, fenilo, cicloalquilo o radicales heterocíclicos, así como radicales de alquenilo, alquinilo, cicloalquilo y cicloalquenilo,

15.

radicales de fenilo eventualmente substituidos una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno, radicales de bencilo eventualmente substituidos uno o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno.

20.

R_3 significa alquilo, que puede estar substituido mediante alcoxilo, alquiltio, fenilo, cicloalquilo o mediante un radical heterocíclico, además cicloalquilo, cicloalquenilo, alquenilo, alquinilo, fenilo eventualmente substituido una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno,

25.

bencilo substituido eventualmente una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno.

R_2 significa hidrógeno o lo mismo que R_3 , en donde sin embargo R_2 y R_3 también pueden formar junto con

420550



el átomo de nitrógeno vecino un sistema de anillo saturado o insaturado.

5. R_4 , R_6 y R_8 significan, independientemente entre sí, radicales de alquilo, radicales de alquilo substituidos mediante halógeno, alcoxilo, alqueniloxilo, fenoxilo, cicloalquilo, alquiltio, alcoxicarbonilo, mediante un radical heterocíclico y/o mediante di-alquilamonio y tri-alquilamonio, alquenilo, radicales de fenilo substituidos una o varias veces mediante fonilo, fenilo substituido o halógeno,
10. alquenilo substituido, alquinilo, cicloalquilo, eventualmente mediante ciano, nitro, alquilo, halogenalquilo, alcoxilo, alquiltio, alcanoilo y/o alcoxicarbonilo, radicales de bencilo eventualmente substituidos una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo y/o halógeno.
15. Por radicales de alquilo inferiores deben entenderse los radicales, de cadena lineal o ramificada, con 1 a 6 átomos de carbono;
20. uno, dos o tres de los símbolos R_4 , R_6 y R_8 pueden también representar un grupo $-COR_9$, en donde R_9 representa un radical de alquilo, alquenilo o alquinilo, un radical de halogenalquilo o halogenoalquenilo, un radical de alquilo o de alquenilo substituido mediante alcoxilo, alquiltio, cicloalquilo o fenilo, en donde el fenilo puede estar substituido mediante alquilo, alcoxilo y/o halógeno,
25. además representa un radical de alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, benzoilalquilo o de fenilo, pudiendo estar substituido este último eventualmente mediante halógeno, alquilo inferior o alcoxilo, y por último representa un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros.

420550



R_4 , R_6 y R_8 , también en la significación de $-COR_9$, pueden formar junto con los átomos vecinos asimismo un sistema de anillo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo silicio.

5. Por radicales de alquilo deben entenderse en cada caso radicales, de cadena lineal o ramificada, con 1 a 18 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-octadecilo, etc. En particular se
10. prefieren los radicales alquílicos, lineales o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, los cuales forman también la porción alquílica de los sustituyentes de alcoxilo, alquiltio, di-alquilamonio y tri-alquilamonio o alcoxicarbonylo de un radical alquílico o de un radical fenílico. Los
15. radicales halogenalquílicos son radicales alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono, los cuales pueden estar substituidos por fluor, cloro y/o bromo, por ejemplo, trifluorometilo, 2-cloroetilo, 6-clorohexilo, etc. Por radicales de alquenilo se entienden en la fórmula I los radicales, lineales o ramificados, con 3 a 18 átomos de carbono; por
20. ejemplo, propenilo, butenilo, octenilo, decenilo y heptadecenilo. Estos radicales alquenílicos pueden estar monosubstituidos o polisubstituidos por halógeno, como fluor, cloro, bromo y/o yodo o mediante fenilo. La porción alquénica de los radicales de alqueniloxilo está formada por
25. radicales de alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono. Los radicales de alquenilo presentan preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono en cadena lineal, como, por ejemplo, 2-propinilo, 2-butinilo, o 3-hexinilo. Por radicales ci-

420550



cloalifáticos se entienden los radicales cicloalquílicos o cicloalquénílicos con 3 a 12 átomos de carbono, mono o poli-cíclicos, como, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, bicicloheptilo, etc.

5. Los radicales heterocíclicos pentagonales o hexagonales R_9 o como substituyentes de radicales alquílicos R_4 , R_6 y R_8 pueden contener 1 ó 2 heteroátomos, en particular nitrógeno y/o oxígeno. Los sistemas cíclicos heterocíclicos que contienen átomos Si formados por dos de los radicales R_4 , R_6 y R_8 con inclusión del tipo $-COR_9$, pueden ser saturados o insaturados ; el puente hidrocarbúrico es también alquileno o alquénileno.

15. En concepto de aniones de los radicales di- y tri-alquilemonio (que pueden considerarse como formas salinas de un radical dialquilamínico) cabe señalar particularmente los de ácidos halohídricos, ácidos alquilsulfónicos y ácidos alquilfosfóricos.

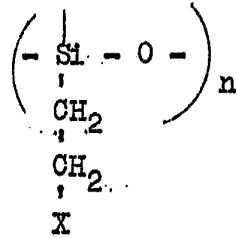
20. Son ventajosos aquellos hidrolizados, que se forman de monómeros, en los que X significa cloro o bromo, A significa un radical $-OR_4$, cloro o metilo, B significa un radical $-OR_6$ o cloro y C significa un radical $-OR_8$ o cloro y que poseen un grado de polimerización de 1, asimismo corresponden a un dímero.

25. La polimerización iniciada mediante hidrólisis de los beta-halogenetilsilanos de la fórmula I conduce a estructuras, que se componen de elementos polímeros lineales, polímeros cíclicos o reticulados transversalmente.

En calidad de elemento estructural común puede mostrarse en los casos ventajosos la agrupación beta-halo-



genetilsilil-octilo, en la que están contenidos parcialmente los radicales, A, B o C originarios, como por ejemplo



5.

n es el "grado de polimerización"; m = 0 corresponde a la materia de partida monómera, n = 1 representa un dímero, m = 2 representa un trímero, etc. Los pesos moleculares de los dímeros ventajosos se encuentran en la magnitud de 600 a 800.

10.

Los hidrolizados de beta-halogenetilsilano o bien productos de polimerización de los beta-halogenetilsilanos de la fórmula I de acuerdo con la invención, como sus materias de partida los beta-halogenetilsilanos monómeros, influyen de diversa manera en el crecimiento de las partes aéreas y subterráneas de los vegetales, y en las concentraciones de empleo usuales tienen escasa toxicidad para los animales de sangre caliente. Estas materias activas no ocasionan en estas concentraciones ninguna alteración morfológica ni perjuicio que tenga por consecuencia el perecimiento de la planta. Estos compuestos no son mutágenos. Su acción es distinta de la de una materia de actividad herbicida y de la de un abono. Esta acción corresponde más bien a los efectos que pueden observarse con la aplicación de etileno a diversas partes de los vegetales. Se sabe que también la propia planta produce etileno en distinto grado en diversos estadios del desarrollo, particularmente antes del proceso de maduración de los frutos y durante él y al final del

15.

20.

25.



período de vegetación, al desprenderse los frutos y las hojas. Dado que la influenciación de la madurez del desprendimiento de los frutos y el desprendimiento de las hojas por medio de sustancias químicas tiene grandísima importancia económica para el cultivo de frutas, de frutos cítricos, de ananás y de algodón, se ha intentado influir positivamente desde fuera en el desarrollo de las plantas con agentes que desprenden etileno. De esta manera se han dado a conocer en el interín diversas clases de sustancias con las cuales puede lograrse algunos de dichos efectos.

Sin embargo, tales compuestos conocidos son, relativamente inestables frente a los efectos de la intemperie, por resultar sensibles a la hidrólisis. En la publicación de solicitud de patente alemana núm. 2.149.680 se describen beta-halogenetil-silanos como materias activas reguladoras del crecimiento vegetal. Estos compuestos se descomponen en la planta y sobre la planta, con desprendimiento de etileno, y se asemejan por tanto al etileno en la acción y en la amplitud de la acción. Por causa de su reducidísima sensibilidad a la hidrólisis, sin embargo determinable, tales concentrados de materia activa deben almacenarse en zonas de clima húmedo bajo medida de precaución especiales.

Se conocen además en calidad de materias activas herbicidas halogenalquil-metil-silanos; véanse las patentes estadounidenses número 3.390.976, 3.390.977 y J.K. Leasure et al., J. Med. Chem. 9, 949 (1966). J.K. Leasure et al. (loc.cit.) han preparado el beta-cloroetil-(metil-di-

420550



metoxi)-silano, pero éste no tiene ninguna acción herbicida.

5. La patente estadounidense 3.183.076 describe alfa-cloroetil-metil-dialquiloxi-silanos, que pueden utilizarse para promover la capacidad de germinación, el desprendimiento de las hojas, etc.

10. El invento que aquí se expone atañe a nuevos agentes que contienen como materias activas productos hidrolizados o bien de polimerización de beta-halogenetil-silanos, agentes que actúan en los diversos estadios del desarrollo vegetal estimulando o retardando el crecimiento de las plantas.

15. Estos productos de hidrólisis o bien polimerización estables al almacenado de beta-halogenetil-silanos de la fórmula I son a causa de su estructura dímera u oligómera de insensibilidad significativo frente a la influencia del tiempo y de la humedad, sin perder perceptiblemente su acción. Aparte de las materias usuales de vehículo, agentes de distribución, estabilizadores actínicos y estabilizadores de la oxidación, no contienen ningún agente
20. ligador de agua y por lo tanto son utilizables ilimitadamente.

25. Los nuevos agentes inciden en procesos fisiológicos del desarrollo vegetal y pueden emplearse para diversos fines que están relacionados con el incremento de la cosecha, la facilitación de la recolección y el ahorro de trabajo en las labores técnicas del cultivo. Las diferentes acciones de estas materias activas dependen fundamentalmente del momento del empleo, retenido al estadio de

420550



desarrollo de la semilla o de la planta, y asimismo de las concentraciones que se utilicen.

- Mediante tratamiento apropiado con los compuestos conforme a este invento puede acelerarse el proceso de madurez de las plantas y lograr así también mejor y más uniforme maduración de los frutos u otras mieses, lo cual tiene gran importancia económica en diversos tipos de frutas, en los ananás, los tomates, el tabaco y también otros cultivos.
- 5.
10. Se ha descubierto que los productos de hidrólisis o bien polimerización de los compuestos de la fórmula I tienen extraordinaria aptitud para regular la caída del fruto (abscisión frutal). La recolección de los frutos, como por ejemplo aceitunas, frutos cítricos, cerezas, manzanas, ciruelas, nueces y bayas (grosella, uva, uva espina, mirtilo, arándola encarnado, etc.), se efectúa tradicionalmente a mano. En el curso de la racionalización de la agricultura se han sugerido otros métodos para la recolección. Con este fin se han desarrollado dispositivos mecánicos muy diferentes. Sin embargo, estos dispositivos mecánicos perjudican normalmente las plantas y el género recolectado. En cambio, se ha descubierto que los frutos pueden hacerse caer y por lo tanto recolectarse más económicamente, sin ayuda mecánica o con solo poca ayuda mecánica, si se
- 15.
- 20.
25. tratan los árboles, los arbustos y las matas, antes de la madurez de los frutos, con las materias activas conforme a este invento.

La facilitación de la caída del fruto puede aprovecharse también consiguiendo mediante la aplicación

420550



temprana de las materias activas, un enrarecimiento químico de los frutos jóvenes. Esto es deseable cuando existe una intensa acumulación natural de frutos, como suele ocurrir, por ejemplo, con las manzanas, los albaricoques y los frutos cítricos.

5. Con los nuevos agentes se influye en el crecimiento vegetativo de las plantas y en la capacidad de germinación y se impulsa la formación de inflorescencias, el desarrollo de los frutos y la formación de tejido de separación.
10. Además, se refuerza en las plantas tratadas el tejido intersticial del peciolo. Se reduce muchísimo la formación de pimpollos en diversos tipos de plantas (como, por ejemplo, en el tabaco y las azaleas) y se inhibe también el crecimiento vegetativo en las vides. Los nuevos compuestos actúan asimismo reforzando la secreción; por ejemplo, en la *Hevea brasiliensis* se refuerza el flujo de látex, un efecto que tiene gran importancia económica. Como han demostrado los ensayos, se refuerza el enraizamiento de los plantones y los renuevos. Por otra parte, se produce simultáneamente
15. la brotación de los rizomas durmientes, lo cual es especialmente importante para diversas malas hierbas vivaces, como la grama, el Johnsongras y la juncia, que luego pueden aniquilarse o reprimirse con facilidad por medio de herbicidas. Con las concentraciones bajas se favorece la capacidad de
20. germinación de las semillas, mientras que se la impide con las concentraciones altas. Tanto uno como otro efecto tiene importancia económica. Para muchas plantas de adorno y de cultivo es posible la regulación de la fecha de la floración y del número de flores. Para el ananá o piña de Amé-
- 25.

420550



- rica, este efecto tiene un papel muy importante. Cuando todas las plantas florecen al mismo tiempo, la recolección puede efectuarse dentro de un período de tiempo comparativamente breve. Para las calabazas y otros frutos, se produce un desplazamiento de la diferenciación del sexo de las flores en favor de las flores femeninas. La influencia de la diferenciación del sexo de las flores puede en la práctica utilizarse potencialmente, por ejemplo como recurso auxiliar para la hibridización en el cultivo de semillas o para incrementar el rendimiento, por ejemplo en los cultivos de calabazas.
- 5.
- 10.

- Por la influencia en la formación de las flores, e el sexo de las flores y el crecimiento vegetativo, las materias activas empleadas según este invento pueden aumentar considerablemente el rendimiento de la cosecha de las plantas (por ejemplo, frutos, semillas y hojas).
- 15.

- El crecimiento de los brotes y las raíces pueden regularse por medio de estas materias activas en forma dependiente de la concentración. Así es posible inhibir el crecimiento de las plantas. De interés económico es el que por ejemplo la represión de las hierbas en los bordes de los caminos y las sendas o en las praderas, porque con ello puede reducirse la frecuencia de los tundidos de césped.
- 20.

- La germinación de las semillas, la brotadura de botones y rizomas y la formación de vástagos laterales puede avivarse o reprimirse por medio de dichas materias activas en dependencia de la concentración que se emplee. Así, en las malas hierbas puede favorecerse la germinación
- 25.

420550



de las semillas y la brotación de rizomas durmientes, lo cual facilita la aniquilación de estas malas hierbas mediante herbicidas. Pero por otra parte puede impedirse la formación indeseada de pimpollos en las plantas de tabaco decapitadas.

5.

Cabe destacar también la posibilidad de desencadenar con las materias de este invento la caída de las hojas en ciertas plantas. Así, se facilita considerablemente la recolección de las plantas de algodón si previamente se desfolian dichas plantas por medio de estos compuestos. En las plantas que han de ser trasplantadas puede rebajarse por medio del deshoje la transpiración.

10.

Los ensayos han demostrado además que en los árboles frutales se produce un enrarecimiento de las flores y los frutos. Por otra parte, en las naranjas, los melones, los albaricoques, los melocotones, los tomates, las bananas, los arándanos, los higos, el café, la pimienta y los ananás, por ejemplo, se acelera y mejora la maduración de los frutos y la coloración de éstos. Asimismo se acelera y mejora la maduración de las hojas de tabaco. Mediante la formación de tejido intersticial, se facilita considerablemente el desprendimiento de los frutos. Esto tiene gran importancia económica para la recolección mecánica, por ejemplo de frutos cítricos (como naranjas y toronjas), de aceitunas o de fruta de hueso (como cerezas, ciruelas, melocotones y albaricoques), fruto de pepita (como manzanas y peras), fruta de bayo (como grosellas, frambuesas y mirtilos), nueces (como la nuez de nogal y la nuez de pecán) o frutos subtropicales (como café, higos y pimienta). Mediante la aplicación apro-

15.

20.

25.



piada de las materias mencionadas antes es posible en diversos cultivos, como los de algodón, judías verdes, guisantes, arbustos de adorno y asimismo plantas jóvenes, lograr una exfoliación, lo cual es igualmente de gran importancia económica.

5.

El grado y la naturaleza de la acción dependen de factores muy diversos, especialmente del momento de la aplicación, referido al estadio de desarrollo de la planta, y de la concentración de empleo. Pero estos factores son distintos a su vez según la naturaleza de la planta y el efecto que se desee. Así, por ejemplo, las praderas y los céspedes se tratarán durante el período de crecimiento; las

10.

plantas de adorno, en las cuales ha de aumentarse, por ejemplo, la intensidad y el número de las flores, se tratarán

15.

antes de formarse éstas; y las plantas cuyos frutos hayan de emplearse o respectivamente aprovecharse, se tratarán a una distancia correspondiente antes de la cosecha. La aplicación de las materias activas se efectúa en forma de agentes sólidos o líquidos, tanto sobre las partes aéreas de

20.

los vegetales como dentro del terreno o sobre el terreno. Se prefiere la aplicación sobre las partes aéreas de los vegetales, para lo cual lo más apropiado son las soluciones o bien las dispersiones acuosas. Para el tratamiento del substrato de crecimiento (o sea del terreno) sirven, además de

25.

las soluciones y las dispersiones, también los agentes de espolvoreo, los granulados y los agentes de esparcimiento.

El considerable impulso que se da al desprendimiento de los frutos cítricos y de las hojas se determinó mediante los ensayos siguientes:

420550



Se rociaron las materias, en forma de soluciones y en concentraciones de 0,2% y 0,4% sobre ramas bien cargadas de fruto de diversos naranjos. Al cabo de 14 días se elaboraron los ensayos por el método desarrollado por W.C.

5. Wilson y C.H.Hendershott (Proc. Am. Soc. Hort. Sc. 90, 123-129 (1967)). En el se determina en kg la fuerza que se ha de emplear para el desprendimiento de un fruto.

La metódica exacta del ensayo fue la siguiente:

10. En naranjos de la clase que se indica mas abajo, se rociaron con un agente en las dos concentraciones de materia activa de 0,4% y 0,2% ramas individuales que llevaban a lo menos de 15 a 20 frutos maduros. A los siete días de la aplicación se determinó, con ayuda de una balanza de resorte, la fuerza necesaria para el arranque en 10 frutos
15. tratados de la misma manera y se sacó el promedio de 10 datos de medición.

20. En los ensayos de abscisión de las hojas en las habichuelas se sumergieron segmentos de hojas de habichuelas de la clase "Tempo" con el tallo en una solución de 0,002% de materia activa y se dejaron en la solución, en condiciones controladas y durante 6 días 8 segmentos para cada materia activa. En días determinados después del inicio del tratamiento se averiguó el número de abscisiones producidas (desprendimiento del peciolo en la zona de abscisión del lado de la hoja).
- 25.

En estos ensayos dieron excelentes resultados agentes que contenían las materias activas indicadas mas abajo en donde después de 6 días todos los 8 segmentos de hoja se cayeron del tallo y se rebajó la fuerza en recolección en

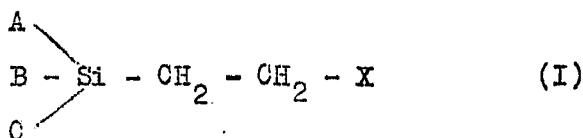
420550



naranjas a menos de la mitad.

- Hidrolizado de 2-cloroetil-(metil-dibenzoxi)-silano,
- hidrolizado de 2-cloroetil-(tri-4'-metoxibenzoxi)-silano,
- hidrolizado de 2-cloroetil-(tri-2'-metoxietoxi)-silano,
- 5. hidrolizado de 2-cloroetil-(tri-acetoxi)-silano,
- hidrolizado de 2-bromoetil-(tribenzoxi)-silano,
- hidrolizado de 2-cloroetil-tricloro-silano,
- hidrolizado de 2-cloroetil-(cloro-di-etoxietoxi)-silano.

10. Todos los productos de hidrólisis o bien polimerización de los beta-halogenetilsilanos abarcados en la fórmula I son materias nuevas. La preparación de los nuevos hidrolizados o bien repolimerizados de los nuevos beta-halogenetilsilanos se efectúa según la presente invención al hacer reaccionar con agua o en medio conteniendo agua un beta-
15. -halogenetilsilano de la fórmula I



20. En un grado de polimerización medio determinado se acaba paulatinamente la tendencia a ulterior polimerización, de forma que la polimerización se detiene para formar productos moleculares superiores también en presencia de agua, y se presentan productos absolutamente estables al almacenado. Sin embargo, ya que por otra parte decrece fuertemente la acción a grados de polimerización elevados, la
25. hidrólisis debe interrumpirse a lo más tardar después de la formación de tetrámeros (n = 3), pero de preferencia ya después de la formación de los dímeros.

El grado de polimerización, en el cual cesa una



polimerización ulterior, se encuentra en un peso molecular medio de 1000 a 2000 y puede alcanzar un máximo a aproximadamente 3000. El peso molecular medio de los hidrolizados ventajosos no debe rebasar 800.

5. El tiempo, después del cual se alcanza el grado de polimerización más elevado, depende naturalmente ampliamente de la temperatura y del medio de reacción. Ya que la obtención de un grado de polimerización elevado no es deseable, se prescinde en general de la adición de aceleradores de hidrólisis, como ácidos y eventualmente disolventes. Tales aditivos son naturalmente utilizables en hidrólisis de corta duración.

10. Al medio de reacción también se puede adicionar alcoholes, ácidos carboxílicos, etc., donde en la utilización de halogenetilsilanos por lo menos uno de los símbolos A, B, C significa cloro, proviniendo la polimerización originada por la hidrólisis asimismo de la parte de molécula de estos aditivos como radicales de alcohol, radicales de ácido carboxílico que se incorporan en el producto final polimerizado.

15. La hidrólisis también puede efectuarse en aire húmedo. Sin embargo, se prefiere un medio acuoso líquido. La hidrólisis puede realizarse en presencia de disolventes y/o diluentes inertes frente a los componentes de la reacción.
20. Especialmente apropiados como disolventes son los disolventes apróticos, como por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, los hidrocarburos halogenados, como etileno clorado, tetracloruro de carbono, cloroformo, clorobenceno,

420550

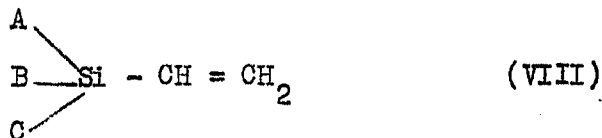


además los éteres y compuestos etéreos, como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc.

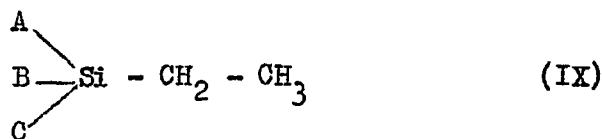
5. Además, en muchos casos puede ser necesario adicionar a la mezcla de reacción dosis equivalentes o catalíticas de ácidos, como por ejemplo ácido corhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético.

Las temperaturas de hidrólisis se encuentran en el intervalo de 0 a 100°C, la duración de reacción puede ascender entre unos pocos minutos y varios días.

10. Las materias de partida de la fórmula I, en donde dos de los símbolos A, B ó C significan fenilo o bien alquilo inferior con 2 a 6 átomos de carbono, el tercero significa cloro y X significa cloro o bromo, o en el que por lo menos uno de los símbolos A, B ó C significa fenilo
15. o bien alquilo inferior con 2 a 6 átomos de carbono, y X significa cloro, no se habían descrito hasta ahora en la literatura. Se obtienen según métodos conocidos por ejemplo mediante adición de HBr en los vinilsilanos correspondientes de la fórmula VIII, análogamente a una forma de realización indicada por A.I. Bourne (J.Chem.Soc.sect. C, 1970 1740),
- 20.



25. o mediante la reacción de etilsilanos de la fórmula IX

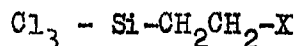


con cloro, en donde uno de los símbolos A, B ó C significa

420550



alquilo inferior con 2 a 6 átomos de carbono. (véase J.K. Leasure et al, J.Med. Chem. 2, 949 (1966)), o mediante la reacción de beta-halogenetil-triclorosilano de la fórmula



5. con uno, dos o tres equivalentes de un compuesto de Grignard alquilo-Mg-X ó fenilo-Mg-X en donde X significa cloro o bromo (véase A.D. Petrov et al., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1957, 310).

10. Las materias de partida usuales de la fórmula I son conocidas o pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de beta-halogenetil-triclorosilano, beta-halogenetil-metil-diclorosilano o beta-halogenetil-dimetil-clorosilano, beta-cloroetil-fenildiclorosilano con alcoholes, ácidos carboxílicos, anhídrido de ácido carboxílico, mercaptanos o aminas, correspondiéndose a las indicaciones de la publicación
15. de la solicitud de patente alemana nº 2149680 y de las solicitudes de patentes suizas nº 11943/71, 3048/72 y 4733/72 o mediante reacción de vinilsilanos con hidrácidos.

20. Los ejemplos siguientes se utilizan para aclarar el procedimiento de hidrólisis según la invención. En las tablas que siguen se compendian los productos de hidrólisis y los productos de partida correspondientes preparados según los ejemplos, así como preparados según otras formas descritas en los ejemplos. Las temperaturas se indican en
25. grados celsius y la presión en torr.

EJEMPLO 1

15,8 g de 2-cloroetil-tris(2'-metoxi)-silano se disuelven en 5 cc de 2-metoxietanol y se trata con una mezcla de 0,8 g de agua en 0,1 g de 0,5 g de ácido clorhídrico

420550



acuoso. Se deja reposar la mezcla de reacción durante 3 días en forma hermética a temperatura ambiente. La mezcla se concentra durante 1 hora a temperatura ambiente bajo 14 torr, durante 2 horas a temperatura ambiente bajo 0,1 torr y durante 2 horas a 40° bajo 0,001 torr y se obtienen 8,75 g de un aceite, $n_D^{20} = 1,4559$. El peso molecular medio del aceite obtenido es de 606.

El peso molecular medio de los polímeros en los ejemplos se determinó con el método de osmosis por presión de vapor.

EJEMPLO 2

23,5 g de 2-bromoetil-(metil-di-2-buteniloxi)-silanos se disuelven en 40 cc de acetona y se trata con una mezcla de 5,2 g de agua y 0,6 g de ácido clorhídrico acuoso 0,5 n. Se utilizan las condiciones de reacción y los métodos de elaboración análogos al ejemplo 1. Se obtienen 15 g de un aceite, $n_D^{20} = 1,4910$. El peso molecular medio del aceite obtenido es de 725.

EJEMPLO 3

19,8 g de 2-cloroetil-(tricloro)-silano se disuelven en 50 cc de éter dietílico y se adiciona de -25° a -20° durante 45 minutos 27,6 g de 2-fenoxietanol. La mezcla de reacción se deja calentar en el término de 30 minutos a 0° y se adiciona a gotas a esta temperatura durante 15 minutos 0,9 g de agua. Se agita 12 horas ulteriores a temperatura ambiente, el éter dietílico se evapora en vacío y el residuo se seca durante 2 horas a 0,001 torr. Se obtiene 36 g de un aceite incoloro, $n_D^{20} = 1,5425$. El peso molecular medio es de 681.



EJEMPLO 4

- 37,2 g de 2-cloroetil-(metil-dicloro)-silano se disuelven en 200 cc de éter dietílico. A 0° se adicionan en el término de 30 minutos 15,25 g de alcohol bencílico y
5. 2,52 g de agua disueltos en 20 cc de acetona. Las otras condiciones de reacción y los métodos de elaboración corresponden al ejemplo 3. Se obtienen 36,5 g de un aceite viscoso, $n_D^{20} = 1,5045$.

EJEMPLO 5

10. 19,0 g de 2-cloroetil-tris(octilamino)-silano se disuelven en 100 cc de éter dietílico y se adicionan de -10° a -5° en el término de 15 minutos 2,88 g de agua, disueltos en 19,2 g de ácido acético glacial. Se agita durante 1 hora a -10° y durante 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla
15. de reacción se concentra en vacío y luego se trata con 300cc de éter de petróleo. Se filtra, se concentra en vacío, el residuo oleoso se trata una vez más con éter de petróleo (200 cc) y se filtra y concentra de nuevo el filtrado en vacío. El residuo se seca durante 3 horas a 40°/0,001 torr y
20. se obtiene 19,0 g de un aceite viscoso, $n_D^{20} = 1,4385$.

Ejemplos para la preparación de las materias de partida:

- a) 82,2 g de trietilclorosilano, 50 g de cloruro sulfurílico y 0,4 g de peróxido de dibenzoilo se agitan juntos durante 4 horas bajo reflujo. Tras destilación fraccionada se obtiene 20 g de 2-cloroetil-(dietil-cloro)-silano; K_p : 135-137°/100 torr.
25. b) Se colocan 40,6 g de fenilvinildiclorosilano y se hace pasar de 20° a 25° ácido bromhídrico bajo irradiación ultravioleta. Tras finalizar la reacción (aproximadamen



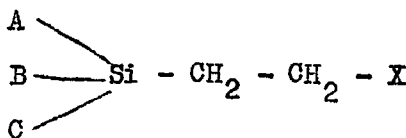
te 70 minutos) se expulsa el exceso de HBr con nitrógeno seco. Se obtiene 52 g de 2-bromo-etil(fenil -dicloro)-silano, Kp: 105º/0,1 torr.

		<u>calculado</u>	<u>hallado</u>
5.	C	33,8	33,9
	H	3,2	3,1
	Br	28,2	28,4
	Cl	24,9	24,1
	Si	9,9	10,2

10. c) 9,9 g de 2-bromoetil-(fenil-dicloro)-silano se disuelven en 100 cc de éter dietílico absoluto. De -15º a -10º se adiciona en el término de 5 minutos una mezcla de 7,6 g de alcohol bencílico y 5,5 g de piridina absoluta, disuelta en 25 cc de éter absoluto. La mezcla de reacción se deja calentar en el término de 1 hora a temperatura ambiente y se agita todavía durante 4 horas a temperatura de reflujo. La mezcla de reacción se filtra y el filtrado se concentra en vacío. Se obtiene 14,9 g de 2-bromoetil(fenil-dibenciloxi)-silano, $n_D^{20} = 1,5748$.

		<u>Calculado</u>	<u>hallado</u>
20.	C	61,8	61,8
	H	5,4	5,4
	Br	18,7	18,6
	Si	6,6	6,7

25. Los productos de polimerización originados mediante hidrólisis, de los beta-halogenetilsilanos de la fórmula I



420550



TABLA I

Nº	A	B	C	X	Dosis molar			Datos físicos	
					Agua	SiAn	Alcohol	MG [≠]	
1	metiloxilo	=A	A	Cl	8	1	0	$n_D^{20}=1,4862$	1400
2	2-metoxietoxilo	"	"	"	1	1	0	"	1,4559
3	"	"	"	"	2	1	0	"	1,4755 1400
4	"	"	"	"	4	1	0	"	1,4823
5	"	"	"	"	8	1	0	"	1,4816
6	"	"	"	"	16	1	0	$n_D^{23}=1,4858$	1350
7	4-metoxibenzoxi- lo	"	"	"	4	1	0	$n_D^{22}=1,5463$	
8	"	"	"	"	1	2	0	$n_D^{20}=1,5545$	
9	Feniloxilo	"	"	"	4	1	0	"	1,5207
10	2-fenoxietoxilo	"	"	"	8	1	0	"	1,5320
11	Benciloxilo	"	"	Br	2	1	0	"	1,5400
12	Octilamino	"	"	Cl	4	1	0	"	1,4385
13	Acetiloxilo	"	"	"	8	1	0	$n_D^{26}=1,4960$	3100
14	Octiloxilo	"	CH ₃	Br	16	1	0	$n_D^{20}=1,4445$	
15	2-buteniloxilo	"	"	"	4	1	0	"	1,4910 725
16	3-Hexiniloxilo	"	"	Cl	4	1	0	"	1,4715
17	Benciloxilo	"	"	"	8	1	0	"	1,5180
18	Cloro	"	"	"	1	2	2(alcoholtetra- hidrofurfurif- lico)	"	1,4715 386
19	"	"	"	"	2	3	2(alcoholbencif- lico)	$n_D^{22}=1,5045$	440
20	"	"	"	"	3	4	0	$n_D^{20}=1,4719$	521
21	"	"	A	"	3,2	3,4	3,8(2-metoxi)- -etanol		976
22	"	"	"	"	1	2	4(metanol)		464
23	Benciloxilo	"	Cl	"	4	1	0	$n_D^{22}=1,5168$	1040



TABLA I (cont.)

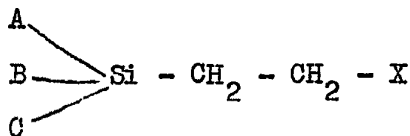
Nº	A	B	C	X	Dosis molar			Datos físicos	
					Agua	Silano	Alcohol	MG [¶]	
24	2-etoxietoxilo	=A	Cl	Cl	1	2	0	$n_D^{20}=1,4611$	1100
25	Hexiloxilo	CH ₃	CH ₃	Br	2	1	0	"	1,4409
26	Benciloxilo	butil mer- capto	"	Cl	4	1	0	"	1,4935
27	Cloro	=A	=A	"	1	2	4(butanol)	"	1,4410 479
28	"	"	"	Br	1	2	4(2-butenol)	"	1,4835 647
29	"	"	"	Cl	1	2	4(3-fenilpropa- nol)	"	1,5317 655
30	"	"	"	"	1	2	4(2-etiltioeta- nol)	"	1,5052 736
31	"	"	"	"	1	2	4(2-fenoxieta- nol)	"	1,5425 681
32	"	"	"	"	1	2	4(alcohol 4-me- tilbencílico)	"	1,5384
33	"	"	CH ₃	"	1	2	2 "	"	1,5150 386
34	"	"	"	Br	1	2	2(metanol)	"	1,4875 488

¶.- MG = peso molecular medio

TABLA II

Nº	A	B	C	X	Dosis molar			Datos físicos
					Agua	Silano	Dimetil dicloro silano	MG = peso mole- cular medio
35	Cloro	Cloro	Metilo	Cl	4	1	2	MG = 1300
36	"	"	"	Br	4	1	2	MG = 1250

Beta-halogenetilsilanos (materias de partida) de la fórmula I



420550



TABLA III

Nº	A	B	C	X	Datos físicos	
5.	37	Etilo	Etilo	Cloro	Cl	$K_p = 135-139/100$ Torr
	38	Fenilo	Fenilo	"	Br	
	39	"	Cloro	"	"	$K_p = 105^{\circ}/0,1$ Torr
	40	"	Acetiloxilo	=B	"	$n_D^{20} = 1,5315$
	41	"	Benciloxilo	"	"	1,5748
10.	42	"	2-buteniloxilo	"	"	1,5202
	43	"	Metiloxilo	"	"	1,5195
	44	"	4-metilbenciloxilo	"	"	1,5671
	45	"	4-metoxibenciloxilo	"	"	1,5730
	46	"	2-metoxietoxilo	"	"	1,5079
	47	"	Octiloxilo	"	"	1,4915
	48	"	2-fenoxietilo	"	"	1,5640
15.	49	"	2-propiniloxilo	"	"	1,5414
	50	"	Octadeciloxilo	"	"	$n_D^{28} = 1,4810$
	51	"	Butilmercapto	"	"	
	52	"	Bencilmercapto	"	"	
20.	53	"	Fenilamino	"	"	

25. La preparación de los agentes conforme a la invención se efectúa de manera ya conocida, por mezcla y molduración íntimas de los productos de polimerización originados por hidrólisis, de los beta-halogenetil-silanos de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente bajo adición de agentes dispersantes o disolventes inertes para materias activas.

Los concentrados de materia activa dispersables

1420550



- en agua, o sea los polvos para aspersion (povos humectables), las pastas y los concentrados de emulsion, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentracion que se desee. Constan de materia activa, materia de vehiculo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentracion de materia activa en estos agentes es de 0,5 a 80%.
- 5.
- Los povos para aspersion (povos humectables) y las pastas se obtiene mezclando y moliendo hasta homogeneidad en dispositivos apropiados, las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehiculo pulverulentas. En calidad de materias de vehiculo entran en cuenta, por ejemplo, las siguientes: el caolin, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, la atapulgita, la dolomita, la tierra fosil, el acido silicico precipitado, los silicatos alcalinoterreos, los silicatos de aluminio sodicos y potasicos (fel de espatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el oxido de magnesio, materias sinteticas molidas, abonos (como el sulfato amonico, el fosfato amonico, el nitrato amonico y la urea), productos vegetales molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza de arbol, el aserrin de madera y la harina de cascara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbon activo, etc., por separado o en mezclas entre si.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En calidad de dispersantes pueden emplearse por ejemplo: los productos de condensacion de naftalina sulfonada y derivados sulfonados de naftalina con formaldehido,

420550



- los productos de condensación de la naftalina o de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, lo mismo que las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; los sulfonatos de alquilarilo, las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilsulfónico, los sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles sulfatados y octadecanoles sulfatados y las sales de éteres glicólicos sulfatados de alcohol graso; la sal sódica de oleilmetiltaurida, los acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilarilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos.
- 5.
- 10.

- A estas mezclas pueden agregarse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes). En calidad de adhesivos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes:
- 15.
- 20.
- 25.
- mezcla de oleina y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.); éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquifenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowax"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno;



polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehido; y productos de latex. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los aditivos reseñados de modo que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03mm.

5.

Para preparar concentrados de emulsión y pasta se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los siguientes: cetonas, benceno, xileno, tolueno, sulfoxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas.

10.

15.

Los agentes conforme a este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o varias de las materias activas en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o con mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20%.

20.

25.

Las formas de elaboración sólida (como agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento y granulados) contienen materias de vehículo sólidas como las que se han reseñado precedentemente y, en ocasiones, suplementos estabilizadores de la materia activa. El tamaño granular de las ma-



torias activas alcanza convenientemente hasta 0,1 mm aproximadamente para los agentes de espolvoreo, mientras que para los agentes de esparcimiento es de 0,075 a 0,2 mm aproximadamente y para los granulados de 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas abarcan de 0,5 a 80%.

5.

Todos los concentrados de materia activa que se han expuesto pueden contener además estabilizadores activos y antioxidantes. Además a las materias activas se pueden mezclar otras materias reguladoras del crecimiento, que sean capaces eventualmente de reforzar o de seleccionar momentáneamente o de acuerdo con la acción la actividad biológica de los hidrolizados beta-halogenetilsilanos.

10.

Granulado

15.

Para preparar un granulado al 5% se emplean las materias siguientes:

5 partes de hidrolizado de 2-cloroetil-(metil-dibenzoxi)-silano,

0,25 partes de epiclorhidrina,

20.

0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,

3,50 partes de polietilenglicol ("carb Wax"),

91 partes de caolín (de tamaño granular 0,2 a 0,8mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorhidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

25.

Polvo para aspersiones

Para la preparación de:

420550



- a) un polvo de aspersión al 40%,
 - b) un polvo para aspersión al 50%,
 - c) un polvo para aspersiones al 25% y
 - d) un polvo para aspersiones al 10%,
5. se emplean los componentes siguientes:
- a) 40 partes de hidrolizado de 2-cloroetil-(di-4'-metoxibenzoxi)-silano,
 - 5 partes de sal sódica de ácido ligninsulfónico,
 - 1 parte de sal sódica de ácido dibutil-naftalinsulfónico,
- 10.
- 54 partes de ácido silícico;
 - b) 50 partes de hidrolizado de 2-cloroetil-(tr-2'-metoxietoxi)-silano,
 - 5 partes de sulfonato de alquilarilo ("Tinovetin B"),
- 15.
- 10 partes de ligninsulfonato cálcico,
 - 1 parte de mezcla de creta de champagne e hidroxietilcelulosa (1:1),
 - 20 partes de ácido silícico y
- 20.
- 14 partes de caolín;
 - c) 25 partes de hidrolizado de 2-cloroetil-(tri-acetoxi)-silano,
 - 5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
 - 2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído,
- 25.
- 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
 - 5 partes de silicato neutro de potasio y aluminio,
 - 62 partes de caolín;
 - d) 10 partes de hidrolizado de 2-bromoetil-(tribenzoxi)

420550



- silano,
- 3 partes de mezcla de sales sódicas de silicatos de alcohol graso saturado,
- 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y
- 5. 82 partes de caolín.

Las materias activas se mezclan íntimamente con las materias suplementarias en mezcladores apropiadas y se muelen en molinos y calandrias a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee. Tales suspensiones hallan empleo, por ejemplo, para excluir los pimpollos indeseados, para el macullamiento de los céspedes, para el enraizamiento de los plantones y los renuevos, etc.

10.

15.

Concentrado de emulsión

Para preparar concentrados de emulsión al 25% se mezclan entre sí:

- a) 25 partes de hidrolizado de 2-cloroetil-(di-4'-metoxibenzoxi)-silano,
- 20. 5 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecilbencensulfonato cálcico, y
- 70 partes de xileno;
- b) 25 partes de hidrolizado de 2-cloroetil-(tri-2'-metoxietoxi)-silano,
- 25. 10 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecilbencensulfonato cálcico, y
- 65 partes de ciclohexanona.

Este concentrado puede diluirse con agua para for

420550



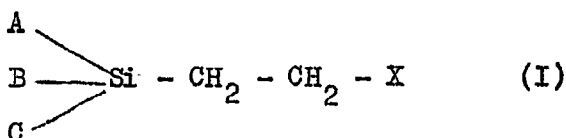
mar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones son aptas para el enrarecimiento de las flores y los frutos, para acelerar la maduración de los frutos y para impulsar el desprendimiento de los frutos y de las hojas.

5.

REIVINDICACIONES

1.- Productos de hidrólisis parcialmente polimerizados de beta-halogenetilsilanos, con un grado de polimerización de 3 como máximo obtenidos mediante hidrólisis de beta-halogenetilsilanos de la fórmula

10.



en la que

X significa cloro o bromo,

15.

A significa un radical $-\text{S}-\text{R}_1$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, $-\text{O}-\text{R}_4$, fenilo, cloro o alquilo inferior como metilo,

B significa un radical $-\text{S}-\text{R}_5$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, $-\text{O}-\text{R}_6$, fenilo, cloro o alquilo inferior como metilo,

20.

C significa un radical $-\text{S}-\text{R}_7$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, $\text{O} \begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{B} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X}$, $(-\text{O} \begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{B} \end{array} - \text{O}-)_n$, donde n es un número entero hasta 5, además un radical $-\text{O}-\text{R}_8$, fenilo, $-\text{OH}$, cloro o alquilo inferior como metilo,

25.

en donde de nuevo los radicales R_1 , R_5 y R_7 significan independientemente, radicales de alquilo, que pueden estar substituidos mediante alcóxido, alquiltio, alcóxicarbonilo, fenilo, cicloalquilo o radicales heterocíclicos, así como radicales de alqueno, alquino, cicloalquilo y cicloalqueno, además radicales de fenilo eventualmente



- 5. substituidos una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno, radicales de bencilo eventualmente substituidos una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno,
- 10. R_3 significa alquilo, que puede estar substituido mediante alcoxilo, alquiltio, fenilo, cicloalquilo o mediante un radical heterocíclico, además cicloalquilo, cicloalquenilo, alquenilo, alquini-
lo, fenilo eventualmente substituido una o varias veces mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno, bencilo substituido una o varias veces eventualmente mediante alquilo, alcoxilo, alquiltio y/o halógeno,
- 15. R_2 significa hidrógeno o lo mismo que R_3 , en donde sin embargo, también R_2 y R_3 pueden formar juntos con el átomo de nitrógeno vecino un sistema de anillo saturado o insaturado,
- 20. R_4 , R_6 y R_8 significan, independientemente entre sí, radicales de alquilo, radicales de alquilo substituidos mediante halógeno, alcoxilo, alqueniloxilo, fenoxilo, cicloalquilo, alquiltio, alcoxicarbonilo, mediante un radical heterocíclico y/o mediante di-
alquilemonio y tri-alquilemonio, alquenilo, cicloalquenilo, radicales de fenilo substituidos
una o varias veces mediante fenilo o alquenilo substituidos con halógeno, alquini-
lo, eventualmente mediante ciano, nitro, alquilo, halogenalquilo, alcoxilo, alquiltio, alcancilo
- 25.

420550



5. y/o alcóxicarbonilo, radicales de bencilo sustituidos eventualmente una o varias veces mediante alquilo, alcóxilo y/o halógeno o el grupo $-CO-R_9$, en donde R_9 representa un radical de alquilo, alquenoilo o alquinoilo, un radical de halógenoalquilo o halógenoalquenoilo un radical de alquilo o de alquenoilo sustituido mediante alcóxilo, alquiltio, cicloalquilo o fenilo, en donde el fenilo puede estar sustituido mediante alquilo, alcóxilo y/o halógeno, además representa un radical de alcóxialquilo, alcóxicarbonialquilo, benzoilalquilo o fenilo, pudiendo este último estar sustituido eventualmente mediante halógeno, alquilo inferior o alcóxilo y por último representa un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal, además R_4 , R_6 ó R_8 , también en la significación de $-COR_9$, pueden formar junto con los átomos vecinos asimétricos un sistema de anillo heterocíclico saturado o insaturado conteniendo silicio.
- 10.
- 15.
20. 2.- Productos de hidrólisis, según la reivindicación 1, obtenidos mediante hidrólisis de beta-halógenotilsilanos, en los que en la fórmula I,
- 25.
- X significa cloro o bromo,
 - A significa un radical $-OR_4$, cloro o el grupo de metilo,
 - B significa el radical $-OR_6$ ó cloro, y
 - C significa un radical $-OR_8$ ó cloro,
- donde los radicales R_4 , R_6 y R_8 tienen las significaciones indicadas en la reivindicación 1.

420550



3.- Productos de hidrólisis, según la reivindicación 2, con un grado de polimerización de 1, lo que equivale prácticamente a un dímero.

5. 4.- Procedimiento para la preparación de productos de hidrólisis parcialmente polimerizados de beta-halogenetilsilanos, caracterizado porque por lo menos un beta-halogenetilsilano de la fórmula I de la reivindicación 1 se trata con agua o con un medio que contiene agua hasta que se origina un producto de polimerización con un grado de polimerización de a lo sumo 3 (tetramero).
10.

15. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque para la polimerización se utiliza un beta-halogenetilsilano de la fórmula I en la que por lo menos dos de los radicales A, B y C representan cloro y porque tras reacción con n-1 equivalentes de alcoholes o ácidos carboxílicos, calculado sobre los n átomos de cloro estables en Si, la hidrólisis se realiza con un equivalente de agua, calculado sobre el átomo de cloro restante.

20. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque se somete a hidrólisis un beta-halogenetilsilano, en el cual en la fórmula I

- X significa cloro o bromo,
- A significa un radical $-OR_4$, cloro o el grupo de metilo,
- 25. B significa el radical $-OR_6$ ó cloro, y
- C significa el radical $-OR_8$ ó cloro,

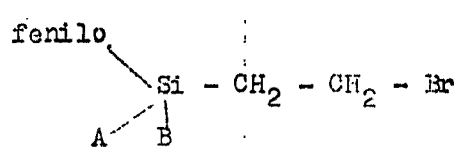
y porque la hidrólisis se interrumpe antes de que se origine un polímero con un grado de polimerización de 2 (trímero) o bien un peso molecular medio superior a 800.

5. 7.- Agente para regular el desarrollo de plantas, caracterizado porque en calidad de materia activa contiene por lo menos un dímero u oligómero del beta-halogenetilsilano sometido a la hidrólisis, originado mediante hidrólisis de beta-halogenetilsilano de la fórmula I de la reivindicación 1.

10. 8.- Procedimiento para regular y dirigir el desarrollo de plantas, caracterizado porque las plantas y partes de plantas o bien el sustrato de desarrollo de las plantas se trata con un agente, que contiene en calidad de materia activa por lo menos un producto polimerizado obtenido mediante hidrólisis de beta-halogenetilsilanos de la fórmula I de la reivindicación 1.

15. 9.- Utilización de productos de hidrólisis parcialmente polimerizados según la reivindicación 1 y de los agentes que los contienen para facilitar la abscisión de frutos y hojas, para acelerar el madurado de frutos y para fomentar el flujo de resina y de latex en árboles.

20. 10.- Nuevos beta-bromoetil-fenil-silanos de la fórmula



25. en la que
 A significa cloro o un radical $-\text{OR}_4$ y
 B significa cloro o un radical $-\text{OR}_6$,
 y su utilización en calidad de agentes de abscisión, para acelerar el madurado y para fomentar el flujo de latex y resina.

POOR
QUALITY



11. Procedimiento para la preparacion de productos de hidrólisis parcialmente polimerizados de beta-halogenetilsilanos.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 Hojas foliadas y escritas a máquina por sola cara.

Madrid, a 14 Noviembre 1973

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO