

182
172

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS
A B O G A D O S

Camara 11A No. 94-76 - Of305 - P.O. Box 94948, Bogotá, D.C. - Colombia

Tels: (571) 6162051 - Fax (571) 6161889

www.escobaruribe.com - info@escobaruribe.com

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 0006826 0000006 Folios: 1
Fecha (AMB): 2005-08-04 16:39:22
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 593 IMPULSO P
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

As:2366

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO.

DOCTOR:

GIANCARLO MARCENARO JIMÉNEZ.

Superintendente Delegado Para la Propiedad Industrial

EXPEDIENTE: 00-068.826.

**ASUNTO: Solicitud de patente a nombre de
NOVARTIS AG.**

Estimado Doctor:

En mi calidad de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia manifiesto a usted lo siguiente:

1-Mediante memorial presentado ante ese despacho el **16 de junio de 2003**, se solicitó a la división de nuevas creaciones examinar la patente de la referencia, asunto que no ha sido atendido aún por parte de esa Superintendencia.

2-En vista de que han transcurrido **2 AÑOS**, desde que se solicitó dicho examen de patentabilidad, sin que hasta la fecha se haya resuelto dicha petición, ruego a usted se sirva dar las instrucciones del caso para que se proceda de inmediato a tramitar tal solicitud y se otorgue la patente de la referencia lo mas pronto posible

Cordialmente,


JIMENA ESCOBAR URIBE
CC 39.779.452 de Usaquén.
T.P. 68228

(10) (AR) REPUBLICA ARGENTINA

MINISTERIO DE ECONOMIA Y OBRAS
Y SERVICIOS PUBLICOS

SECRETARIA DE INDUSTRIA

Correspondiente

EP 0224845

PATENTES
DE INVENCION



(11) 242088 A1

DIRECCION DE TECNOLOGIA
CALIDAD Y
PROPIEDAD INDUSTRIAL

(21) Nro. de Solicitud: 306023

(22) Fecha de Presentación: 27/11/86

(30) Datos de Prioridad: DE P3342440.0 30/11/85

(51) CIP: A01N 57/02, 55/04, 47/30, 47/10, 25/30, 25/10

(24) Fecha de Concesión: 31/03/93

(61) Adicional a Patente Nro:
Revalida de Patente:

(47) Disponible al Público: 31/03/93
Vencimiento: 31/03/08

(42) Divisional de:

(72) Inventor:

(74) Agente: 195

(73) Titular: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Domicilio: D-6230 Frankfurt/Main 66, DE

(54) Título: NUEVOS GRANULADOS DISPERSABLES EN AGUA PARA APLICACION VEGETAL.

(57) Resumen: Granulado dispersable en agua para aplicación en protección vegetal, que contiene un pesticida tal como un fungicida, herbicida o insecticida, que además de la sustancia activa, que contiene un tensiuro del grupo de los fenoles etoxilados y fosforilados sustituidos con edirilo, de los alcoholes grasos etoxilados o propoxilados fosforilados o de los polímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno fosforilados o de sus sales o una mezcla de los mismos.

⑬ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 29.06.90

⑭ Int. Cl.⁸: A 01 N 25/14

⑮ Anmeldenummer: 86116328.9

⑯ Anmeldetag: 25.11.88

⑰ **Neue wasserdispergierbare Granulate.**

⑱ **Priorität: 20.11.85 DE 3842440**

⑲ **Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.87 Patentblatt 67/24**

⑳ **Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
29.06.90 Patentblatt 90/25**

㉑ **Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL**

㉒ **Entgegenhaltungen:
DE-A-3 210 888**

㉓ **Patentinhaber: HOECHST
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 83 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

㉔ **Erfinder: Albrecht, Konrad, Dr.
Sodener Strasse 64
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Kocur, Jean, Dr.
Am Heiligenstock 1
D-6236 Hofheim am Taunus (DE)
Erfinder: Röchling, Hans, Dr.
Galarfeld 25
D-6222 Bad Soden am Taunus (DE)**

EP 0 224 845 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue in Wasser dispergierbare Granulate zur Anwendung im Pflanzenschutz, die phosphorylierte Tenside enthalten. Diese besitzen vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften.

Die in den Handel kommenden Pflanzenschutzmittel werden hauptsächlich in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten oder wässrigen Dispersionen angeboten. Zur Herstellung der Spritzbrühen werden die Mittel in Wasser eingeführt.

Der Umgang mit diesen Zubereitungsformen ist nicht unproblematisch. So führen Herstellung und Anwendung von Spritzpulver-Formulierungen häufig zur Belästigung durch Staub. Emulgierbare Konzentrate enthalten Lösungsmittel, die leicht entflammbar, hautreizend oder geruchbelästigend sein können. Dispersionen können bei langen Lagerzeiten schwer aufschüttelbare Sedimente bilden. Außerdem bestehen bei diesen Formulierungen oft Probleme bezüglich der Entsorgung der Verpackungsmaterialien.

Diese Nachteile haben die in Wasser dispergierbaren Granulate (kurz "WG" genannt) nicht, da sie frei fließend, staubarm und gut dosierbar sind. Sie lassen sich problemlos in Polyethylenbehältern, Klotzbodenbehältern aus Verbundfolie (Papier/Aluminium/Kunststoff) oder Papptrommeln verpacken, die leicht zu entsorgen sind.

Zur technischen Herstellung von dispergierbaren Granulaten stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung (vgl. H. B. Riese "Granuliertechik und Granuliergeräte" in Aufbereitungstechnik Nr. 3, 1970, S. 147 und M. Rosch und R. Probst in Verfahrenstechnik 9 (1976) S. 59 bis 64). Insbesondere ist die Herstellung von wasserdispergierbaren Granulaten nach dem Wirbelschichtverfahren bekannt, das im Gegenstrom und im Gleichstrom betrieben werden kann.

Die Patentschriften US-A 3820442 und GB-A 1401304 sowie M. Rosch und R. Probst in Verfahrenstechnik 9 (1976) S. 59 beschreiben das Gegenstrom-Verfahren, bei dem im wesentlichen fein vermahlene Wirkstoffpulver, vermengt mit Inertmaterial und Formulierungshilfsmitteln durch einen von unten eintretenden Luftstrom verwirbelt und mit einer von oben aufgespritzten Kleberlösung agglomeriert werden.

Bei dem Gleichstrom-Verfahren wie es in EP-A 0028918, in EP-A 0141436 und EP-A 0141437 sowie bei Verfahrenstechnik 9 (1976), S. 61/62 beschrieben ist, wird eine naßvermahlene Wirkstoff-Dispersion im Gleichstrom mit der den Feststoff verwirbelnden Luft in den Produktbehälter der Granulier-Apparatur eingespritzt.

Die Verwendung einer Wirkstoff-Dispersion als Ausgangsprodukt für ein Granulat ist kostengünstiger als die Verwendung eines Wirkstoffpulvers, da eine Naßvermahlung technisch einfacher durchzuführen ist als eine Trockenvermahlung.

Eine weitere Methode zur Herstellung von wasserdispergierbaren Granulaten ist die Sprühtrocknung wässriger Wirkstoff-Dispersionen, beschrieben in EP-A 0076198 und EP-A 0141508.

Um eine einwandfreie Anwendung zu gewährleisten, müssen wasserdispergierbare Granulate beim Eintragen in Wasser gut benetzt werden, möglichst spontan zerfallen und eine Suspension mit guter Schwebefähigkeit bilden. Bei Granulaten, die nach dem Wirbelschicht-Verfahren oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden, wird die Benetzbarkeit und das Aufgehen durch verfahrenstechnische Parameter und durch die verwendeten Formulierungshilfsmittel bestimmt.

So erhält man durch Wirbelschichtgranulierung nach dem besonders günstigen Gleichstromverfahren in hohen Ausbeuten runde, abriebfeste Granulat Körner, die jedoch in Wasser nur langsam zerfallen, d. h. nicht spontan dispergieren und einer nur mäßigen bis schlechten Schwebefähigkeit aufweisen. Bei der Granulatherstellung durch Sprühtrocknung kann bei der Auswahl von Trocknungsparametern, die für den Herstellungsprozess in Bezug auf Wärmeeinsparung, Korngröße und Ausbeute günstig sind, unter Umständen ein Produkt erzeugt werden, das nicht ausreichend schnell benetzt wird.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß in beiden Fällen sowohl bei der Granulatherstellung durch Sprühtrocknung und bei der Wirbelschichtgranulierung die anwendungstechnischen Nachteile einer ungenügenden Dispergierbarkeit (schlechte "Spontanefähigkeit") und der schlechten Benetzbarkeit durch Verwendung spezieller phosphorylierter Hilfstoffe abgestellt werden können. Beispiele für solche Hilfstoffe sind u.a. Phosphorsäureestersalze von nichtionogenen Tensiden, wie sie in der DE-A 32 10 888 beschrieben sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue wasserdispergierbare Granulate zum Einsatz im Pflanzenschutz, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Wirkstoff ein Tensid aus der Gruppe der styrylsubstituierten ethoxylierten und phosphorylierten Phenole, der phosphorylierten ethoxylierten oder propoxylierten Fettalkohole, der phosphorylierten Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere oder deren Salz oder ein Gemisch derselben enthalten.

Unter den Salzen sind insbesondere die Alkali- oder Erdalkalisalze sowie die Ammonium, Mono-, Di- oder Triäthylammonium oder Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalze hervorzuheben.

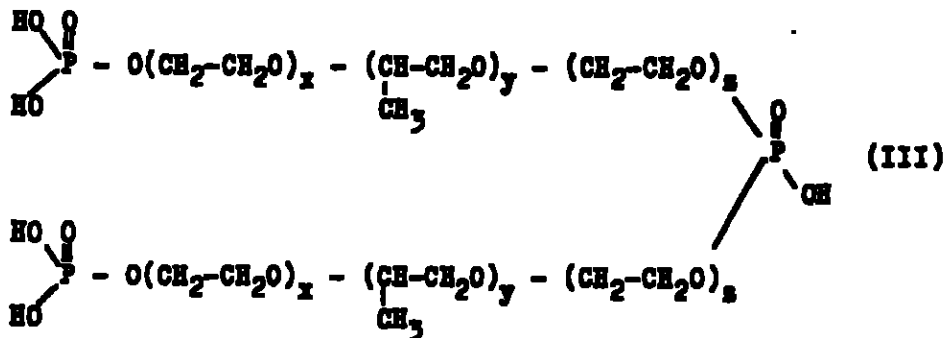
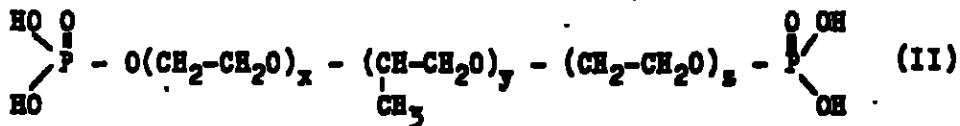
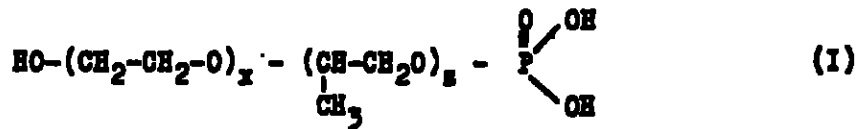
Als styrylhaltige ethoxylierte Phenole kommen bevorzugt solche mit zwei oder drei Styrolresten in Frage, die ca.

18 bis 20 Mol Ethylenoxid enthalten und als Mono- oder Di- Ester der Phosphorsäure vorliegen. Insbesondere können oxethylierte und phosphorylierte Triätylphenole, die mit Triethanolamin

EP 0 224 845 B1

neutralisiert wurden, wie [®]Soprophor FL (Rhône Poulenc) oder HOE S 3475 (Hoechst AG) eingesetzt werden.

Als phosphorylierte Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere lassen sich insbesondere die Polymeren der nachfolgenden Formeln I bis III erfindungsgemäß verwenden:



oder Gemische derselben wobei in diesen Formeln x, y und z unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 200 bedeuten.

Bevorzugt hiervon sind Bis-Monophosphorsäureester der Formel II, worin x und z annähernd gleiche Werte besitzen.

Die Herstellung der Blockpolymere der Formeln I bis III wird in JA-A 72 47 882 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Granulate zeigen gegenüber den bekannten Granulaten überraschenderweise eine verbesserte Netz- und Dispergier-Wirkung. So erreichen z.B. Granulate auf der Basis von Phosphorsäuremono- und -diester aus Tributylphenoltriglykolether und Nonylphenol-di- und tetraglykolether nicht die Wirkung der Tenside der erfindungsgemäßen Granulate.

Die bessere Netz- und Dispergierwirkung der erfindungsgemäßen Granulate äußert sich in einer erhöhten Spontanität, besseren Schwebefähigkeit und besseren Benetzbarkeit.

Eine ungenügende Benetzbarkeit wird dadurch sichtbar, daß die Granulatteilchen noch eine Zeit auf der Wasseroberfläche schwimmen, bevor sie dispergieren. Dann können die Teilchen zu größeren Einheiten verkleben. Hieraus resultiert häufig ein unvollständiges Dispergieren des Granulats.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß einzusetzenden phosphorylierten Tensiden können die wasserdispergierbaren Granulate noch folgende Zusatzstoffe enthalten:

übliche Dispergiemittel wie das Na-Salz einer Sulfonsäure aus m-Kresol + Formaldehyd + Na-Sulfit (Dispergiemittel 1494[®]),

Natrium-Oleoylmethylsulfat ([®]Arkopon T),

Methoxyligninsulfonsaures Natrium ([®]Vanisperse CB), Iigninsulfonsaures Natrium ([®]Bornasperse 3 A) Natriummethylnaphthalin-Sulfonat ([®]Supragil MNS 80)

3-Kern-nonylphenolnovolak-18AeO-Sulfobornsteinsäure-halbeser-Natrium-Salz (Dispergiemittel 1728[®])

Natriumsalz einer dinaphthylmethan-disulfonsäure ([®]Dispersogen A, [®]Tamol NNO), Natriumsalz einer Sulfosäure aus Kresol + Formaldehyd + Na-Sulfit + Oxynaphthalin-sulfosäure (Dispergiemittel 55[®]),

Natriumpolycarboxylat ([®]Sopropon T 38), Kallumpolycarboxylat ([®]Dispersant DG), Natriumphenylsulfonat ([®]Dispersant GH), Natriumalkylnaphthalinsulfonat ([®]Supragil WPI), Natriumnaphthalinsulfonat, kondensiert ([®]Supragil NS 80).

Darüber hinaus enthalten die Granulate Inertmaterialien wie SiO₂, Kreide, Stärke, Kaolinit, Bindemittel wie Polyvinylpyrrolidon, Saccharid, Polyvinylalkohol, gegebenenfalls Entschäumer wie

187
177

EP 0 224 845 B1

Tralkylphosphate oder gegebenenfalls Mittel, die das Aufplatzen der Granulatkörner in Wasser begünstigen wie Pentanatriumtriphosphat.

Als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe lassen sich in den erfindungsgemäßen Granulaten beispielsweise einsetzen: Fungizide wie Triphenylzinverbindungen, beispielsweise Fentinhydroxid oder Fentinacetat, Benzimidazolcarbamate wie Carbensazim, Herbizide wie Hamstoffderivate, beispielsweise Linuron, Monolinuron, Isoproturon, Diuron, oder wie substituierte Phenoxypropionsäureester, beispielsweise Fenoxypopethyl, Insektizide wie Dinitrophenolether, beispielsweise Binapacryl, Pyrethroide wie Deltamethrin oder chlorierte bicyclische Verbindungen wie Endosulfen. Diese Pflanzenschutzmittel werden in Ch.R. Worthing, S.B. Walker, The Pesticide Manual, British Crop Protection Council, beschrieben.

Die Wirkstoffgehalte bei den erfindungsgemäßen Granulaten betragen 1 bis 95 Gew.%, insbesondere 40 bis 80 Gew.%.

Der Anteil der phosphorylierten Tenside kann zwischen 0,1% und 30% variieren, insbesondere zwischen 0,2% und 15%.

Formulierungsbeispiele

Allgemeine Angaben

Zur Beurteilung der Spontanität der Granulatformulierung wurde eine Bewertungsskala von 1 bis 4 zugrunde gelegt.

Hierzu wurde 1 g des Granulates in einen mit standardisiertem Wasser (30°C, 342 ppm Wasserhärte) gefüllten 1 l-Meßzylinder gegeben. Nach 1 Minute wurde der Meßzylinder langsam um 180° gedreht und wieder in die Ausgangslage zurückgebracht. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt.

Skala

1: Alle Granulatkörner sind dispergiert

2: Alle Granulatkörner sind bei Wiederholung der oben beschriebenen Schüttelvorgänge (zweiminütiger Abstand) dispergiert).

3: Es sind nichtdispergierte Granulatreste zurückgeblieben.

4: Der überwiegende Teil des Granulates war nicht dispergiert.

Die Schwerefähigkeit wurde als diejenige Menge des Präparates (Gew.-%) angegeben, die sich nach Ablauf einer Sedimentationszeit von 30 Minuten in den oberen neun Zehntel Volumenteilen einer Suspension befindet.

Die Benetzbarkeit wurde gemäß der Methode bestimmt, wie sie im CIPAC-Handbook Vol. 1 (1970) S. 967 beschrieben ist.

Die in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Granulate wurden nach dem Wirbelbett-Gleichstrom-Verfahren hergestellt und wurden durch Einsprühen von Wirkstoff-Dispersion in vorgelegtes Granulat erhalten. Es wurde ein Labor-Wirbelbett-Granulierer STREA-1 von Aeromatic AG mit Coating-Einsatz verwendet.

Größere Ansätze wurden mit einem Nauta- oder Glatt-Wirbelbett-Granulator von ca. 20 kg Fassungsvermögen hergestellt. Das als Vorlage verwandte Granulat wurde durch Trockenvermahlung des Wirkstoffes, Vermischen mit Netz- und Dispergiemitteln und Besprühen mit wässriger Kleberlösung im Gegenstrom-Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzung des Granulates ist identisch mit der Trockenmasse der eingesprühten Dispersion.

Das als Vorlage benutzte Granulat kann auch durch Sprühtrocknung eines Teils der zu granulierenden Dispersion erhalten werden.

Beispiel 1

80,8 Gew.-% Carbensazim techn. (98 %lg)

11,2 Gew.-% Kaolin

2,0 Gew.-% Netzmittel (siehe Tabelle 1)

3,0 Gew.-% Na-Salz einer Sulfonsäure aus m-Kresol, Formaldehyd und Na-Sulfit (Dispergiemittel SS, Hoechst AG)

1,0 Gew.-% Polyglykol 6000

2,0 Gew.-% Wasser

127
128

EP 0 224 845 B1

TABELLE 1

Netzmittel	Spontanetät	Schwebefähigkeit
Fettalkohol, ethoxyliert und propoxylert, anschließend phosphoryliert	1	83%
HOE S 3475	1—2	83%
Vergleich: Dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium	3—4	46%

Die nach Beispiel 1 hergestellten Granulate haben eine Korngröße von 0,25—2 mm und eine Benetzbarkeit <30 Sek.

Beispiel 2

- 82,1 Gew.-% Triphenylzinnhydroxid (98 %lg)
- 2,0 Gew.-% Soprophor FL
- 1,0 Gew.-% Natrium-Oleoylmethylsulfat (Arlakon-T, Firma Hoechst AG)
- 6,0 Gew.-% Methoxyligninsulfonsaures Natrium
- 6,0 Gew.-% Synthetisches gefülltes Siliziumdioxid
- 13,8 Gew.-% Kaolin
- 14,0 Gew.-% Glucose
- 3,0 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon
- 2,0 Gew.-% Wasser

Korngröße: 0,1—2 mm
Benetzbarkeit: <10 Sek
Spontanetät: 1
Schwebefähigkeit: 86%

Beispiel 3

- 72,8 Gew.-% Triphenylzinnhydroxid (98 %lg)
- 3,1 Gew.-% Soprophor FL
- 6,0 Gew.-% Na-Ligninsulfonat
- 3,0 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon
- 10,0 Gew.-% Synthetisches gefülltes Siliziumdioxid
- 3,0 Gew.-% Kaolin
- 2,0 Gew.-% Wasser

Korngröße: 0,2—2 mm
Benetzbarkeit: <10 Sek
Spontanetät: 1
Schwebefähigkeit: 85,2%

Beispiel 4

- 88,90 Gew.-% Linuron (90,6 %lg)
- 0,25 Gew.-% Soprophor FL
- 2,25 Gew.-% Dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium
- 2,80 Gew.-% Natrium-methylnaphthalin-Sulfonat
- 5,50 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon
- 0,80 Gew.-% Synthetisches gefülltes Siliziumdioxid

Korngröße: 0,3—2 mm
Benetzbarkeit: <10 Sek
Spontanetät: 1—2
Schwebefähigkeit: 75%

Zu Beispielen 5—7

Die in den Beispielen 5—7 beschriebenen Granulate wurden durch Sprühtrocknung erhalten. Die Herstellung erfolgte in einem Nubilos-Sprühturm unter Verwendung einer Einstoß-Druckküse der Fa. Schlick, Modell 118.

189
179



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 190 995 B1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- ⑬ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 28.07.93
- ⑭ Int. Cl.⁸: A01N 25/04, A01N 47/30, //(A01N47/30,33:18)
- ⑮ Anmeldenummer: 88810052.0
- ⑯ Anmeldetag: 28.01.86

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑰ **Fleesfähiges herbizides Mittel.**

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">⑱ Priorität: 04.02.85 DE 3503706⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.08.88 Patentblatt 88/39⑳ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 28.07.93 Patentblatt 83/30㉑ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH FR GB IT LI NL㉒ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 006 881
EP-A- 0 072 047
EP-A- 0 163 898
DE-A- 3 210 889
DE-A- 3 319 798 | <ul style="list-style-type: none">㉓ Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)㉔ Erfinder: Koopmann, Peter
Am Schlessberg 17
W-6374 Steinbach am Taunus(DE)
Erfinder: Flemming, Horst, Dr.
Am Nussgrund 31
W-6380 Bad Homburg 6(DE) |
|---|--|

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 88, Nr. 7, 14, Februar 1983, Seite 248, Zusammenfassung Nr. 48847s, Columbus, Ohio, US; J.C. VAN DAMME: "Physicochemical compatibility of dinitroaniline emulsifiable concentrate-urea derivative mixtures", & PARASITICA 1981, 37(4), 197-202

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 190 995 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein fließfähiges herbizides Mittel auf der Grundlage eines wässrigen Suspensionskonzentrats, das als aktive Komponente eine Mischung von N-(4-Chlor-3-methylphenyl)-N',N'-dimethylarnatoff (Chlortoluron) und N-(1-Aethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (Pendimethalin) enthält.

Chlortoluron und Pendimethalin sind bekannte Herbizide, die beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 255 258 und in der US Patentschrift 4 189 689 beschrieben sind. Beide Aktivsubstanzen sind in Form von speziell formulierten Konzentraten im Handel. So ist Chlortoluron beispielsweise als benetzbares Pulver (wetable Powder) und als wässriges Suspensionskonzentrat erhältlich, während Pendimethalin als Emulsionskonzentrat angeboten wird.

Die vorerwähnten Konzentrate, nämlich das benetzbare Pulver, das Suspensionskonzentrat und das Emulsionskonzentrat, stellen typische Handelsformen von herbiziden Wirksubstanzen dar, die vor der Anwendung mit Wasser auf die jeweils erforderliche Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Die benetzbaren Pulver bestehen im wesentlichen aus einer Mischung der Aktivsubstanz mit einer inerten Trägersubstanz und oberflächenaktiven Mitteln, die die leichte Benetzbarkeit des Pulvers mit Wasser gewährleisten. Emulsionskonzentrate bestehen im wesentlichen aus einer konzentrierten Lösung der Aktivsubstanz in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Mineralöl, Xylol und dgl., die unter Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln in Wasser emulgiert ist. Suspensionskonzentrate stellen im wesentlichen eine Suspension einer festen Aktivsubstanz und gegebenenfalls anderer fester Zusätze in Wasser dar, der zur Stabilisierung geeignete oberflächenaktive Mittel zugesetzt wurden. Die Konzentrate sind jeweils so formuliert, dass sie für sich in einem möglichst weiten Temperaturbereich längere Zeit bei der Lagerung und beim Transport stabil sind und dass sie vor der Anwendung mit Wasser auf die jeweils erforderliche Konzentration an Aktivsubstanz verdünnt werden können. Dabei müssen die Gebrauchsverdünnungen zumindestens für die Dauer der Applikation hinreichend stabil und homogen sein, um bei der Applikation und in den dabei verwendeten Geräten keine Störungen zu verursachen. Um diese Erfordernisse zu erfüllen, müssen die jeweils verwendeten Hilfsmittel, wie Trägersubstanzen und oberflächenaktive Mittel, auf die jeweilige Aktivsubstanz abgestimmt werden. Auch die Wahl der Formulierungsart wird weitgehend durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aktivsubstanz bestimmt. So konnte beispielsweise Pendimethalin bisher nicht als Suspensionskonzentrat formuliert werden.

Obwohl die vorgenannten Handelsformen von herbiziden Wirksubstanzen in der Regel durchaus eine sichere Anwendung der Wirkstoffe gewährleisten, so sind einzelne von ihnen doch mit gewissen Nachteilen behaftet. Beispielsweise kann die Anwendung von benetzbaren Pulvern aufgrund der dabei auftretenden Staubbildung mit Belästigungen für die mit der Anwendung der herbiziden Mittel betrauten Personen verbunden sein. Ferner ist es häufig nicht einfach, ohne viel apparativen Aufwand aus den benetzbaren Pulvern, beispielsweise bei der Herstellung von Tankmischungen, homogene, leicht redispersierbare Suspensionen herzustellen. Bei Emulsionskonzentraten treten diese Nachteile nicht auf, jedoch ist bei ihnen ein gewisser Nachteil in ihrem Gehalt an organischen Lösungsmitteln und der dadurch verursachten Brennbarkeit und/oder der ungünstigen Beeinflussung der Toxizität und des Herstellungspreises der Konzentrate zu sehen. Wässrige Suspensionskonzentrate sind frei von den erwähnten Nachteilen und stellen daher, sofern die mit ihrer Herstellung verbundenen Probleme für die jeweilige Aktivsubstanz gelöst werden können, die bevorzugte Handelsform dar.

Es ist bekannt, dass sich Chlortoluron und Pendimethalin hinsichtlich ihres Wirkungsspektrums in vorteilhafter Weise ergänzen. Da bisher keine Formulierung zur Verfügung steht, die beide Wirkstoffe nebeneinander enthält, wurde vorgeschlagen, für die einzelnen Wirkstoffe bereits bestehende Formulierungen vor der Anwendung miteinander zu vermischen. Dies führt zwar in einzelnen Fällen, beispielsweise bei der Vermischung eines Emulsionskonzentrats von Pendimethalin und eines Suspensionskonzentrats von Chlortoluron, zu brauchbaren Ergebnissen, dies ist jedoch im Hinblick darauf, dass stets nur bestimmte, im Einzelfall zu ermittelnde Formulierungen miteinander verträglich sind, keine sichere Methode. Noch problematischer ist die Mischung emulgierbarer Pulver mit Emulsions- und Suspensionskonzentraten.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein fließfähiges herbizides Mittel in Form eines wässrigen Suspensionskonzentrates bereitzustellen, das als Wirkstoffe Chlortoluron und Pendimethalin nebeneinander enthält.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäss ein fließfähiges herbizides Mittel in Form eines wässrigen Suspensionskonzentrates vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es

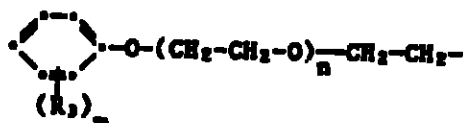
300-800 g/l einer Mischung von Chlortoluron und Pendimethalin
20-40 g/l eines Salzes eines Mono- oder Di-(phenolpolyglykoläther)-phosphorsäureesters der Formel I

191

181



in welcher R_1 einen Rest der Formel



bedeutet, R_2 die gleiche Bedeutung hat wie R_1 oder für Wasserstoff steht, und M^+ ein Natrium-, Kalium-, Diethylammonium-, Triethylammonium-, Diethanolammonium- oder Triethanolammoniumion bedeutet, wobei R_2 für Wasserstoff, C_2 - C_{18} -Alkyl oder Styryl, m für eine ganze Zahl von 1-4 und n für eine ganze Zahl von 4-40 steht,

10-40 g/l eines strukturbildenden Silikats

0,5-2 g/l eines Hilfsdispersors

1-5 g/l eines Antischaummittels

1-5 g/l eines Konservierungsmittels

50-100 g/l eines Frostschutzmittels und

ad 1000 ml Wasser

enthält.

Das erfindungsgemässe fließfähige herbizide Mittel enthält vorzugsweise 450-550 g/l einer Mischung von Chlortoluron und Pendimethalin.

Die Zusammensetzung im erfindungsgemässen herbiziden Mittel vorliegenden Wirkstoffgemisches von Chlortoluron und Pendimethalin kann in weiten Grenzen variiert werden. In der Regel beträgt das Mengenverhältnis von Chlortoluron zu Pendimethalin 10:1 bis 1:10. Vorzugsweise beträgt das Mengenverhältnis von Chlortoluron zu Pendimethalin 4:1 und insbesondere 3:2.

Die erfindungsgemässen herbiziden Mittel können ein Salz eines Mono- oder Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I oder mehrere solche Salze enthalten. Die Salze der Formel I können als reine Mono- oder Disalze oder als Gemische von Mono- und Disalzen verwendet werden. Besonders geeignete Salze von Mono- und Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureester der Formel I sind die Triethanolaminsalze. Der an die Phenylgruppe des Restes R_1 gebundene Rest R_2 bedeutet als C_2 - C_{18} -Alkylrest in erster Linie geradkettige Alkylreste, wie n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl oder n-Decyl, umfasst jedoch auch die verzweigten Isomeren dieser Reste, wie tert. Butyl, Dimethylpentyl, Dimethylhexyl, Dimethyloctyl und Diethylpropyl. Bevorzugte Bedeutungen des Restes R_2 sind n-Nonyl und Styryl. Die bevorzugte Bedeutung für m ist 1-3 und die bevorzugte Bedeutung für n ist 8-30.

Als Beispiele für substituierte Phenylgruppen, die im Rest R_1 vorliegen können seien 4-n-Nonylphenyl, 2,4,6-Tri-n-butylphenyl, 2,4,6-Tristyrylphenyl, 2,4-Di-n-nonylphenyl, 2,4,6-Tri-n-pentylphenyl, 2,4-Distyrylphenyl, 4-Styrylphenyl, 2,3,4,6-Tetrastyrylphenyl, 4-n-Decylphenyl, 4-n-Heptylphenyl, 4-n-Pentylphenyl, 2,4-Di-n-hexylphenyl, 2,4-Di-n-octylphenyl, 4-n-Octylphenyl, 4-n-Hexylphenyl, 2,4-Di-n-pentylphenyl und 2,4,6-Tri-n-pentylphenyl genannt. Bevorzugte Phenylgruppen, die in den Resten R_1 und R_2 vorliegen können, sind 4-n-Nonylphenyl und trisubstituierte Phenylgruppen, insbesondere 2,4,6-Tristyrylphenyl. In den Salzen von Mono- und Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureestern der Formel I bedeutet n , falls im Rest R_1 oder in den Resten R_1 und R_2 4-n-Nonylphenylreste vorliegen, vorzugsweise 5-10 und, falls im Rest R_1 oder in den Resten R_1 und R_2 2,4,6-Tristyrylphenylgruppen vorliegen, vorzugsweise 15-25.

Als typische Vertreter von erfindungsgemäss verwendbaren Salzen von Mono- und Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureestern der Formel I seien die Natrium-, Kalium-, Diethylamin-, Triethylamin-, Diethanolamin- und insbesondere Triethanolaminsalze des Mono- und Di-(tristyrylphenolhexadecaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenoloctadecaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenolnonadecaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenoldocosaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenoldocosaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(nonylphenylhexaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(nonylphenyloctaglykolether)-phosphor-

197
102

säureestern, Mono- und Di-(nonylphenolnonylalkylether)-phosphorsäureestern genannt. Die im Handel erhältlichen Salze von Phenolpolyglykoletherphosphorsäureestern der Formel I stellen in der Regel Gemische der entsprechenden Salze von Mono- und Diestern dar. Auch in Bezug auf die Substitution im Phenylrest sind die im Handel erhältlichen Produkte in der Regel Gemische mit verschiedenem Substitutionsgrad ($m = 1-4$). Derartige Gemische können vorteilhaft für die Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel verwendet werden.

Als strukturbildende Silikate kommen natürliche Kieseläuren oder diese enthaltende Mineralien, wie Diatomeenerde, Kieselgur oder quellfähige Tone, wie Bentonit, Montmorillonit, Hectonit oder Attapulgit, in Betracht. Ferner sind synthetische Kieseläuren, wie pyrogene oder gefüllte Kieseläuren, Kieselgele, und Kieseläuren vom Aerosil-Typ geeignet.

Als Hilfsdispergatoren, die in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthalten sein können, kommen sowohl Substanzen, die den Viskositätsgrad günstig beeinflussen, als auch Substanzen, die die Suspension zusätzlich stabilisieren, in Betracht. So können als Hilfsdispergatoren in wasserlösliche oder in Wasser quellfähige Verdickungsmittel oder synthetische oder halb synthetische Makromoleküle zugesetzt werden. Geeignete Hilfsdispergatoren, die den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln zugesetzt werden können sind Polysaccharide, insbesondere Polysaccharide vom Xanthan-, Alginat-, Guar- oder Cellulose-Typ, oder synthetische Makromoleküle, wie Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Polyacrylate und insbesondere mit Triethanolamin oder Alkali neutralisierte Mischpolymere von Acrylsäure und Acrylsäureestern. Besonders geeignet sind anionische Heteropolysaccharide, die aus den Monosacchariden Glukose und Mannose und Glucuronsäure gebildet sind.

Als Antifrostmittel, die den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln zur Erhaltung der Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen und zur Verhinderung des Ausfrierens von Wasser zugesetzt werden können, sind Glykole und Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Glycerin, sowie Polyethylenglykole, wie Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, und ferner Harnstoff geeignet. Ein bevorzugtes Antifrostmittel ist Ethylenglykol.

Als Antischaummittel können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel Silikonöl, sowie Entschäumer auf der Basis von Tributylphosphat und ferner Ligninsulfonate enthalten. Bevorzugte Antischaummittel sind Silikonöle.

Als Konservierungsmittel, die in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthalten sein können, kommen wässrige Lösungen von Formaldehyd, insbesondere die handelsübliche 37 %-ige Formaldehydlösung, sowie chlorierte Phenole oder Dehydracetaläurenatriumsalz in Betracht. Vorzugweise enthalten die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel wässrige Formaldehydlösungen als Konservierungsmittel.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel sind fließfähig und zeichnen sich durch gute Transport- und Lagerstabilität aus. Sie können leicht mit Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt werden und ermöglichen die einfache und sichere Anwendung der vorteilhaften Wirkstoffkombination bestehend aus Chlortoluron und Pendimethalin.

Die erfindungsgemäßen fließfähigen herbiziden Mittel zeichnen sich durch eine breite Wirkung gegen dikotyle Unkräuter aus. Sie zeigen insbesondere eine gute und sichere Wirkung gegen Veronica, Holzzahn, Taubnessel, Viola, Windheim, Rapse, Ackerfuchsschwanz, Kamille und Vogelmiere. Sie sind insbesondere zum Einsatz in Kulturen von Wintergetreide, wie Wintergerste, Winterweizen, Winterroggen und Triticale geeignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen fließfähigen herbiziden Mittel erfolgt in der Weise, dass man Chlortoluron, Pendimethalin, das strukturbildende Silikat, das Salz eines Mono- oder Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I und Wasser in einem Mischer anteiligt und nach Zugabe des Konservierungsmittels, des Antischaummittels und weiterem Wasser etwa 1 bis 2 Stunden lang dispergiert.

Das erhaltene Konzentrat wird bei 0 bis 7°C einer Feinmahlung unterworfen, die beispielsweise mit einer Dyno-Mühle durchgeführt werden kann. Bei dieser Nassmahlung ist darauf zu achten, dass die Temperatur des Produkts am Mühlenaustritt 25°C nicht überschreitet. Nach dem Mahlen wird eine wässrige Lösung des Mischdispersors zugesetzt, bis zur gleichmäßigen Verteilung geführt und mit Wasser auf das Endvolumen aufgefüllt.

Im nachfolgenden Beispiel wird zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung die Zusammensetzung eines typischen fließfähigen herbiziden Mittels angegeben, das nach der vorgenannten Methode hergestellt wurde.

Beispiel:

300 g/l Chlortoluron
200 g/l Pendimethalin

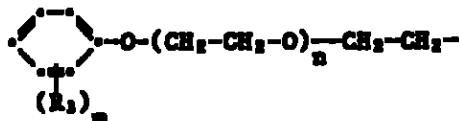
25 g/l Triethanolaminsalz eines Gemisches von Mono- und Di-(2,4,8-tristyrylphenolpolyglykolether)-esterphosphat der Formel I mit 18-20 Ethylenglykoleinheiten (®Soprophor FL)
 20 g/l strukturbildendes Silikat (Kesselsilure FK 320)
 1 g/l Silikonöl (®Rhodossil 428 R)
 1,2 g/l Hilfsdispargator (®Biopolymer XB 23)
 1 g/l Konservierungsmittel (Formalin)
 80 g/l Frostschutzmittel (Ethylenglykol)
 ad. 1000 ml Wasser (ca. 450 ml) .
 Dichte: 1,08 g/cm³ (20 °C)

Patentansprüche

1. Fließfähiges herbizides Mittel in Form eines wässrigen Suspensionskonzentrats, dadurch gekennzeichnet, dass es
 300-800 g/l einer Mischung von Chlortoluron und Pendimethalin
 20-40 g/l eines Salzes eines Mono- oder Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I



In welcher R₁ einen Rest der Formel



bedeutet, R₂ die gleiche Bedeutung hat wie R₁ oder für Wasserstoff steht, und M[⊕] ein Natrium-, Kalium-, Diethylammonium-, Triethylammonium-, Diethanolammonium- oder Triethanolammoniumion bedeutet, wobei R₂ für Wasserstoff, C₂-C₁₀-Alkyl oder Styryl, m für eine ganze Zahl von 1-4 und n für eine ganze Zahl von 4-40 steht,

10-40 g/l eines strukturbildenden Silikats
 0,5-2 g/l eines Hilfsdispargators
 1-5 g/l eines Antischaummittels
 1-5 g/l eines Konservierungsmittels
 50-100 g/l eines Frostschutzmittels und
 ad 1000 ml Wasser
 enthält.

2. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 450-550 g/l einer Mischung von Chlortoluron und Pendimethalin enthält.
3. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Chlortoluron zu Pendimethalin 10:1 bis 1:10 beträgt.
4. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Chlortoluron zu Pendimethalin 4:1 beträgt.
5. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Chlortoluron zu Pendimethalin 3:2 beträgt.
6. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Salz eines Mono- und Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I das Triethanolaminsalz eines

194

184

Gemisches eines Mono- und Di-phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I enthält.

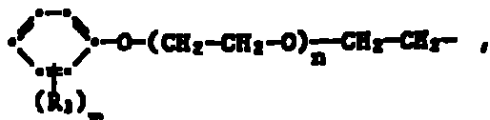
7. Fließfähiges herbizides Mittel nach Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Natrium-, Kalium-, Diethylamin-, Triethylamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalz eines Mono- und Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I enthält, in welcher R_1 n-Nonyl und Styryl, m 1-3 und n 6-30 bedeutet.
8. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Salz eines Mono- und Di-(phenolpolyglykolether)-phosphorsäureesters der Formel I das Natrium-, Kalium-, Diethylamin-, Triethylamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalz des Mono- und Di-(tristyrylphenolhexadecaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenol-octadecaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenol-nonadecaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenol-eicosaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(tristyrylphenol-docosaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(nonylphenolhexaglykolether)-phosphorsäureesters, Mono- und Di-(nonylphenol-octaglykolether)-phosphorsäureesters oder Mono- und Di-(nonylphenol-nonaglykolether)-phosphorsäureesters enthält.
9. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als strukturbildendes Silikat Diatomeenerde, Kieselgur, Bentonit, Montmorillonit, Hectonit oder Attapulgit enthält.
10. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als strukturbildendes Silikat eine synthetische Kieselsäure enthält.
11. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Hilfsdispersator ein anionisches Heteropolysaccharid enthält, das aus den Monosacchariden Glukose und Mannose und Glucuronsäure gebildet ist.
12. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Antifrostmittel Ethylenglykol enthält.
13. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Antischaummittel Silikonöl enthält.
14. Fließfähiges herbizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Konservierungsmittel Formaldehyd enthält.

Claims

1. A flowable herbicide in the form of an aqueous suspension concentrate, which comprises 300 to 600 g/l of a mixture of chlortoluron and pendimethalin, 20 to 40 g/l of a salt of a mono- or di-(phenol polyglycol ether) phosphoric acid ester of formula I



wherein R_1 is a radical of the formula



R_2 has the same meaning as R_1 or is hydrogen, and M^+ is a sodium, potassium, diethylammonium,

195
185

triethylammonium, diethanolammonium or triethanolammonium ion, R_2 being hydrogen, C_2 - C_{18} alkyl or styryl, m being an integer from 1 to 4, and n being an integer from 4 to 40,
 10 to 40 g/l of a structural silicate,
 0.5 to 2 g/l of an auxiliary dispersant,
 1 to 5 g/l of a defoamer,
 1 to 5 g/l of a preservative,
 50 to 100 g/l of an antifreeze, and
 ad 1000 ml water.

2. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises 450 to 550 g/l of a mixture of chlortoluron and pendimethalin.
3. A flowable herbicide according to claim 1, wherein the quantitative ratio of chlortoluron to pendimethalin is 10:1 to 1:10.
4. A flowable herbicide according to claim 1, wherein the quantitative ratio of chlortoluron to pendimethalin is 4:1.
5. A flowable herbicide according to claim 1, wherein the quantitative ratio of chlortoluron to pendimethalin is 3:2.
6. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as a salt of a mono- and di-(phenol polyglycol ether) phosphoric acid ester of formula I the triethanolamine salt of a mixture of a mono- and di-(phenol polyglycol ether) phosphoric acid ester of formula I.
7. A flowable herbicide according to claims 1 and 5, which comprises a sodium, potassium, diethylamine, triethylamine, diethanolamine or triethanolamine salt of a mono- and di-(phenol polyglycol ether) phosphoric acid ester of formula I wherein R_2 is n -nonyl and styryl, m is 1-3 and n is 6-30.
8. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as a salt of a mono- and di-(phenol polyglycol ether) phosphoric acid ester of formula I the sodium, potassium, diethylamine, triethylamine, diethanolamine or triethanolamine salt of the mono- and di-(tristyrylphenol hexadecaglycol ether) phosphoric acid ester, mono- and di-(tristyrylphenol octadecaglycol ether) phosphoric acid ester, mono- and di-(tristyrylphenol nonadecaglycol ether) phosphoric acid ester, mono- and di-(tristyrylphenol eicosaglycol ether) phosphoric acid ester, mono- and di-(tristyrylphenol docosaglycol ether) phosphoric acid ester, mono- and di-(nonylphenol hexaglycol ether) phosphoric acid ester, mono- and di-(nonylphenol octaglycol ether) phosphoric acid ester or mono- and di-(nonylphenol nonaglycol ether) phosphoric acid ester.
9. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as structural silicate diatomaceous earth, kieselguhr, bentonite, montmorillonite, hectorite or attapulgite.
10. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as structural silicate a synthetic silicic acid.
11. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as auxiliary dispersant an anionic heteropolysaccharide formed from the monosaccharides glucose and mannose and glucuronic acid.
12. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as antifreeze ethylene glycol.
13. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as defoamer silicone oil.
14. A flowable herbicide according to claim 1, which comprises as preservative formaldehyde.

Revendications

1. Produit herbicide fluide à l'état de concentré aqueux pour suspensions, caractérisé en ce qu'il contient :
 300 à 800 g/l d'un mélange de Chlortoluron et de Pendimethalin,

196

186

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020
Bogotá, D.C.,

Doctora:
Jimena Escobar Uribe

Oficio N° 8355

REFERENCIA:	Radicación No.	00-68826.
	Trámite	002.
	Evento	001.
	Actuación	430.
	Folios	004.

Realizado el examen de patentabilidad de la presente solicitud según el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, **"art. 45.- Si la oficina nacional competente encontrara que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en esta Decisión para la concesión de la patente, lo notificará al solicitante. Este deberá responder a la notificación dentro del plazo de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación. Este plazo podrá ser prorrogado por una sola vez por un período de treinta días adicionales.**

Cuando la oficina nacional competente estimara que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces conforme al párrafo precedente.

Si el solicitante no respondiera a la notificación dentro del plazo señalado, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, la oficina nacional competente denegará la patente." se notifica el siguiente Concepto Técnico:

1. DOCUMENTOS ESTUDIADOS

- Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo, folios 3 a 32 presentados originalmente y reivindicaciones 1 a 17, folios 169 a 174 anexadas como respuesta del examen formal las cuales se aceptaron dado que está acorde con lo que establece el artículo 34 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina **"art. 34.- El solicitante de una patente podrá pedir que se modifique la solicitud en cualquier momento del trámite. La modificación no podrá implicar una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial. Del mismo modo, se podrá pedir la corrección de cualquier error material."**
- Se acepta reivindicación de prioridad US 09/399466 del 20 de septiembre de 1999.

2. OBJETO DE LA INVENCION

- Título: **"Sistema tensoactivo que comprende un poliarilfenolfosfatoéster alcoxlado y una sal de lignosulfonato alcoxlado y formulación plaguicida que contiene dicho sistema"**.
- La invención consiste en:

Reivindicaciones 1 a 10: Un sistema tensoactivo que comprende a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxlado de la fórmula (I) tal como se describe en los folios 172, y b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxlado. Donde el componente b) es una lignina de celulosa al sulfato sulfonatada alcoxlada

Reivindicaciones 11 y 12: Un producto obtenido mediante el proceso de combinar los componentes: a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxlado de la fórmula (I) tal como se muestra en el folio 172, y b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxlado.

Reivindicación 13: Una composición tensoactiva químicamente integrada que comprende: a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxlado de la fórmula

(l) como se muestra en el folio 173 y b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

Reivindicaciones 14 y 15: Una formulación plaguicida que comprende cuando menos un plaguicida y, a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (l) como se muestra en los folios 173 y 174, y b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

Reivindicaciones 16 y 17: Un método para proteger cultivos, el cual comprende el paso de aplicar al lugar de los cultivos que necesitan protección, una cantidad agrícolamente efectiva de una formulación plaguicida.

- ❖ La clasificación según la IPC correspondiente al objeto de la solicitud es A01N57/10, 25/30.

3. CLARIDAD DE LA SOLICITUD

- ❖ De acuerdo a la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina en su Artículo 30.- *"Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción."*, se realizan las siguientes observaciones:

- Las reivindicaciones 11 y 12 resultan confusas e incoherentes ya que se encabezan por "Un producto ..." pero en realidad se define simplemente la combinación de los dos componentes que constituyen el sistema tensoactivo de que tratan las reivindicaciones 1 a 10. En este sentido si dichas reivindicaciones pretenden el sistema tensoactivo que ya ha sido reivindicado anteriormente, se deberían eliminar ya que confieren confusión al capítulo reivindicatorio.
- Lo mismo ocurre con la reivindicación 13, la cual no obstante se encabeza por una composición tensoactiva químicamente integrada, en realidad lo que se define una vez más es el sistema tensoactivo ya que no contiene ningún otro elemento característico que lo diferencie de la materia de las reivindicaciones 1 a 10. Adicionalmente, el término de "químicamente integrada" confiere confusión al capítulo reivindicatorio porque al encabezarse como una composición se comprende que es la formulación como una composición única que contiene los dos componentes.
- Las expresiones "cuando menos" que aparecen en las reivindicaciones son ambiguas y le restan precisión al capítulo reivindicatorio por lo tanto se sugiere que se delimite indicando claramente cuántos compuestos se pueden incluir o en su defecto un intervalo que precise el límite inferior y el superior.

4. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE LATÉCNICA

- ❖ La fecha a partir de la cual se realizó la búsqueda de anterioridades corresponde al 19 de septiembre de 1999.
- ❖ Con base a lo anterior y la definición dada en el art. 16.- *"Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica."*

El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.

Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40.", se realizó la búsqueda de anterioridades en los archivos con que cuenta esta Oficina y se encontraron los siguientes documentos relacionados con la materia de la presente solicitud:

Nº	DOCUMENTO	TÍTULO	FECHA DE PUBLICACIÓN
----	-----------	--------	----------------------

198

188

D1	EP 224845	Neue wasserdispergierbare Granulate	1987-06-10
D2	EP 190995	Fliessfähiges herbizides Mittel	1986-08-13

5. EVALUACIÓN DE LOS REQUISITOS DE PATENTABILIDAD

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: "Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

En cumplimiento del artículo 14 de la Decisión 486, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

5.1 Evaluación del NIVEL INVENTIVO

De acuerdo al art. 18.- *"Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica."*, se conceptúa:

D1 afecta el nivel inventivo de la presente solicitud puesto que divulga Gránulos dispersables en agua para aplicación en protección vegetal que contiene un pesticida y un sistema tensioactivo constituido por fenoles etoxilados sustituidos con estirilo y sus correspondientes derivados de ésteres fosforilados, donde este tipo de tensioactivos poseen dos o tres grupos estirilos y de 18 a 20 unidades de óxido de etileno; como se aprecia en los folios 185 y 186 de la presente solicitud correspondientes a la publicación D1, el tipo de derivados de triestirilfenol utilizados en la formulación es el tri-estirilfenol fosforilados y etoxilados. Adicionalmente dicha formulación puede contener metoxillignosulfonatos de sodio (ver descripción línea 55 del folio 186).

D2 revela un herbicida flulble en la forma de un concentrado de suspensión acuosa que contiene un pesticida y un sistema tensioactivo de un éster de ácido fosfórico de fenol poliglicol éter de fórmula (I) tal como se muestra en el folio 191 de la presente solicitud y adicionalmente, el herbicida puede contener un antiespumante del tipo lignosulfonatos. El ejemplo de D2 muestra claramente que dicho herbicida puede ser formulado con mono (2,4,6-tri-estirilfenolpoliglicoleter)-éster-fosfato el cual posee de 16 a 20 unidades de óxido de etileno.

La materia publicada en D1 y D2 pone en evidencia que la combinación o mezcla de un derivado de tri-estirilfenol etoxilado y fosforilado con un lignosulfonato es más que evidente y derivable del estado de la técnica para una persona del oficio medianamente versado en el arte correspondiente. En cualquiera de las anterioridades es posible encontrar la sugerencia clara de la formulación de un compuesto como el mono (2,4,6-tri-estirilfenolpoliglicoleter)-éster-fosfato o de este tipo de compuestos con un lignosulfonato, lo cual es aplicado indiscutiblemente en las composiciones pesticidas.

Frente a D1, el sistema tensioactivo de las reivindicaciones 1 a 10 no tendría nivel inventivo porque este tipo de composiciones en las cuales se utilizan específicamente los componentes del tipo a) y b) ya han sido divulgados, así como su aplicación en las composiciones pesticidas o plaguicidas.

Tampoco tendrían nivel inventivo a la luz de D1 ni el producto de las reivindicaciones 11 y 12, ni la composición tensioactiva de la reivindicación 13 y tampoco la composición plaguicida de las reivindicaciones 14 y 15.

A partir de D2 se puede inferir que el éster fosfato que se utiliza contiene un número de unidades de óxido de etileno cuyo intervalo está comprendido entre 16 a 20, el cual

es bastante específico si se compara con el del sistema tensioactivo que se reclama el cual puede estar entre 1 a 150. Como se puede observar, la información revelada tanto en D1 como en D2 ponen de manifiesto las precisiones que se realizaron en la presente solicitud expresadas en las reivindicaciones dependientes 4 y 5.

De esta manera resulta verdaderamente obvio para la persona del oficio seleccionar la magnitud de "n" o por el contrario ampliar el intervalo de las distintas posibilidades de dicha variable como ocurre en la primera reivindicación e indiscutiblemente resulta más que obvio seleccionar una sal de lignosulfonato, que como se publicó en D1 puede ser claramente un alcóxido de lignosulfonato.

Es de amplio conocimiento en el estado de la técnica sobre la función que cumplen dichos tensioactivos en la formulación de suspensiones, emulsiones y soluciones de los pesticidas cual fuere, lógicamente, la modificación de la actividad superficial y la contribución hacia el aprovechamiento o beneficio del componente activo. En este campo es bien conocido que los tensioactivos permiten mejorar la actividad pesticida.

Así la formulación que contiene un plaguicida cualquiera o el de fórmula A descrito en la reivindicación 15, folio 174 no supone un salto en la formulación de la regla técnica por cuanto esto es precisamente lo que hacen los conocedores del arte técnico correspondiente.

Adicionalmente, D1 y D2 brindan claras sugerencias acerca de la compatibilidad entre los lignosulfonatos y los fenoles etoxilados y fosforilados sustituidos con estirilos. Así como su aplicación en los pesticidas por lo que, es a todas luces posible que la persona del oficio pueda llegar a través de ensayos convencionales de formulación al agente tensioactivo y la composición plaguicida que se reclama. Se consideraría que no existe un salto en la formulación de la regla técnica que implique una actividad verdaderamente inventiva para alcanzar el privilegio solicitado.

En cuanto al método para proteger cultivos de las reivindicaciones 16 y 17 es importante anotar que tal como se presenta no define ninguna condición o etapa característica diferente a la forma comúnmente utilizada para aplicar un pesticida para que ejerza su acción, ya que, es obvio que si se quiere combatir pestes o plagas lo más lógico es que se aplique un producto que tenga propiedades pesticidas o plaguicidas. En este sentido el método reclamado no se diferencia de los demás métodos convencionales de aplicación. Por lo anterior, carecería de nivel inventivo. Es de anotar que el procedimiento no se caracteriza por las propiedades de la composición que se aplique sino por las etapas y condiciones de operación especiales bajo las cuales se realice.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 03/06/2005

CONCEPTO TÉCNICO N° 1160 (2006-07-07)	EXAMINADOR TÉCNICO CÓDIGO 202001	EXAMINADOR JURÍDICO CÓDIGO
--	-------------------------------------	-------------------------------