

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 JUL. 1978

465883

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11 NUMERO
22 FECHA DE PRESENTACION

10 A 1

(Case 5-10930/-)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 338/77	32 FECHA 12 Enero 1.977	33 PAIS Suiza
--	----------------------------	------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C, A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES PARA REGULAR EL METABOLISMO VEGETAL"

71 SOLICITANTE (R)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Bernhard Gloor

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

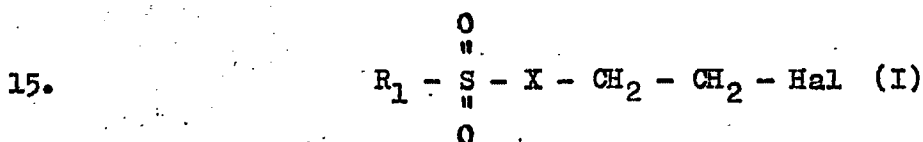
DESCRIPCIÓN

=====

5. Este invento se refiere a un agente para la regulación del metabolismo vegetal, y en particular para promover la abscisión de los frutos, que contiene como materia activa ésteres de ácido sulfónico, así como a procedimientos para promover la abscisión de los frutos.

10. Estos ésteres promueven sobre todo la madurez de los frutos y su abscisión y son aptos como materias activas para facilitar la cosecha, sobre todo en el cultivo del olivo y de los cítricos.

Estos ésteres de ácido sulfónico corresponden a la fórmula I



en la que

20. R^1 significa un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar insubstituido o substituido una o más veces por átomos de halógeno, por el grupo ciano, por un radical fenílico insubstituido o substituido o por un radical benzofílico

25. insubstituido o substituido; o un radical alquenílico con 2 a 8 átomos de carbono,

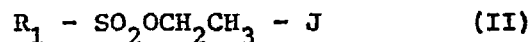
- que puede estar insustituído o sustituido una o más veces por átomos de halógeno; o el radical fenílico, naftílico, difenílico o tienílico, insustituído o sustituido,
5. X significa un átomo de oxígeno o de azufre
Y
Hal significa un átomo de flúor, de cloro, de bromo o de yodo.
10. El radical fenílico, naftílico o difenílico, o un radical fenílico o benzoílico enganchado a un radical alquílico, puede estar insustituído o sustituido una o más veces por átomos de halógeno, en especial cloro, bromo o yodo, por el grupo nitro o trifluorometílico, por radicales alquílicos de C_1-C_4 , por un grupo de amida de ácido alcánico que contenga en el radical alcánico de 1 a 4 átomos de C o por un grupo de alcoxilo, alquiltio, alquilsulfínico o alquilsulfonilo que contenga en la porción alquílica de 1 a 4 átomos de C. El radical tienílico
15. puede estar insustituído o sustituido de 1 a 3 veces por átomos de halógeno (en particular, cloro, bromo o yodo), por el grupo trifluorometílico o por un radical alquílico inferior portador de 1 a 4 átomos de carbono.
20. 25.

Los compuestos de la fórmula I son en parte compuestos líquidos y en parte compuestos sólidos. Aceleran la madurez y la abscisión de toda clase

- de frutos y se utilizan sobre todo para facilitar la recolección de la aceituna y los frutos cítricos. Como estos compuestos son poco fitotóxicos o incluso no lo son en absoluto, no se perjudican con su empleo ni los frutos ni los árboles, ni tampoco sus hojas o, en los frutos cítricos, en todo caso las flores todavía existentes. Estos compuestos pueden usarse igualmente para estimular el flujo de resina, lo cual tiene importancia en los casos en que la resina se aprovecha industrialmente, como ocurre con el látex del árbol de la goma o con las resinas de ciertos pinos para la obtención de esencia de trementina.
- 5.
- 10.

- El empleo de los compuestos de la fórmula I acelera además la maduración de los frutos en la planta o también de plantas cosechadas, lo cual puede ser importante en el cultivo y en la maduración de tomates y pimientos para la puesta a punto para el mercado.
- 15.

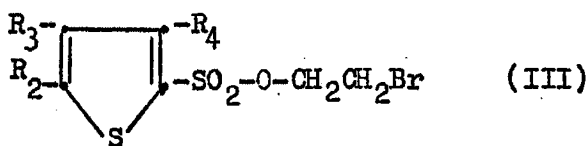
- Se han revelado especialmente activos los ésteres 2-yodoetilicos de los ácidos sulfónicos de la fórmula II
- 20.



en la que

- R_1 tiene el mismo significado que en la fórmula I,
- 25.

y los ésteres 2-bromoetilicos de ácidos tienilsulfónicos de la fórmula III



en la que

5. R_2 , R_3 y R_4 significan hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, cloro, bromo, yodo o trifluorometilo.

Asimismo han mostrado buena actividad los ésteres de ácido 2-halogenetiltiosulfónico de la fórmula IV



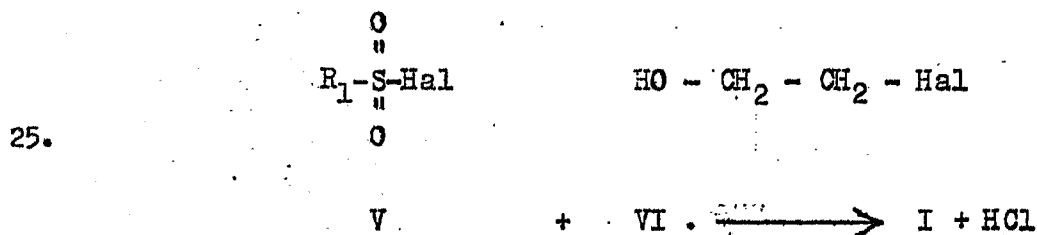
en la que

R_1 y Hal' tienen el mismo significado que en la fórmula I y

Hal' significa cloro o bromo.

15. Los ésteres sulfónicos de la fórmula I pueden sintetizarse por diversas vías, ya de sí conocidas.

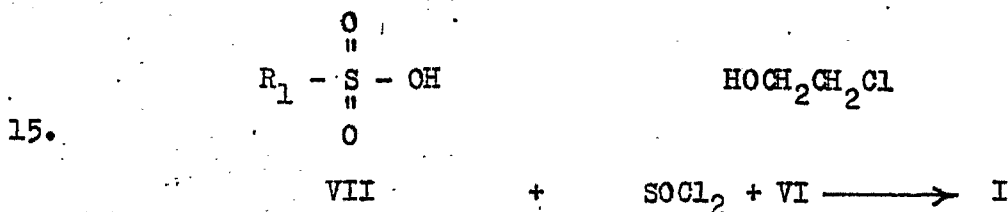
Según un primer procedimiento, se hace reaccionar un haluro de ácido, un fluoruro, un cloruro o un bromuro correspondientes a la fórmula V con 2-halogenetanol de la fórmula VI, eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido:



En estas fórmulas, R_1 tiene el significado que se le ha atribuido para la fórmula I y Hal representa un átomo de halógeno, preferentemente de cloro, de bromo o de yodo.

5. Tal procedimiento ha sido descrito, por ejemplo, por R.K. Crossland y K.L. Servis en *J.Org.Chem.* 35, 3195 (1970), o por W.C.J. Ross y W. Davis en *J.Chem.Soc.* 1957, 2420..

10. De manera totalmente semejante, los ésteres de la fórmula I pueden sintetizarse haciendo reaccionar un ácido sulfónico de la fórmula VII con cloruro de tionilo y el 2-halogenetanol de la fórmula VI:

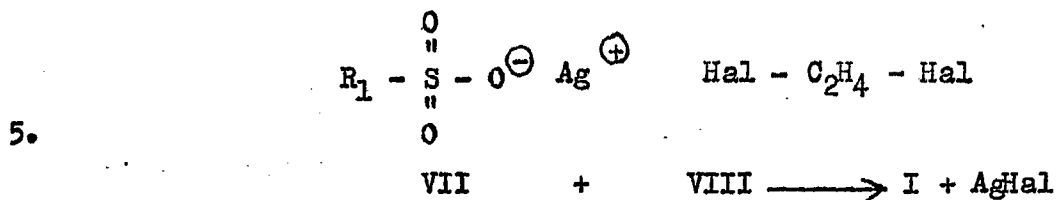


En estas fórmulas, R_1 y Hal tienen el mismo significado que en la fórmula I.

20. Este procedimiento ha sido descrito, por ejemplo, por A. Etienne y colaboradores en los *Cont. Rend. Acad. Sci. París*, C 275, 633 (1972), y en la patente francesa n° 1.475.830.

Esta esterificación se logra con perfecta sencillez si se hace reaccionar la sal argéntica de un ácido sulfónico de la fórmula VII directamente con

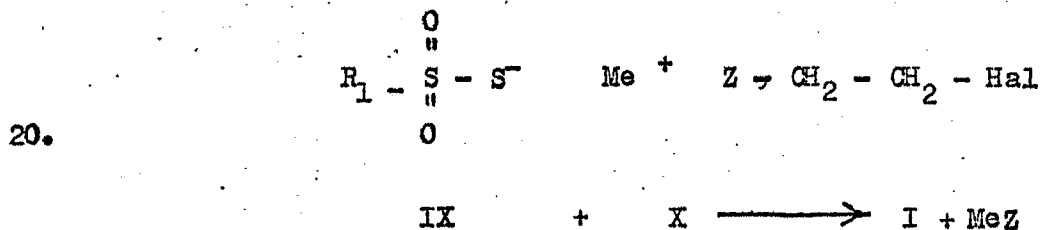
un 1,2-dihalogenetano de la fórmula VIII, según el esquema:



En estas fórmulas, R₁ y Hal tienen el mismo significado que en la fórmula I.

10. Este procedimiento ha sido propuesto por W.D. Emmons y A.F. Ferris en J.Am.Chem.Soc. 75, 2257 (1953).

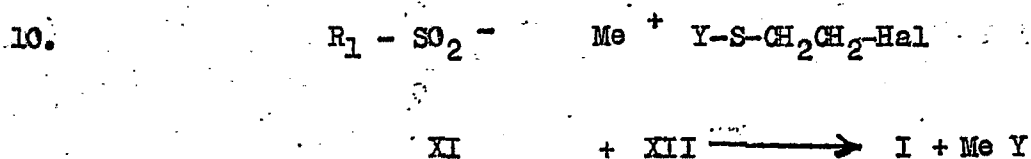
15. Los tioésteres de ácido sulfónico de la fórmula I o respectivamente IV pueden sintetizarse también haciendo reaccionar una sal alcalinometálica (por ejemplo, la sal sódica o potásica) de un ácido tiosulfónico correspondiente a la fórmula IX con un derivado reactivo de un 2-halogenetanol de la fórmula X:



En estas fórmulas, R₁ y Hal tienen el mismo significado que en la fórmula I, Me es un metal alcalino y Z es un grupo partiente nucleófilo.

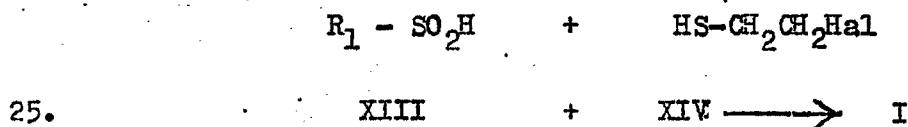
Tal procedimiento está descrito en la patente norteamericana n° 3.275.506, por ejemplo.

5. Los tioésteres de ácido sulfónico de la fórmula I o respectivamente IV pueden obtenerse además haciendo reaccionar un ácido sulfónico de la fórmula XI, o una de sus sales alcalinometálicas, con un haluro de sulfenilo de la fórmula XII, eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido:



15. En estas fórmulas, R_1 y Hal tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I, Me representa hidrógeno o un metal alcalino e Y es flúor, cloro o bromo.

20. Por último, los tioésteres de ácido sulfónico de la fórmula I o respectivamente IV pueden sintetizarse también mediante la reacción de un ácido sulfónico de la fórmula XIII con un mercaptano de la fórmula XIV en presencia de un nitrito, de alquilo (como, por ejemplo, el nitrito de etilo):



Este procedimiento ha sido descrito, por ejemplo, por B.G. Boldyrev en Zh.Organ.Khim. 2, 286 (1966), CA 65, 2162 c.

5. Los ejemplos que siguen describen la síntesis de algunos ésteres y tioésteres de ácido sulfónico de la fórmula I elegidos indiscriminadamente. Otros ésteres que se han sintetizado de manera análoga a éstos se exponen en las tablas que siguen. Las temperaturas están expresadas en grados centí-
10. grados.

Ejemplo 1

2-yodoetilmetansulfonato (Compuesto n° 1)

15. A 51,5 g de yodoetanol (0,3 moles) en 200 cc de cloroformo seco, exento de etanol, se añadieron a 0° 50,5 g de trietilamina (0,5 moles) y se enfrió hasta -30° la solución resultante. A dicha temperatura, se instilaron despacio y con agitación 36,6 g de cloruro de ácido metanolsulfónico (0,32 moles). Se prosiguió la agitación hasta que la solu-
20. ción hubo llegado a la temperatura del ambiente y después de extracción con ácido clorhídrico diluido y neutralización con solución de bicarbonato se lavó con salmuera la solución clorofórmica y se la secó sobre sulfato sódico. A continuación se excluyó el
25. disolvente a 30° y 15 Torr. El aceite que quedó (72,0 g = 96 % de rendimiento) se identificó mediante

espectroscopia NMR como 2-yodoetilmetansulfonato puro. (Toma en CDCl_3 , corrimiento químico referido a TMS en ppm (δ): S, 3, 10, 3H; T, 3, 40, 2H, J = 7Hz; T, 4, 49, 2H, J = 7 Hz).

5.

Ejemplo 2

2-yodoetil-2,4-dimetilbantsulfonato (Compuesto n° 26)

10. Se disolvieron en 30 cc de cloruro de metileno 15,4 g de sulfocloruro de 2,4-dimetilbenceno (75 milimoles) y se trató la solución con 15,5 g (90 milimoles) de yodoetanol. Se instilaron despacio en esta solución 11,9 g de piridina (150 milimoles) disueltos en 15 cc de cloruro de metileno, mientras se la mantenía entre -5 y $+5^\circ$. Se agitó la solución durante 12 horas a la misma temperatura y luego se la lavó con agua, con ácido clorhídrico al 1 % y con salmuera. A continuación se secó con sulfato sódico la fase orgánica y se la concentró. Quedaron 21,8 g (91,6 %) de un aceite de n_D^{20} 1,5706.

15.

20. Análisis: Calculado: C 35,31 %, H 3,81 %, S 9,43 %, J 37,31 %
Hallado: C 35,8 %, H 3,9 %, S 9,6 %, J 37,2 %.

Ejemplo 3

25.

2-cloroetilmetantiosulfonato (Compuesto n° 19)

Se agitaron en 450 cc de isobutanol 300,5 g de ácido metantiosulfónico, sal potásica (2 moles),

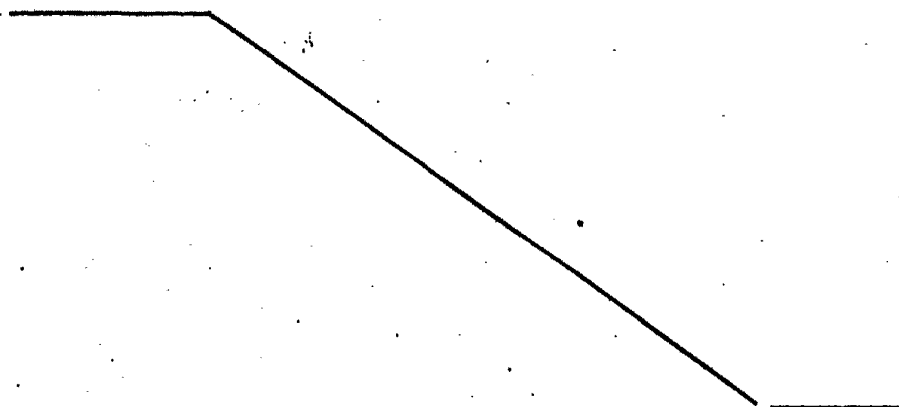
- junto con 435 g de 1-bromo-2-cloroetano (3,03 moles), durante 5 horas a 90-100° y luego durante 16 horas todavía a la temperatura del ambiente. A continuación se separó por filtración la sal precipitada, se concentró en vacío el filtrado y se tomó en 300 cc de éter el aceite resultante. Se lavó con agua y con salmuera la solución etérea y luego se la secó sobre sulfato sódico. Después de evaporar el éter se obtuvieron 290 g de un aceite que fue destilado en una columna Vigreux de 10 cm. Con presión de 0,05 Torr se obtuvieron entre los 95 y los 100° 231 g (63 % de la teoría) de producto.
- 5.
- 10.



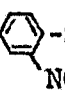


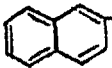
Análisis elemental:

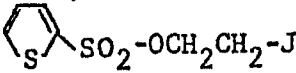
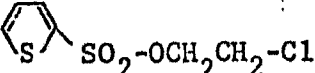
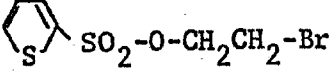
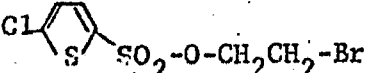
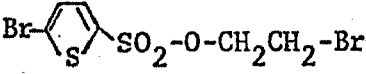
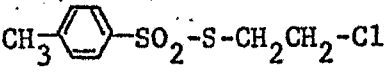
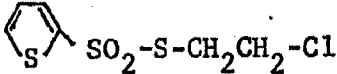
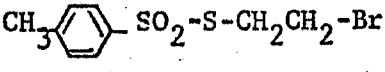
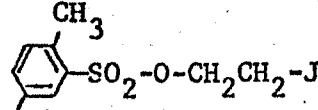
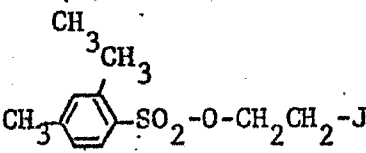
Calculado: C 20,63 %, H 4,04 %, S 36,71 %, Cl 20,30 %

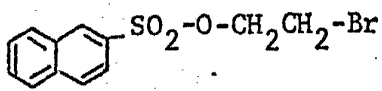
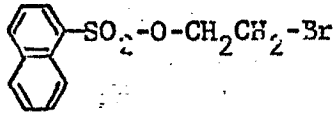
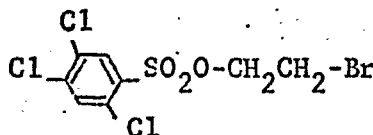
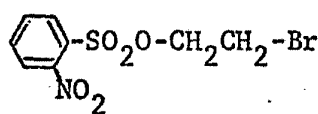
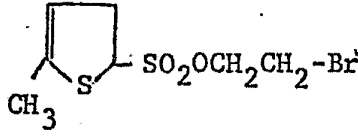
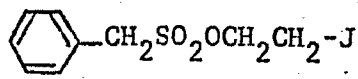
Hallado: C 21,1 %, H 4,1 %, S 36 %, Cl 20,5 %.

15. De manera análoga a la de estos ejemplos se sintetizaron los compuestos siguientes:

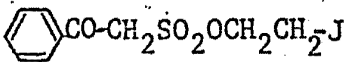
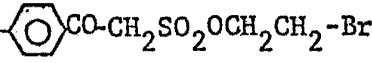
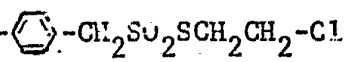
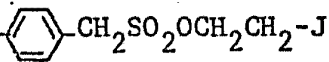
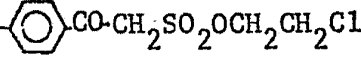
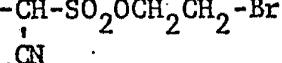
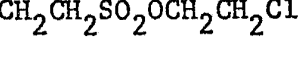
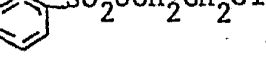
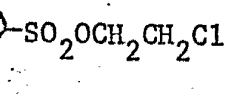


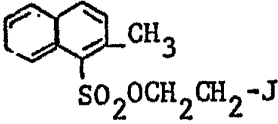
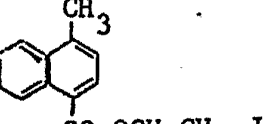
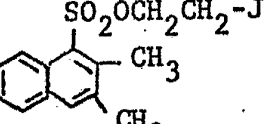
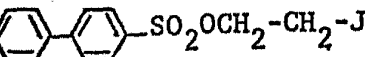
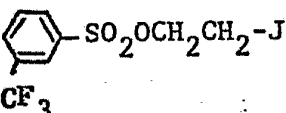
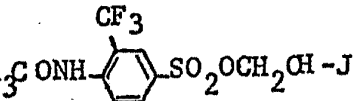
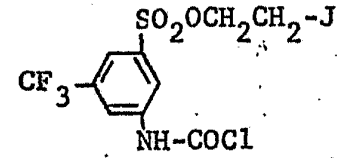
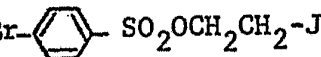
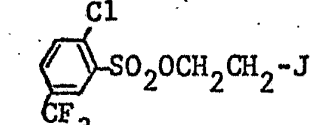
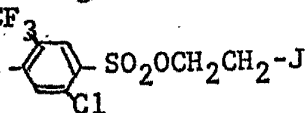
Nº	Estructura	Constantes físicas
1	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-J}$	p.eb.: 140°/6 Torr
2	$\text{CH}_3\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-J}$	n_D^{20} 1.513
5.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-J}$	n_D^{20} 1.44
4	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-J} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{25} 1.5098
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-J}$	n_D^{20} 1.520
6	$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-J}$	n_D^{20} 1.527
10.	 -SO ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -J	n_D^{20} 1.5762
8	$\text{CH}_3\text{-}$  -SO ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -J	n_D^{20} 1.5696
9	 -SO ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -J	n_D^{20} 1.558
15.	$\text{CH}_3\text{O-}$  -SO ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -J	aceite
11	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl-} \text{ -SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-J} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	p.f. 96-97°
12	$\text{CH}_3\text{CO-NH-}$  -SO ₂ -OCH ₂ CH ₂ -J	p.f. 125-27°
20.	 -SO ₂ OCH ₂ CH ₂ -J	p.f. 70-71°
13		

Nº	Estructura	Constantes físicas	
14		aceite	
5.	15		p.eb.: 118°/0.04 Torr
16		p.eb.: 142-44°/0.04 Torr	
10.	17		n_D^{20} 1.5635
18		n_D^{20} 1.5825	
19	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$	p.eb. 80°/0,01 Torr	
15.	20		n_D^{24} 1.5788
21		n_D^{20} 1.623	
22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$	n_D^{20} 1,5123	
20.	23	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$	p.eb. 96-106°/0.03 Torr
24		n_D^{20} 1.6010	
25		n_D^{20} 1.5645	
25.	26		n_D^{20} 1.5706

Nº	Estructura	Constantes físicas
27		p.f. 38°
5.	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O-CH-CH}_2\text{-Br}$ <p style="text-align: center;"> C₃H₇-n</p>	aceite
29	$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	"
30		"
10.	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	p.eb.: 104-9° / 0.04 Torr.
32	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	aceite
15.	$\text{CH}_3\text{CONH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$	p.f. 122-4°
34		p.f. 109-11°
20.		aceite
36		²⁰ n _D 1.5501
25.	$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-J}$	
38		52-4°

Nº	Estructura	Constantes físicas
	<chem>c1ccccc1-CH2CH2CH2SO2OCH2CH2-J</chem>	
5.	<chem>CC1=CC=CS1-SO2OCH2CH2-J</chem>	aceite
	<chem>ClC1=CC=CS1-SO2OCH2CH2-J</chem>	
10.	<chem>BrC1=CC=CS1-SO2OCH2CH2-J</chem>	
	<chem>ClC1=CC(Cl)=CS1-SO2OCH2CH2-J</chem>	
15.	<chem>BrC1=CC(Br)=CS1-SO2OCH2CH2-J</chem>	
	<chem>CC(C#N)S(=O)(=O)OCH2CH2-J</chem>	
20.	<chem>CC(C#N)S(=O)(=O)OCH2CH2-Cl</chem>	
	<chem>CS(=O)S-CH2CH2-J</chem>	
	<chem>CC1=CC=CC=C1-SO2S-CH2-CH2-J</chem>	
25.	<chem>C1=CC=CS1-SO2S-CH2-CH2-J</chem>	

No	E s t r u c t u r a	Constantes físicas
50	 <chem>c1ccccc1C(=O)OCCS(=O)(=O)OCCJ</chem>	
5. 51	 <chem>Clc1ccc(cc1)C(=O)OCCS(=O)(=O)OCCBr</chem>	
52	 <chem>Clc1ccc(cc1)CS(=O)(=O)OCCCl</chem>	
10. 53	 <chem>Cc1ccc(cc1)CS(=O)(=O)OCCJ</chem>	
54	 <chem>Cc1ccc(cc1)C(=O)OCCS(=O)(=O)OCCCl</chem>	
15. 55	 <chem>CC(C#N)OS(=O)(=O)OCCBr</chem>	
56	 <chem>ClCCS(=O)(=O)OCCCl</chem>	
57	 <chem>c1ccc2ccccc2c1S(=O)(=O)OCCCl</chem>	
20. 58	 <chem>C(F)(F)Fc1ccc(cc1)CS(=O)(=O)OCCCl</chem>	

Nº	Estructura	Constantes físicas
59	 <chem>Cc1ccc2cc(S(=O)(=O)OCC)ccc2c1</chem>	
60	 <chem>Cc1ccc2cc(S(=O)(=O)OCC)ccc2c1</chem>	
61	 <chem>Cc1c(C)ccc2cc(S(=O)(=O)OCC)ccc12</chem>	
62	 <chem>CCSC(=O)(=O)SCc1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	
63	 <chem>CCSC(=O)(=O)SCc1ccc(cc1)C(F)(F)F</chem>	
64	 <chem>CC(=O)Nc1ccccc1S(=O)(=O)OCC</chem>	
65	 <chem>CCSC(=O)(=O)SCc1ccc(cc1)NC(=O)Cl</chem>	
66	 <chem>CCSC(=O)(=O)SCc1ccc(Br)cc1</chem>	
67	 <chem>CCSC(=O)(=O)SCc1cccc(Cl)c1</chem>	
68	 <chem>CCSC(=O)(=O)SCc1c(Cl)cccc1Cl</chem>	

Los compuestos de la fórmula I son aptos para regular el metabolismo vegetal.

5. En particular, promueven la maduración de los frutos y la formación de tejido separador, sobre todo entre el fruto y los pecíolos. En virtud de ello pueden desprenderse de los pecíolos sin gran esfuerzo, a mano o a máquina, frutos de toda clase, por ejemplo fruta de hueso (aceituna) y frutos cítricos, como naranjas, limones, pomelos, etc. Se evitan así en gran medida las lesiones de las plantas que se producen de ordinario en las hojas y las ramas en la recolección por sacudimiento de los árboles y los arbustos, así como por el arranque de los frutos, y se incrementa la capacidad de producción de los árboles.

10. La medida y el carácter de la acción dependen de los más diversos factores, que varían según el tipo de planta, y especialmente de la concentración de empleo, del momento del empleo en relación al estadio de desarrollo de la planta y asimismo de los frutos. Así, por ejemplo, las plantas cuyos frutos han de utilizarse o elaborarse se tratan inmediatamente después de la floración o en un intervalo de tiempo correspondiente antes de la cosecha.
15. La aplicación se realiza preferentemente en forma de agentes líquidos, tanto sobre las partes aéreas de los vegetales como dentro del terreno o sobre el

terreno. Se prefiere la aplicación sobre las partes aéreas de los vegetales, para la cual lo más apto son las soluciones o las dispersiones acuosas.

5. Las materias activas de la fórmula I se utilizan junto con vehículos apropiados, disolventes y/o otras materias suplementarias apropiadas. Los vehículos y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes o aglutinantes.

10. Las cantidades de aplicación se orientan ampliamente según la finalidad que se persiga y el tipo de empleo (tratamiento del suelo o de las partes de los vegetales). Las cantidades usuales de aplicación en el tratamiento del suelo y los cultivos superficiales se hallan entre 0,1 y 10 kg de materia activa por hectárea de terreno cultivado, y preferentemente entre 0,4 y 4 kg de materia activa por hectárea.

15. Los agentes para la abscisión y para aceleración de la madurez que contienen materias activas de la fórmula I pueden formularse como soluciones no acuosas, dispersiones, concentrados emulgibles, polvos para aspersiones o agentes de espolvoreo, eventualmente con adición de antioxidantes

20.
25.

como, por ejemplo, la hidroquinona. Tales formulaciones pueden contener de 2 a 95 % en peso de materia activa y prepararse por las técnicas que son corrientes en la Química agrícola.

5. Se prefieren las preparaciones acuosas con un contenido de 0,01 a 11% de un humectante no iónico.

10. El momento de empleo se halla, para la abscisión de los frutos, poco antes de la recolección, o sea de 3 días a 4 semanas antes de la cosecha, y para la aceleración de la madurez, poco antes o poco después de la recolección de los frutos.

15. En la aplicación como acelerador de la madurez se produce al mismo tiempo maduración sin influencia perjudicial de la calidad del fruto.

20. El tratamiento, tanto antes como después de la recolección, se realiza por riego, aspersion o espolvoreo; después de la recolección, también por sumersión en una preparación líquida de materia activa. Se prefiere el tratamiento previo 7 a 10 días antes de la recolección prevista.

25. Para la maduración de los frutos bastan cantidades de aplicación de 0,5 a 1 kg de materia activa por hectárea de plantación. La falta de toxicidad de la mayoría de estas materias activas implica grandes ventajas para los aceleradores de la madurez propuestos por este invento.

La determinación de la actividad abscisora en las plantas cítricas se efectuó por los métodos siguientes:

5. Sectores branquiales de naranjos (especies Hamlin, Pineapple y respectivamente Valencia) con 20 frutos a lo menos se regaron poco antes de la recolección con soluciones de materia activa. Al cabo de 7 días se procedió a la evaluación, empleando para ello dos sistemas distintos:

10. a) Medición de la fuerza de arranque y su reducción porcentual en relación a los controles sin tratamiento (= 100 %).
- b) Número de frutos caídos sin sacudimiento, en %, comparado con el de los controles no tratados (= 0 %).
- 15.

Las materias activas investigadas mostraron, sin caída de hojas o muy poca caída de hojas, fuerte formación de tejidos de separación en los pecíolos de los frutos, reducción perceptible de la fuerza de arranque y muchas incluso buenos valores en la caída del fruto.

20.

Se midieron los valores siguientes:

25. % de disminución de la fuerza necesaria para el arranque, 8 días después del tratamiento, en comparación con la de los frutos no tratados, que es de 9 a 11 kg por naranja

Clase de naranja	Navel (España)	Salustiana (España)	Valencia (USA)
Compuesto Nº 1			
4000 ppm	75%	75%	68%
2000 ppm	37%	80%	5%
1000 ppm	28%	31%	6%
Compuesto Nº 8			
1000 ppm	93%		
500 ppm	68%		
250 ppm	60%		

5.

10.

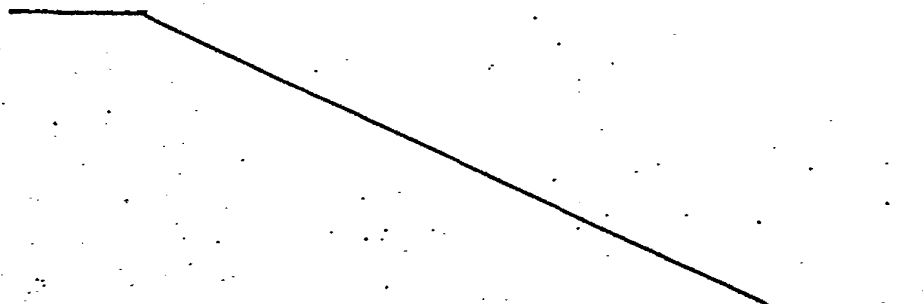
Para los olivos se organizaron ensayos semejantes. Ocho días antes de la recolección proyectada se rociaron sectores de las ramas con una solución fuertemente diluida de materia activa, y al mismo tiempo se contaron las olivas existentes en dichos sectores.

15.

En cada uno de los árboles se dejaron sin tratamiento otros sectores de ramas del mismo tamaño, para comparar la acción. Al cabo de 8 días se sacudieron a mano uniformemente los sectores de ramas y se determinó el tanto por ciento de olivas caídas.

20.

Estas pruebas se realizaron en olivos de diversas clases, en Italia, España y los Estados Unidos.



% de caída de fruto, 8 días después del

tratamiento

	Clase de oliva	Coratina (Italia) (cosecha temprana)	Coratina (Italia) (cosecha temprana)	Ogliarda (Italia)	Zornaleno (España)	Hojiblanca (España)
5.	Compuesto nº 8					
	1500 ppm	97%	100%	88%	91%	98%
	750 ppm	94%	96%	83%	81%	98%
	375 ppm	86%	81%	52%	67%	94%
10.	controles sin tratar	37%	24%	13%	36%	62%

	Clase de oliva	Picual (España)	Dritta di Pianella (Italia)	Moraio-lo (Italia)	Monzani-llo (EE.UU.)	Mission (EE.UU.)
15.	Compuesto nº 8					
	1500 ppm	92%	100%	75%	79%	98%
	750 ppm	89%	84%	65%	70%	98%
	375 ppm	93%	91%	30%	26%	77%
20.	controles sin tratar	63%	16%	20%	8%	3%

25. En estos ensayos la caída de hojas fue siempre inferior al 5 %.

La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de presentación siguientes:

5. Concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para riego (povos humectables), concentrados emulgibles
10. Formas de presentación líquidas: soluciones.

15. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para riego (povos humectables) y los concentrados emulgibles, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente suplementos estabilizadores de la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes, y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos
20. agentes es de 5 a 80 %.

25. Los polvos para riego (povos humectables) se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad en dispositivos apropiados las materias activas con dispersantes y materias de vehículo pulverulentas. En

- calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo: el caolín, el talco, el bol, el loess, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra de diatomáceas, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, los plásticos molidos, abonos, como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico, la urea, productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa, residuos de extracciones de vegetales, carbón activo, etc., cada uno por sí solo o como mezclas entre sí.
- 5.
- 10.
- 15.

- En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonados con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o respectivamente de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como sales sulfatadas de hexadecanoles, heptadecanoles, octadecanoles y sales de éter glicólico sulfatado de alcohol graso, la sal
- 20.
- 25.

sódica de la oleilmetiltaurida, acetilenglicoles terciarios, cloruro de dialquildilaurilamonio y sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos.

5. En calidad de antiespumantes entran en cuenta las siliconas, por ejemplo.

10. Las materias activas se mezclan, muelen, ciernen y clasifican con los suplementos reseñados antes de manera que para los polvos para riego la porción sólida no sobrepase un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm. Para la preparación de concentrados emulgibles se emplean dispersantes como los que se

15. han reseñado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes entran en cuenta los siguientes, por ejemplo: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimetilo, amidas N,N-dialquiladas, N-óxidos de aminas (en particular, de trialquilaminas) y fracciones de aceite mineral hirvientes en el intervalo de 120° a 350°.

20. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes para las materias activas y no deben ser fácilmente combustibles.

25. Los agentes conformes a este invento pueden usarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias materias activas, de la fórmula general I en agua o en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o mezclas de disolventes orgánicos con agua. En con-

cepto de disolventes orgánicos pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas y aceites minerales, solos o como mezcla entre sí. Las soluciones deben
5: contener las materias activas en un intervalo de concentración de I a 20 %.

A los agentes conformes al invento que se han descrito es posible mezclar otras materias de actividad biocida o agentes biocidas, por ejemplo
10: fungicidas, bactericidas, fungistáticos o bacterios-táticos, para la conservación. Los agentes conformes a este invento pueden además contener todavía oligo-elementos y similares.

A continuación se describen formas de elaboración de las materias activas de la fórmula
15: general I. Las partes significan partes en peso.

Polvos para riego

Para preparar polvos para riego al 25 % se emplean las substancias siguientes:

- a) 25 partes de 2-cloroetil-metantiosulfonato,
20: 8 partes de mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilbencensulfonato cálcico,
2 partes de octilfenoxietilenglicol con 9 a 10 moles de óxido de etileno por mol de octilfenol,
25: 5 partes de ácido silícico y
60 partes de caolín;

5. b) 25 partes de materia activa,
 8 partes de mezcla de nonilfenolpolioxi-
 etileno y dodecilbencensulfonato cálcico,
 2 partes de octilfenoxietilenglicol con 9
 a 10 moles de óxido de etileno por mol
 de octilfenol,
 10 partes de ácido silícico y
 55 partes de caolín;
10. c) 25 partes de materia activa,
 25 partes de ácido silícico,
 5 partes de condensado 3:2:1 de ácidos
 naftalínsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos
 y formaldehído,
 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico y
15. 40 partes de caolín;
- d) 25 partes de materia activa,
 7,5 partes de ácido silícico,
 5,3 partes de éter octilfenol-octaglicólico,
 2,2 partes de sodio 1-bencil-2-estearil-bencimi-
20. dazol-6,3'-disulfónico,
 0,5 partes de ácido oleico y
 59,5 partes de Bolus alba.

25. Se aplica la materia activa indicada a
 las materias de vehículo correspondientes (caolín y
 Bolus) y a continuación se mezcla y se muele. Se
 obtienen así polvos para riego de excelente humecta-

bilidad y cernibilidad. De tales polvos pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de cualquier concentración que se desee de materia activa.

Pasta

5. Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes:
- 45 partes de 2-yodoetil-para-toluensulfonato,
 - 5 partes de silicato sódico de aluminio,
 - 14 partes de éter cetilpoliglicólico con
10. 8 moles de óxido de etileno,
- 11 parte de éter cetilpoliglicólico con
 - 5 moles de óxido de etileno,
 - 2 partes de aceite para husillos,
 - 10 partes de poliglicol (Carbowax) y
15. 23 partes de agua.

Se mezcla íntimamente la materia activa con las materias suplementarias en aparatos apropiados para ello y se muele. Se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

20.

Concentrado emulgible

Para la preparación de concentrados emulgibles al 25 % se mezclan entre sí:

25. a) 250 g de 2-yodoetil- β -naftalinsulfonato,
10 g de octilfenoxietilglicol con 5 a 10 moles de óxido de etileno por mol de octilfenol,

- 250 g de metanol y
hasta 1000 cc de agua;
- b) 250 g de materia activa,
100 g de mezcla de sulfonato de alquilarilo
y éter alquilarilpoliglicólico y
5. hasta 1000 cc de xileno;
- c) 250 g de materia activa,
100 g de mezcla de sulfonato de alquilarilo
y éter alquilarilpoliglicólico y
10. hasta 1000 cc de xileno;
- d) 250 g de materia activa,
100 g de emulgente (G-3634 A) y
hasta 1000 cc de alcohol bencílico;
- e) 250 g de materia activa,
15. 100 g de emulgente (G-3634 A) y
hasta 1000 cc de alcohol bencílico.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada.

Granulado

20. Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 5 partes de 2-yodoetil-metansulfonato,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico con
25. 8 moles de óxido de etileno,

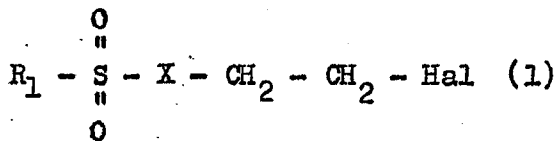
3,50 partes de poliglicol ("Carbowax") y
 91 partes de caolín (de tamaño granular
 0,3 a 0,8 mm).

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

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

15. 1. Procedimiento para la preparación de agentes para regular el metabolismo vegetal, particularmente indicados para promover la abscisión de frutos, en especial de frutos cítricos y olivas, caracterizado porque se combinan 2 a 95% de un éster, a lo menos, de ácido sulfónico de la fórmula general (I)



20.

en la que

R_1 significa un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar insubstituido o substituido una o más veces por átomos de halógeno, por el grupo ciano,

25.

5. por un radical fenílico insustituido o substituido o por un radical benzóilico insustituido o substituido; o un radical alquénilico con 2 a 8 átomos de carbono, que puede estar insustituido o substituido una o más veces por átomos de halógeno; o el radical fenílico, naftílico, difenílico o tienílico, insustituido o substituido,

X significa un átomo de oxígeno o de azufre

10. y

Hal significa un átomo de flúor, de cloro, de bromo o de yodo,

con 0,01 a 1%, preferentemente, de un humectante no iónico, conduciéndose el proceso en dispositivos de homogeneización y micronización usuales en el arte, donde, en conjunción con materiales de vehículo, tensioactivos, antiespumantes y eventualmente disolventes, se forman concentrados emulgibles ó polvos humectables que contienen 5 a 80% de la citada materia activa de fórmula general (I) con un tamaño granular que no supera 0,02 a 0,04 m/m, con los cuales, opcionalmente, se constituyen finalmente soluciones que comprenden concentraciones en materia activa entre 1 y 20%, eventualmente en presencia de otros biocidos.

15*

20.

25* 2. Procedimiento para la preparación de agentes para regular el metabolismo vegetal:

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 Enero de 1978

p.º 2.º

JAJME ISERN

p. p.



Firmado JOSE F. NIETO