

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá, Colombia, S.A.

Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869

Fax: (571) 6161889

2366/P

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E.

S.

D.

Superintendencia de Industria y Comercio
División de Nuevas Creaciones
Fecha (REC): 2000-09-27 15:18:42
Trámite: 002 PATENTES 2 : REVISIÓN DE DOCUMENTOS
Especialidad: 2325 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Re: Expediente No. 00068826
Solicitud de Patente en nombre de
NOVARTIS AG.

Yo, JIMENA ESCOBAR URIBE, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Santafé de Bogotá, en la Carrera 11 A No. 94-76 Of. 305, obrando como apoderada de la sociedad NOVARTIS AG, solicitante de la patente de la referencia, anexo al presente memorial los siguientes documentos:

Copia certificada de la solicitud de Patente Número 09/399,466 presentada en los Estados Unidos de América el día 20 de septiembre de 1999, con la debida traducción de lo pertinente, incluyendo el capítulo reivindicatorio correspondiente.

Señor Superintendente,


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C.39.779.452 de usaquén
T.P. 68228
Cód. 5376

PA 270389

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA**A QUIEN CORRESPONDA LA PRESENTE:****DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS****Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos**

03 de julio de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE EL ANEXO ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS, DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE, QUE CUMPLIERON CON LOS REQUERIMIENTOS PARA CONCEDERSE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN DE ACUERDO CON EL TITULO 35 DEL CÓDIGO DE LOS ESTADOS UNIDOS, SECCIÓN 111.

NUMERO DE SOLICITUD : 09/399,466**FECHA DE PRESENTACIÓN** : 20 de septiembre de 1999

Por Autoridad del

COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

(Firmado)

P. SWAIN

Funcionario de Certificaciones

(Al margen aparece sello móvil color dorado de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América).

(En el margen izquierdo de todas las páginas aparece el siguiente número: 09399466.092099).

(En el margen izquierdo aparece código de barras con la siguiente leyenda:

jc570 Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

09/20/99).

(En el margen derecho aparece código de barras con la siguiente leyenda:

jc586 Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

09/399466

09/20/99).

Número de Caso: PH/5-30926P1/USN

PRESENTACION MEDIANTE "CORREO EXPRESS" DE ACUERDO CON

EL TITULO 37 DEL CODIGO DE REGLAMENTOS FEDERALES, SECCION 1.10

Número de Etiqueta de Correo Express: EE478037809US

Fecha de Depósito: 20 de septiembre de 1999

Dirigido a: Comisionado Suplente de Patentes

Buzón de Solicitudes de Patente

Washington, DC 20231

TRANSMISION DE SOLICITUD DE PATENTE DE UTILIDAD Y

PAGINA DE DERECHOS

Con la presente se transmite para su presentación, de acuerdo con el Título 37 del Código de Reglamentos Federales, Sección 1.53(b), la solicitud de patente de utilidad de:

Solicitante (o identificador): VICTOR SHUI-CHIU CHOW, DOUTHITT PRUIT MERRITT Y LEAR MICHAEL HAULSEE

Título: FORMULACIONES PLAGUICIDAS QUE CONTIENEN TENSOACTIVO DE POLIARILFENOLFOSFATOESTER ALCOXILADO Y TENSOACTIVO DE LIGNOSULFONATO ALCOXILADO

Se adjuntan:

1. X Memoria Descriptiva (Incluyendo Reivindicaciones y Resumen) - 26 páginas
2. Dibujos - páginas
3. X Declaración y Poder Legal No Firmados (original o copia).
4. Microficha de Programa de Computadora (apéndice).
Presentación de Secuencia de Nucleótidos y/o Aminoácidos.
 Copia Legible por Computadora.
 Copia en Papel.
 Declaración Verificando la Identidad de las Copias Anteriores.
6. Enmienda Preliminar.

7. ☐ Documentos de Cesión (Página de Portada y Documentos).
8. ☐ Traducción al Inglés de: - - -
9. ☐ Declaración de Divulgación de Información.
10. ☐ Copia Certificada de Documentos de Prioridad.
11. ☒ Tarjeta de Acuse de Recibo.
12. ☐ Otro:

Cálculo de derechos de presentación:

- ☐ Antes de calcular los derechos de presentación, por favor introduzca la Enmienda Preliminar adjunta.
- ☐ Antes de calcular los derechos de presentación, por favor cancele las reivindicaciones.

Derechos de Presentación Básicos							\$ 760
Derechos por Múltiples Reivindicaciones Dependientes (\$ 260)							\$
Sobrecargo por Idioma Extranjero (\$ 130)							\$
	Para	Núm. presen tado		Núm. extra		Tarifa	
Reiv	Reiv.						
Ex-	Totales	17	-20	0	x	\$ 18	= \$

tra								
	Reiv.							
	Indep.	4	-3	1	x	\$ 78	=	\$ 78
DERECHOS DE PRESENTACION TOTALES								\$ 838

X Por favor cargue la Cuenta de Depósito Número 19-0134 a nombre de Novartis Corporation, por la cantidad de \$838. Se adjunta una copia adicional de este documento. Mediante la presente se autoriza al Comisionado para cargar cualesquiera derechos adicionales de acuerdo con el Título 37 del Código de Reglamentos Federales, Secciones 1.16 y 1.17, que se puedan requerir en relación con esta solicitud, o acreditar cualquier sobrepago, a la Cuenta de Depósito Número 19-0134 a nombre de Novartis Corporation.

Por favor envíe toda la correspondencia a la dirección asociada con el Cliente Número 001095, que es actualmente:

Michael W. Glynn

Novartis Corporation

Departamento de Patentes y Marcas

564 Morris Avenue

Summit, NJ 07901-1027

Por favor dirija todas las llamadas telefónicas al suscrito al número dado adelante y todos los telefaxes al (908) 522-6955.

Respetuosamente presentado,

(Firmado)

John D. Peabody III

Abogado para los Solicitantes

Reg. No. 41,440

Tel. No. (336) 632-7013

Fecha: 20 de septiembre de 1999.

FORMULACIONES FLAGUICIDAS QUE CONTIENEN TENSOACTIVO DE POLIARILFENOLFOSFATOESTER ALCOXILADO Y TENSOACTIVO DE LIGNOSULFONATO ALCOXILADO

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sistema tensoactivo para uso general en composiciones agrícolas, incluyendo, pero no limitándose a, formulaciones herbicidas, fungicidas, e insecticidas comprendidas de dos componentes: un tensoactivo de poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado en combinación con un tensoactivo de sal de lignosulfonato alcoxilado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los etoxilatos de alquilfenol (APE) y sus derivados aniónicos son tensoactivos que son bien conocidos en la industria, e históricamente han utilizados mucho por los productores químicos agrícolas. Sin embargo, las formulaciones que contienen etoxilatos de alquilfenol no siempre proporcionan la combinación más deseable de especificaciones de diseño por ejemplo eficacia del producto, parámetros de procesamiento, y costo. Los sistemas tensoactivos que no son de etoxilatos de alquilfenol tradicionales, no han sido sustitutos fácilmente adaptables para los tensoactivos de etoxilato de alquilfenol. Por ejemplo, dependiendo de los requerimientos de formulación, se ha probado que el dodecylbencensulfonato de calcio utilizado en

conjunto con etoxilatos del ácido graso es un sustituto inaceptable del etoxilato de alquilfenol, debido al pobre desempeño dentro de uno o más parámetros de diseño, tales como estabilidad en emulsión, toxicidad aguda, estabilidad temporal y térmica, estabilidad química y física; dinámica de solución, suspensión o dilución, y estabilización de viscosidad y suspensión. La incapacidad de la industria para adaptar la tecnología existente con el fin de mejorar las características de los sistemas tensoactivos que contienen etoxilatos de alquilfenol, ha urgido el desarrollo de una línea enteramente nueva de tensoactivos de etoxilato de alquilfenol. El desafío adicional enfrentado por la comunidad científica ha sido desarrollar nuevos tensoactivos de etoxilato de alquilfenol que se puedan hacer fácilmente a partir de materia prima fácilmente disponible y efectiva por el costo. De acuerdo con lo anterior, continúa existiendo una necesidad de mejores tensoactivos de etoxilato de alquilfenol.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De una manera sorprendente, ahora se ha descubierto que la combinación de poliarilfenolfosfatoésteres alcoxilados (o sales o formas de ácidos de los mismos) con sales de lignosulfonato alcoxilado, proporciona un sistema tensoactivo adecuado para uso general en productos agrícolas. Se ha encontrado que el sistema tensoactivo de la presente invención proporciona un desempeño superior en concentrados en suspensión acuosa de pla-

guicidas. La presente invención incluye la composición tensoactiva que comprende uno o más poliarilfenolfosfatoésteres alcoxilados (o sales o formas de ácido de los mismos), y una o más sales de lignosulfonato alcoxilado. La invención también incluye las formulaciones agroquímicas que contienen el sistema tensoactivo actualmente dado a conocer. En una modalidad de la invención, las composiciones que contienen el presente sistema tensoactivo, no contienen y están sustancialmente exentas de otros etoxilatos de alquilfenol conocidos. Los tensoactivos de la presente invención se obtienen a partir de la combinación del poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado apropiado con la sal de lignosulfonato alcoxilado apropiada.

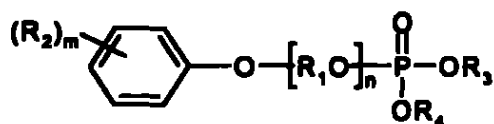
La configuración esteárica del grupo poliarilfenol adicionalmente parece proteger al componente tensoactivo de poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado apropiado del sistema tensoactivo, contra la disociación hidrolítica normalmente observada en otros sistemas tensoactivos basados en fosfato aniónico conocidos.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

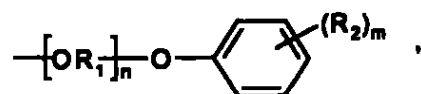
Un aspecto de la invención es el sistema tensoactivo que comprende:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):

—



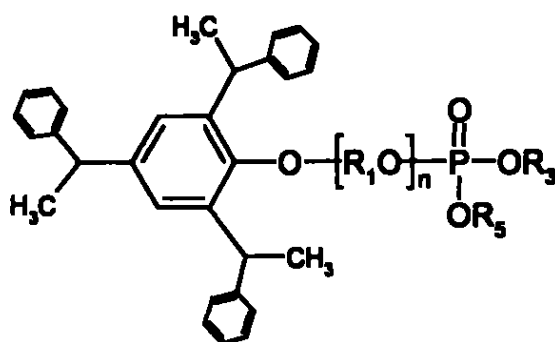
en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, ariilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

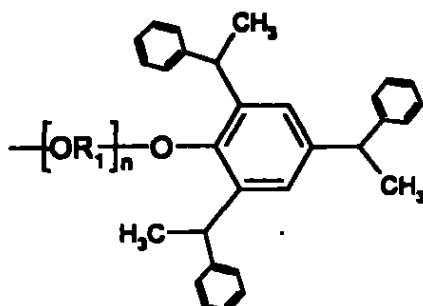
b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

Una modalidad más preferida de la invención es el sistema tensoactivo, en donde el componente (a) es el fosfatoéster que tiene la fórmula:

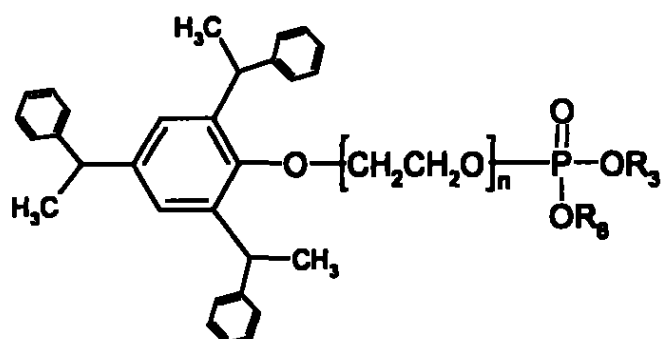


en donde R_1 y n se definen como anteriormente, y R_3 y R_4 se

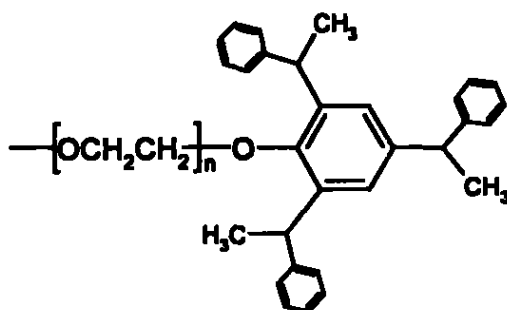
seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



La invención también incluye el sistema tensoactivo, en donde el componente (a) es el fosfatoéster que tiene la fórmula:



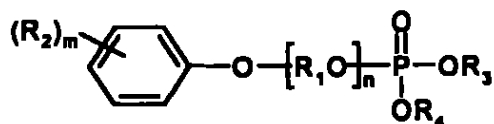
en donde n se define como anteriormente, y R_3 y R_6 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



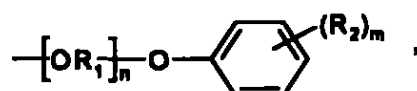
Una característica de la invención es en donde n es de 4 a 25, de preferencia 16. Otro aspecto de la invención es donde el componente (b) del sistema tensoactivo es una lignina de estraza sulfonatada alcoxilada, de preferencia una lignina de estraza sulfonatada etoxilada. Una característica de la invención es en donde el componente (b) del sistema tensoactivo es la sal sódica de una lignina de estraza sulfonatada etoxilada.

Otro aspecto de la invención es el producto obtenido mediante el proceso de combinar los componentes:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, ariilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y

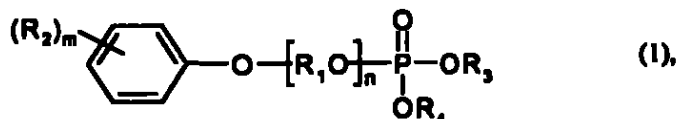


m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

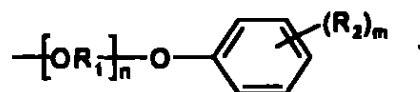
b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

Otro aspecto de la invención es una composición tensoactiva químicamente integrada que comprende:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



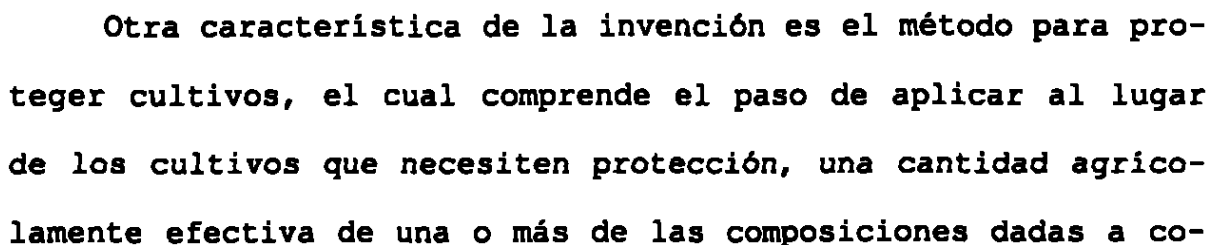
en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

Otro aspecto de la invención es la formulación plaguicida que comprende cuando menos un plaguicida, y

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



nocer en la presente.

El alcance de la invención dada a conocer en la presente no debe interpretarse como limitado por ninguna teoría química particular en relación con la formación de complejo, equilibrio, reacción, o química de ácido-base de los componente utilizados para hacer los tensoactivos u otros ingredientes utilizados para hacer otras formulaciones finalmente útiles (por ejemplo, formulaciones plaguicidas). En este respecto, otro aspecto de la invención es el sistema tensoactivo que comprende uno o más poliarilfenolfosfatoésteres alcoxilados (o sales o formas de ácido de los mismo), y una o más sales de lignosulfonato alcoxilado, en donde los componentes constituyentes pueden o no haber interactuado químicamente como para dar como resultado un cambio en la forma de los componentes. La invención abarca la composición estática de los componentes apropiados mezclados entre sí, así como la composición del sistema tensoactivo químicamente integrado que comprende cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado y cuando menos un lignosulfonato alcoxilado. "Composición estática" denota la composición compuesta de los componentes en donde los componentes no han cambiado sustancialmente en virtud de su combinación con otros componentes de la composición. "Composición químicamente integrada" significa una composición que resulta del equilibrio natural, formación de complejo, disociación, u otra transformación química en su caso, que pueda ocurrir después de la combi-

nación de los componentes, y antes del uso final del sistema tensoactivo en una formulación plaguicida. Por consiguiente, la "composición químicamente integrada" de la presente invención, por definición, abarca la situación en donde hay una "composición estática", así como cualquier composición resultante que se presente en cualquier punto del tiempo entre la creación inicial y el uso final en el campo de los productos que contengan al sistema tensoactivo. En otras palabras, la invención dada a conocer no está limitada a una composición estática de componentes constituyentes químicamente no alterados.

La invención también incluye el método de utilizar el sistema tensoactivo como un sustituto para los tensoactivos de etoxilato de alquilfenol conocidos.

Otro aspecto de la invención es la composición que comprende la formulación del sistema tensoactivo dado a conocer anteriormente, en formulaciones plaguicidas que contienen uno o más ingredientes activos diferentes. Sin embargo, la invención no está limitada a formulaciones plaguicidas. Otras formulaciones útiles que pueden contener el sistema tensoactivo actualmente dado a conocer incluyen formulaciones de champú, formulaciones detergentes en general, y formulaciones de jabón utilizadas en la industria de la minería. Se considera que el sistema tensoactivo actualmente dado a conocer tiene aplicabilidad general como un sustituto para los tensoactivos conocidos de etoxilato de alquilfenol, y por consiguiente, se esperaría

que fuera útil en muchas otras formulaciones conocidas. La invención abarca cualquier formulación obtenida mediante la sustitución de otra manera del sistema tensoactivo actualmente dado a conocer por los etoxilatos de alquilfenol conocidos. La invención actualmente dada a conocer también abarca cualquier formulación obtenida mediante el complemento de composiciones que contengan etoxilatos de alquilfenol. En general, cualquier formulación que haga convencionalmente uso de aditivos tensoactivos estaría sujeta a modificación mediante sustitución o complemento con el sistema tensoactivo actualmente dado a conocer. Aunque la combinación tensoactiva dada a conocer en la presente como un sistema tensoactivo, se espera que también tenga otras propiedades no tensoactivas que puedan ser útiles, independientemente de cualesquiera propiedades tensoactivas inherentes. Dependiendo de la aplicación de la presente invención, puede dar como resultado una mayor bioeficacia y/o una toxicidad e irritación reducidas.

Otro aspecto de la invención es la composición que comprende la formulación del sistema tensoactivo dado a conocer anteriormente, en formulaciones que contienen uno o más herbicidas, y uno o más protectores (antídotos). Cuando se aplica a herbicidas, las plantas cultivadas también pueden sufrir de un severo daño debido a factores que incluyen la concentración del herbicida y el modo de aplicación, la planta cultivada misma, la naturaleza de la tierra, y las condiciones climáticas, tales

como la exposición.

Los poliarilfenolfosfatoésteres alcoxilados están comercialmente disponibles, se preparan mediante procedimientos conocidos, o se obtienen de otra manera utilizando la química conocida. Por ejemplo los triestirilfenolfosfatoésteres etoxilados se pueden preparar a partir del etoxilato de triestirilfenol correspondiente, mediante su reacción con pentóxido de fósforo disuelto en ácido fosfórico. El etoxilato de triestirilfenol a su vez se puede preparar mediante el tratamiento de triestirilfenol con una base, (por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio), seguido por la adición de los equivalentes deseados de óxido de etileno. El triestirilfenol está comercialmente disponible, se puede preparar mediante procedimientos conocidos, o se puede preparar de otra manera utilizando un conocimiento convencional de química. También se pueden utilizar mezclas de diferentes fenoles (por ejemplo, mezclas de triestirilfenol y diestirilfenol) como materiales de partida para la preparación de los componentes tensoactivos del fosfatoéster de la presente invención.

Los lignosulfonatos alcoxilados están comercialmente disponibles, se preparan mediante procedimientos conocidos, o se obtienen de otra manera utilizando la química conocida. Por ejemplo, los lignosulfonatos alcoxilados se pueden obtener mediante la alcoxilación de los lignosulfonatos utilizando reactivos conocidos de óxido de alquileo, tales como óxido de eti-

leno. En particular, los lignosulfonatos alcoxilados deseables son aquéllos seleccionados a partir del grupo que consiste en lignosulfonatos etoxilados, lignosulfonatos propoxilados, y lignosulfonatos butoxilados. Otros lignosulfonatos alcoxilados útiles son aquéllos compuestos resultantes, por ejemplo, de la alcoxilación mixta, en donde las unidades de óxido de alquileo introducidas varían o se alternan, por ejemplo, entre óxido de etileno y óxido de propileno. El grado de alcoxilación puede variar dependiendo de los parámetros de diseño de la formulación deseada, por ejemplo la estabilidad de la emulsión de las formulaciones plaguicidas.

Los lignosulfonatos o las ligninas sulfonatadas utilizadas para hacer los lignosulfonatos alcoxilados son bien conocidos en la técnica, y derivan, por ejemplo del empulpado con sulfito de la madera, y mediante la sulfonatación de ligninas derivadas a partir del empulpado en estroza de la madera. Los materiales de lignina utilizados normalmente están en la forma de sal (es decir, sodio, potasio, etcétera. Los lignosulfonatos que se pueden utilizar para la preparación de los tensoactivos de lignosulfonato alcoxilado de la presente invención están comercialmente disponibles, se pueden obtener a partir de procedimientos conocidos, y se pueden preparar de otra manera utilizando la química conocida. Los lignosulfonatos normalmente se pueden obtener mediante la sulfonatación de los licores de sulfito gastados de la conversión de la madera. Es preferible

utilizar un material de lignosulfonato purificado, en donde se hayan removido y/o destruido los azúcares u otros constituyentes de polisacárido, o adicionalmente se hayan eliminado parcial o totalmente los constituyentes inorgánicos.

Los lignosulfonatos alcoxilados utilizados para hacer el sistema tensoactivo de la invención de preferencia son los compuestos que están fácilmente disponibles y que son económicos. Sin embargo, el costo de los materiales es solamente un factor en la selección de los materiales de partida de lignosulfonatos alcoxilados. Después de realizar un análisis de costo-beneficio de rutina, y en vista de otros parámetros de diseño, puede llegar a ser aparente que se pueden preferir materiales de partida más económicos y menos fácilmente disponibles.

Normalmente, el grado de alcoxilación en el poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado y en el lignosulfonato alcoxilado, se mide independientemente, en términos del número promedio de unidades de óxido de alquileo en el mismo. El "número promedio de unidades de óxido de etileno" se designa como el número "EO". De una manera similar, el número promedio de unidades de óxido de propileno y de óxido de butileno se designa como número "PO" y "BO", respectivamente. "Promedio" se define como el promedio aritmético de un conjunto de números reales. Una característica preferida de la invención es en donde hay una distribución de población de curva de campana continua y simétrica alrededor del número EO, PO, o BO. Los componentes tensoacti-

vos alcoxilados de la invención pueden contener mezclas de diferentes unidades de alcoxilo, por ejemplo EP + PO + BO. También es deseable que haya una baja dispersión, de preferencia dentro de una desviación estándar (σ) del promedio (EO promedio).

Tabla: Grado de alcoxilación en los componentes del sistema tensoactivo

	Poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado			Lignosulfonato alcoxilado		
	EO	PO	BO	EO	PO	BO
De preferencia	1 a 150	1 a 100	1 a 50	1 a 12	1 a 6	1 a 3
Más preferiblemente	4 a 25	2 a 20	1 a 10	1 a 4	1 a 3	1 a 2
Lo más preferiblemente	16	8	4	3	2	1

"Alquilo" significa un grupo alquilo que puede ser lineal o ramificado. "Arilo" significa un sistema de anillo no heteroaromático o un sistema de anillo heteroaromático. "Alquil-arilo" significa un grupo arilo sustituido por uno o más grupos alquilo, en donde "arilo" puede ser un sistema de anillo no heteroaromático o un sistema de anillo heteroaromático.

"Lignina de estraza" significa un material típicamente recuperado de los licores negros del empulpado alcalino, tal como se producen en la estraza, la sosa y otras operaciones de empulpado alcalino bien conocidas.

"Lignina sulfonatada" significa el producto que se obtiene

mediante la introducción de los grupos de ácido sulfúrico en la molécula de lignina de estraza, como se puede realizar mediante la reacción de la lignina de estraza con compuestos de sulfito y bisulfito, de tal manera que la lignina de estraza se hace soluble en agua.

"Lignina de sulfito" significa el producto de reacción de lignina que se obtiene durante el empulpado con sulfito de la madera, y es un constituyente principal de licor de sulfito gastado.

"Lignosulfonato alcoxilado" significa el producto de reacción obtenido mediante la alcoxilación de lignosulfonatos con un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno.

Otra característica preferida de la presente invención es la combinación del sistema tensoactivo actualmente dado a conocer con uno o más co-tensoactivos. Los co-tensoactivos son los compuestos conocidos en la técnica para la formulación de los sistemas tensoactivos. Los co-tensoactivos incluyen poliglicóéteres, alcoholes alifáticos, alcoholes cicloalifáticos, alquilfenoles (por ejemplo nonilfenol), ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, derivados de poliglicoléter de los alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, o ácidos grasos saturados o insaturados. Estos derivados contienen de 3 a 30 grupos glicoléter, y de 8 a 20 átomos de carbono en la fracción de hidrocarburo (alifático). Un co-tensoactivo más preferido es un co-tensoactivo no iónico, especialmente el co-tensoactivo no

72
95

iónico seleccionado a partir del grupo que consiste en etilenglicol y polietilenglicol. Otros tensoactivos preferidos pueden incluir etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de triestirilfenol, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno (Pluronic), y/o copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno de los alcoholes alifáticos.

Un aspecto preferido de la invención incluye la combinación del sistema tensoactivo de la presente con una composición plaguicida líquida, para obtener una formulación concentrada emulsionable que se pueda mezclar directamente con agua u otra solución acuosa para dar una formulación plaguicida acuosa sin procedimientos de mezcla especiales.

Un aspecto preferido de la invención incluye la combinación del sistema tensoactivo de la presente con una composición plaguicida sólida, para obtener una formulación concentrada en suspensión, la cual se pueda mezcla directamente con agua u otra solución acuosa, para dar una formulación plaguicida acuosa sin procedimientos de mezcla especiales.

Un aspecto preferido de la invención incluye la combinación del sistema tensoactivo de la presente con una composición plaguicida líquida y una composición plaguicida sólida, para obtener una formulación concentrada en suspoemulsión, que se pueda mezcla directamente con agua u otra solución acuosa, para dar una formulación plaguicida acuosa sin procedimientos de

mezcla especiales.

Los siguientes ejemplos ilustran además algunas de las características específicas de la invención, pero no pretenden limitar su alcance. Donde no se especifique de otra manera a través de toda esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones, las temperaturas se dan en grados centígrados.

Una característica preferida de la invención incluye combinar el sistema tensoactivo previamente descrito con un ingrediente activo líquido para obtener una formulación concentrada emulsionable que se pueda diluir fácilmente con agua u otros vehículos líquidos que no requieran procedimientos especiales de manejo o mezcla. Un ejemplo de esta formulación es como sigue:

Ejemplo 1

Se preparó un concentrado en emulsión acuosa que contenía al Compuesto A como ingrediente activo de acuerdo con la siguiente formulación (los porcentajes indicados son porcentajes en peso):

47.6 %	Compuesto A (ver la Tabla),
4.0 %	Fosfatoéster de etoxilato de triestirilfenol (16EO),
2.0 %	lignosulfonato etoxilado (3EO),
5.0 %	glicerina,
0.1 %	goma de xantano,

- 0.1 % antiespumante de silicona,
- 0.05 % conservador,
- 2.0 % arcilla de atapulgita, y agua para formar el 100%.

Los ingredientes anteriores se formularon como sigue: (1) se prepara una premezcla de agua, el Compuesto A, el triestirilfenol etoxilado, y el lignosulfonato etoxilado. (2) La premezcla de (1) se muele hasta un tamaño de partículas fino. (3) Los ingredientes restantes se agregan a la premezcla, seguido por mezcla hasta que se obtenga una composición uniforme.

Ejemplo 2

Se preparó un concentrado en emulsión acuosa que contenía al Compuesto A, mfenoxam, fludioxinil, y difenoconazol como ingrediente activo, de acuerdo con la siguiente formulación. (los porcentajes indicados son porcentajes en peso):

- 20.6 % Compuesto A (ver la Tabla 3)
- 0.35 % mfenoxam,
- 0.25 % fludioxinil,
- 1.3 % difenoconazol,
- 4.0 % fosfatoéster de etoxilato de triestirilfenol (16EO),
- 2.0 % lignosulfonato etoxilado (3EO),
- 0.1 % hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%),
- 0.1 % nonilfenol,

20.0 % glicerina,
10.0 % óxido de titanio,
2.5 % pigmento azul,
0.75 % arcilla de montmorilonita,
0.13 % goma de xantano,
0.06 % conservador, y agua para hacer el 100%.

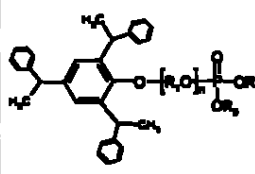
Los ingredientes anteriores se formularon como sigue: (1) Se prepara una premezcla de agua, el Compuesto A, mefenoxam, fludioxinil, difenoconazol, el triestirilfenol etoxilado, y el lignosulfonato etoxilado. (2) La premezcla de (1) se muele hasta un tamaño de partículas fino. (3) Los ingredientes restantes se agregan a la premezcla, seguido por mezcla hasta que se obtenga una composición uniforme.

Las composiciones para la protección de cultivos que son parte de la invención actualmente dada a conocer, se pueden formular en una forma adecuada para la aplicación pretendida. Los tipos de formulaciones incluyen, por ejemplo, un fluible (FL), un concentrado fluible, para tratamiento de semilla (FS), un polvo humectable (WP), gránulos dispersables humectables (WDG), un concentrado fluible miscible en aceite (OF), un concentrado en suspensión (SC), un concentrado emulsionable (EC), líquido (L), emulsiones de agua en aceite (EW), gránulos (GR), un polvo dispersable en agua para tratamiento en pasta (WS), y un fluible seco (DF).

— -

Algunas modalidades preferidas adicionales de la presente invención están contenidas en las siguientes Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Formulaciones de protección de cultivos que contienen tensioactivo, los componentes co-tensioactivos especificados, y uno o más componentes técnicos activos.

	Poliarilfenol- fosfatoéster alcoxilado  (Componente A)		Sal de lignosul- fonato alcoxilado (Componente B)		Co-tensio- activo	Técnico Activo al T ₁	Técnico Activo T ₂	Técnico Activo al T ₃
	R ₁	n	Sal	Grado de alcoxila- ción				
1	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	metola- clor*		
2	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	metola- clor*		
3	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de EO/PO	atrazina		
4	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	etilen- glicol	atrazina		
5	-CH ₂ CH ₂ -	4 a 25	Na	2 a 4	Polímero de bloque de EO/PO	atrazina		
6	-CH ₂ CH ₂ -	4 a 25	Na	3	Polímero de bloque de EO/PO	atrazina		
7	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2	Polímero de bloque de EO/PO	atrazina		
8	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de aceite de Ricino	atrazina	metola- clor*	
9	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de Butoxi-	atrazina	metola- clor*	

					EO/PO			
10	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de aceite de ricino	flumetr alina		
11	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de aceite de ricino	oxasul- furón		
12	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de tries- tirilfenol	propi- conazol e		
13	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	metri- buzina	metola- clor*	
14	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	metri- buzina	metola- clor*	
15	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	flumets ulam	metola- clor*	
16	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	flumets ulam	metola- clor*	
17	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de aceite de ricino	flumet- sulam	metola- clor*	atraz- na
18	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	flumet- sulam	metola- clor*	atraz- na
19	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	me- fenoxam		
20	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	me- fenoxam	fludiox- inil	
21	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	meta- laxilo		
22	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	meta- laxilo	flu- dioxinil	
23	-CH ₂ CH ₂ -	4 a 25	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	diaz- inón		
24	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque	diaz- inón		

					de butoxi- EO/PO			
25	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	dicamba		
26	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de aceite de ricino	dicamba		
27	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	nonilfenol	COM- PUESTO A		
28	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	nonilfenol	COM- PUESTO A	mefeno- xam	
29	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	nonilfenol	COM- PUESTO A	me- fenoxam	fludiox inil
30	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	nonilfenol	COM- PUESTO A	difeno- conazol	mefe- noxam + fludiox inil
31	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	nonilfenol	COM- PUESTO A	difeno- conazol	
32	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	nonilfenol	COM- PUESTO A	fludiox- inil	
33	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Etoxilato de aceite de ricino	COM- PUESTO A		
34	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	gli- fosato o sales		
35	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	glifo- sato isopro- pilamo- nio		
36	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	glifo- sato sesqui- sodio		
37	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	gli- fosato trime- sio		
38	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi- EO/PO	flu- tiacet- metilo		
39	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-	gli- fosato o sales	flu- tiacet- metilo	

					EO/PO			
40	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato isopropilamónio	flutiacetmetilo	
41	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato sesquisodio	flutiacetmetilo	
42	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato trimesio	flutiacetmetilo	
43	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	flumicloracpentilo		
44	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato o sales	flumicloracpentilo	
45	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato isopropilamónio	flumicloracpentilo	
46	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato sesquisodio	flumicloracpentilo	
47	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifosato trimesio	flumicloracpentilo	
48	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufosinato o sales		
49	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufosinato		
50	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufosinato-amonio		
51	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufosinato o sales	flutiacetmetilo	
52	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufosinato	flutiacetmetilo	

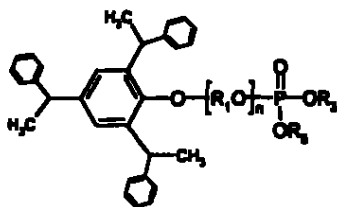
53	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufo-sinato-amonio	flutia-cet-metilo	
54	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufo-sinato o sales	flumi-clorac-pentilo	
55	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufo-sinato	flumi-clorac-pentilo	
56	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glufo-sinato-amonio	flumi-clorac-pentilo	
57	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifo-sato	atrazina	
58	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	glifo-sato	metola-clor*	atrazina
59	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	Sal de glifo-sato	atrazina	
60	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 a 4	Polímero de bloque de butoxi-EO/PO	Sal de glifo-sato	metola-clor*	atrazina

* incluye las mezclas racémicas o s-metolaclor.

Grado de alcoxilación = número promedio de unidades de óxido de alquile-no.

Tabla 2. Formulaciones para la protección de cultivos:

Sistema tensoactivo utilizado:



más Sal de lignosulfonato de estraza etoxilado

84
b4

R₁, R₂, R₃ y n se definen anteriormente.

Ingredientes técnicos activos utilizados, y tipo de formulación:

TECNICO ACTIVO T ₁	TECNICO ACTIVO T ₂	TECNICO ACTIVO T ₃	TIPO DE FORMULA- CION
Atrazina			FL, WP, WDG, OF
Atrazina	Flumetsulam		FL, WP, WDG, OF
Atrazina	Metolaclor		SC, OF, WDG
Atrazina	Flumetsulam	Metolaclor	SC, OF, WDG
Ametrina			OF, EC, WP, L, WDG
Clorotalonil			FL, WDG, WP
Clorotalonil	Metalaxilo		EC, WDG, WP, OF
Ciprodinil			EC, WP, OF, WDG
Ciromazina			WP, L
Diazinón			EW, W, EC, WDG
Dicamba			GR, L
Dicamba	Prosulfurón		WDG
Difenoconazol			WP, EC, WS, FS
Difenoconazol	Metalaxilo		WP, EC, WS, FS
Diofenolán			EC, WP
Fenoxicarb			WP, WDG, EC
Fenoxicarb	Pimetrozina		WP, WDG, EC
Fludioxinil			L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Mefenoxam		L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Metalaxilo		L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Propiconazol		L, FS, WDG, WP
Flumetralina			EC, WDG, WP
Flumetralina	Oxasulfurón		EC, WDG, WP
Flumetsulam			EC, WDG, WP, OF
Flumetsulam	Metolaclor		EC, WDG, WP, OF
Fluometurón			L, DF, WP
Flutiacet-metilo			EC, WDG, WP
Flutiacet-metilo	Glifosato		EC, WDG, WP
Flutiacet-metilo	Oxasulfurón		EC, WDG, WP
Isazofos			EC, GR
Mancozeb			SC, FL, WDG, WP
Mancozeb	Metalaxilo		SC, FL, WDG, WP
Mefenoxam			EC, WP, GR, FL, L
Metalaxilo			EC, GR, L, WP
Metidati6n			EC, WP
Metolaclor			EC, DF, GR
Metolaclor	Metribuzina		WDG, OF, EC
Metolaclor	Simazina		WDG, OF, SC

s-Metolaclo			EC, DF, GR
s-Metolaclo	Metribuzina		WDG, OF, EC
s-Metolaclo	Simazina		WDG, OF, SC
Metribuzina			EC, DF, WDG, OF
Norflurazón			DF, GR
Primisulfurón			WDG, WP
Primisulfurón	Prosulfurón		WDG, WP
Profenofos			EC
Prometón			EC, FL, OF, WP
Prometrina			WP, L, OF
Propiconazol			EC, WP
Pimetrozina			WDG, WP
Simazina			WP, WDG, L, GR
Triforina			WP, EC
Trinexapac-etilo			EC, WDG,
COMPUESTO A			WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Difenoconazol		WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Fludioxinil		WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Difenoconazol	Fludioxinil	WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Mefenoxam		WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Difenoconazol	Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Fludioxinil	Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO A	Difenoconazol	Fludioxinil más Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
COMPUESTO B			WDG, WP
COMPUESTO C			WDG, WP, EC
COMPUESTO D			EC, WP, WDG

EO = número promedio de unidades de óxido de etileno

Códi- Descripción del código de la formulación

go

DF fluible seco

EC concentrado emulsionable

EW emulsiones de agua en aceite

FL fluible

FS concentrado fluible para tratamiento de semillas

GR gránulos

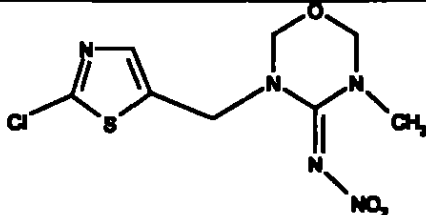
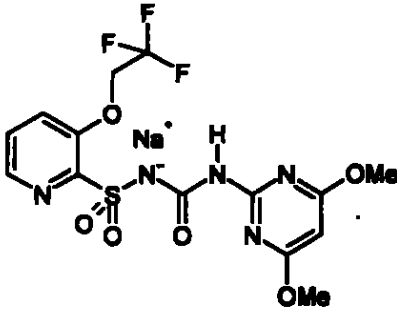
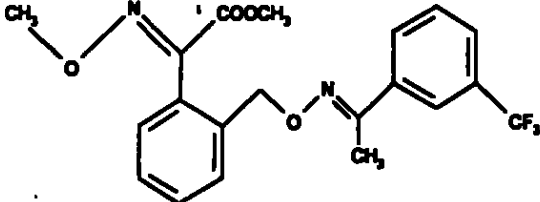
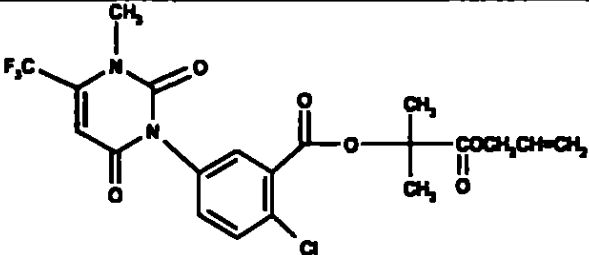
L líquido

OF concentrado fluible miscible en aceite

SC concentrado en suspensión (suspoemulsión)

- WDG gránulos dispersables humectables
- WP polvo humectable
- WS polvo dispersable en agua para tratamiento en pasta

Tabla 3: Estructuras para los compuestos A a D

	Estructura
COMPUESTO A	
COMPUESTO B	
COMPUESTO C	
COMPUESTO D	

La Tabla 4 enlista algunos ejemplos de componentes útiles que se pueden utilizar para formulas las composiciones de la presente invención. Sin embargo, la invención no está limitada al uso de los componentes indicados en la Tabla. La Tabla 5

proporciona algunas fuentes para los materiales comercialmente disponibles. No obstante, un experto ordinario se daría cuenta de que muchos de los materiales que se podrían utilizar para practicar la invención actualmente dada a conocer, se pueden obtener de cualquier fuente adecuada.

Tabla 4: Ejemplos de los componentes que se pueden utilizar para formular las composiciones de la presente invención.

Nombre del Producto	Proveedor	Descripción
Aromatic 150	Exxon Corporation	solvente de hidrocarburo aromático
Pegasol R-150	Mobil Chemical Company	solvente de hidrocarburo aromático
Cyclo Sol 150	Shell Chemical Company	solvente de hidrocarburo aromático
Pluronic P-65	BASF Corporation	copolímero de bloque de EO-PO
Toximul 8323	Stepan Company	copolímero de bloque de EO-PO
Antifoam A	Dow Corning Corporation	agente antiespumante de sílica
Y-6067	Osi Specialties, Inc.	agente antiespumante de sílica
Proxel GXL	Zeneca Inc.	bioestático
Nipacide BIT20	Nipa Hardwicke, Inc.	bioestático
Renex 36	ICI Surfactants	Alcohol tridecílico (6EO)
Rhodasurf BC-610	Rhodia Inc.	Alcohol tridecílico (6EO)
Genopol X-060	Clariant Corporation anteriormente Hoechst Celanese Corporation	Alcohol tridecílico (6EO)
Witconol TD-60	Witco Corporation	Alcohol tridecílico (6EO)
Rhodopol 23	Rhodia Inc.	Goma de xantano
Kelzan	Zeneca Inc.	Goma de xantano

Tabla 5: Nombres y direcciones de los proveedores de los materiales.

Proveedor	Dirección
Witco Corporation	5777 Frantz Road, P.O. Box 646, Dublin, Ohio 43017
Stepan Company	Northfield, Illinois 60093

85
108

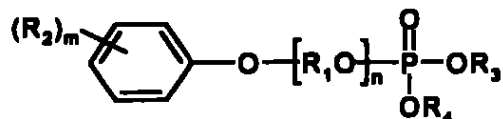
Dow Corning Corporation	Midland, MI 48686
Zeneca Inc.	Wilmington, DE 19897
BASF, Corporation	Mt. Olive, NJ 07828
Rhodia, Inc.	Cranbury, NJ 08512
Nipa Hardwicke, Inc.	3411 Silverside Road, 104 Hagley Bldg., Wilmington, DE 19810
Osi Specialities, Inc.	Greenwich, CT 06831
ICI Surfactants	Wilmington, DE 19850
Clariant Corporation	Charlotte, NC 28201
Shell Chemical Company	Houston, TX 77251
Exxon Corporation	Houston, TX 77001
Mobil Chemical Company	Houston, TX 77032

En resumen, se ve que esta invención proporciona nuevos compuestos de sal útiles como tensoactivos. En particular, los tensoactivos de la presente invención son útiles para formular composiciones agroquímicas. Se pueden hacer variaciones en las proporciones, procedimientos, y materiales, sin apartarse del alcance de la invención como se define mediante las siguientes reivindicaciones.

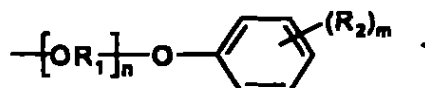
REIVINDICACIONES

1. Un sistema tensoactivo que comprende:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



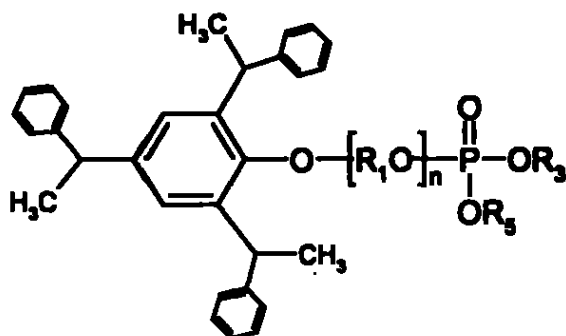
en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



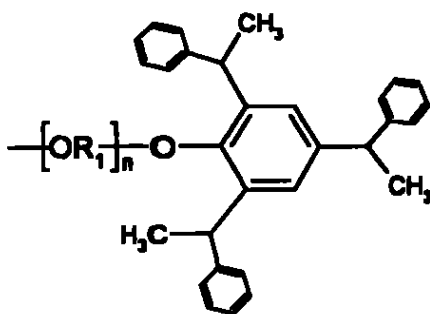
m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

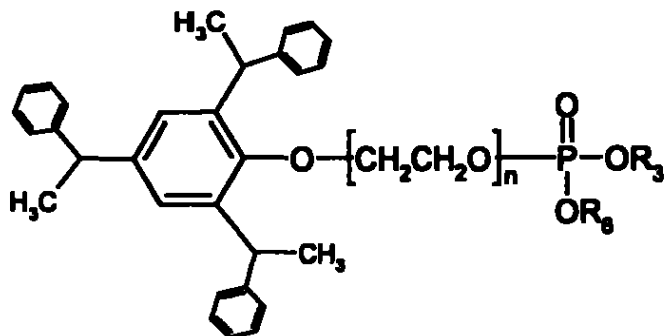
2. Un sistema tensoactivo de la reivindicación 1, en donde el componente (a) es el fosfatoéster que tiene la fórmula:



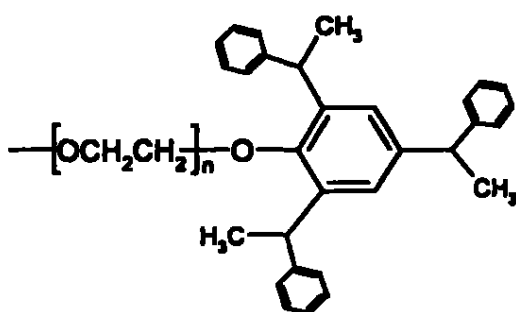
en donde R_1 y n se definen como anteriormente, y R_3 y R_5 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



3. Un sistema tensoactivo de la reivindicación 1, en donde el componente (a) es el fosfatoéster que tiene la fórmula:



en donde n se define como anteriormente, y R_3 y R_5 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



4. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde n es de 4 a 25.

5. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde n es 16.

6. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el componente (b) es una lignina de estraza sulfonatada alcoxilada.

7. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el componente (b) es una lignina de estraza sulfonatada etoxilada.

8. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el componente (b) es la sal sódica de una lignina de estraza sulfonatada etoxilada que tiene un número de óxido de etileno igual de 2 a 4.

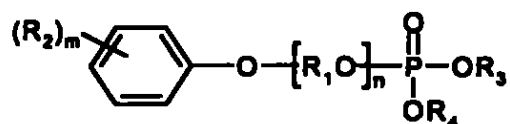
9. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el componente (b) es la sal sódica de una lignina de estraza sulfonatada etoxilada que tiene un número de óxido de etileno igual a 3.

10. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación

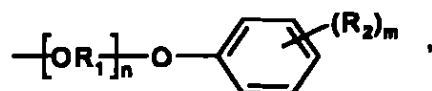
ción 8, en donde, en el componente (a), n es 16.

11. Un producto obtenido mediante el proceso de combinar los componentes:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



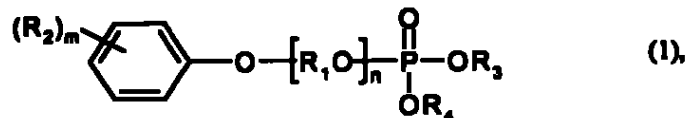
m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

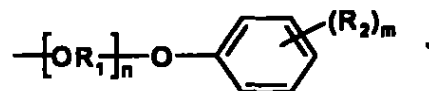
12. Un producto de acuerdo con la reivindicación 11, en donde, en el componente (a) n es 16, y el componente (b) tiene un número de óxido de etileno igual a 2 a 4.

13. Una composición tensoactiva químicamente integrada que comprende:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



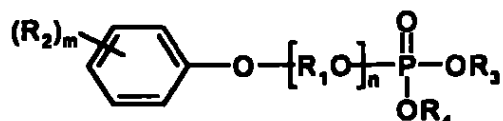
en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

14. Una formulación plaguicida que comprende cuando menos un plaguicida, y

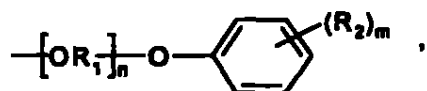
a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula (1):



en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, ari-

94
114

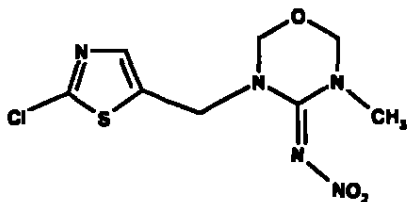
lo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcóxilado.

15. Una formulación plaguicida de la reivindicación 14, en donde el plaguicida es el compuesto A que tiene la fórmula:



16. Un método para proteger cultivos, el cual comprende el paso de aplicar al lugar de los cultivos que necesiten protección, una cantidad agrícolamente efectiva de la formulación de la reivindicación 14.

17. Un método para proteger cultivos, el cual comprende el paso de aplicar al lugar de los cultivos que necesiten protección, una cantidad agrícolamente efectiva de la formulación de la reivindicación 15.

92
115**RESUMEN DE LA DIVULGACION**

La presente invención se refiere a un sistema tensoactivo para uso general en composiciones agrícolas, incluyendo, pero no limitándose a, formulaciones herbicidas, fungicidas, e insecticidas comprendidas de dos componentes: un tensoactivo de poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado en combinación con un tensoactivo de sal de lignosulfonato alcoxilado.

* * * * *

DECLARACION Y PODER LEGAL
PARA SOLICITUDES DE PATENTE DE LOS ESTADOS UNIDOS

Como un inventor nombrado más adelante, mediante la presente declaro que:

Mi residencia, dirección de oficina postal, y ciudadanía, son como se declaran más adelante en seguida de mi nombre, y

Yo creo y soy el original y primer inventor conjunto del asunto objeto que se reivindica, y para el cual se busca una patente sobre la invención titulada:

FORMULACIONES PLAGUICIDAS QUE CONTIENEN TENSOACTIVO DE
POLIARILFENOLFOSFATOESTER ALCOXILADO Y TENSOACTIVO DE
LIGNOSULFONATO ALCOXILADO

cuya memoria descriptiva se adjunta a la presente.

Por medio de la presente declaro que he revisado y entiendo el contenido de la memoria descriptiva anteriormente identificada, incluyendo las reivindicaciones.

Reconozco la obligación de revelar toda la información que yo sepa que es material de patentabilidad de esta solicitud, como se define en el Título 37 del Código de Reglamentos Federales, Sección 1.56.

Por medio de la presente reivindico el beneficio, de acuerdo con el Título 35 del Código de los Estados Unidos, Sección 119(a)-(d) ó Sección 365(b), de cualesquiera solicitudes extranjeras de patente o de certificado de inventor mencionadas más adelante, y de acuerdo con el Título 35 del Código de los Estados Unidos, Sección 365(a), de cualesquiera solicitudes internacionales del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes que designen cuando menos a un país diferente de los Estados Unidos de América, enlistadas más adelante, y también he identificado más adelante cualquier solicitud extranjera de patente o de certificado de inventor, y cualesquiera solicitudes internacionales del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes, que designen cuando menos a un país diferente de los Estados Unidos para el mismo asunto objeto, y que tengan una fecha de presentación anterior a la de la solicitud sobre la cual se reivindica prioridad para ese asunto objeto:

Ninguna

Por medio de la presente reivindico el beneficio de acuerdo con el Título 35 del Código de los Estados Unidos, Sección 119(e) de cualesquiera solicitudes provisionales de los Estados Unidos mencionadas en seguida:

Ninguna

Por medio de la presente reivindico el beneficio de acuerdo con el Título 35 del Código de los Estados Unidos, Sección 120, de cualesquiera solicitudes de los Estados Unidos mencionadas más adelante, y de acuerdo con el Título 35 del Código de los Estados Unidos, Sección 365(c), de cualesquiera solicitudes internacionales del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes que designen a los Estados Unidos, enlistadas más adelante, y, hasta donde el asunto objeto de cada una de las reivindicaciones de esta solicitud no sea dado a conocer en las solicitudes anteriores de la manera requerida por el primer párrafo del Título 35 del Código de los Estados Unidos, Sección 112, reconozco la obligación de revelar toda la información que yo sepa que es material de patentabilidad, como se define en el Título 37 del Código de Reglamentos Federales, Sección 1.56, que llegara a estar disponible entre las fechas de presentación de las solicitudes anteriores, y la fecha de presentación nacional

-

o internacional del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes de esta solicitud:

Ninguna

Por medio de la presente nombro a los abogados y agentes asociados con el Cliente Número 001095, respectivamente e individualmente, como mis abogados y agentes, con absoluta facultad de sustitución y revocación, para proseguir esta solicitud, y para tramitar, en la Oficina de Patentes y Marcas, todos los asuntos relacionados con la misma.

Por favor envíe todas las comunicaciones a la dirección asociada con el Cliente Número 001095, que es actualmente: Michael W. Glynn, Novartis Corporation, Departamento de Patentes y Marcas, 564 Morris Avenue, Summit, NJ 07901-1027.

Por medio de la presente declaro que todas las declaraciones hechas en la presente son de mi propio conocimiento verdaderas, y que todas las declaraciones hechas sobre información y creencia son creídas igualmente verdaderas; y además, que estas declaraciones se hicieron con el conocimiento de que las declaraciones falsas intencionales y similares pueden ser castigadas por multa o prisión, o ambas, de acuerdo con el Título 18 del Código de los Estados Unidos, Sección 1001, y que

97
80

estas declaraciones falsas intencionales pueden perjudicar la validez de la solicitud o de cualquier patente expedida con base en la misma.

PRIMER INVENTOR CONJUNTO:

Nombre completo: Victor Shui-Chiu Chow
Firma: - - -
Fecha: - - -
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Residencia: Jamestown, Carolina del Norte
Dirección de Oficina Postal: 4622 Chesterfield Place
Jamestown, Carolina del Norte 27282

SEGUNDO INVENTOR CONJUNTO:

Nombre completo: Douthitt Pruitt Merritt
Firma: - - -
Fecha: - - -
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Residencia: Greensboro, Carolina del Norte
Dirección de Oficina Postal: 2208 Rheims Drive
Greensboro, Carolina del Norte 27407

TERCER INVENTOR CONJUNTO:

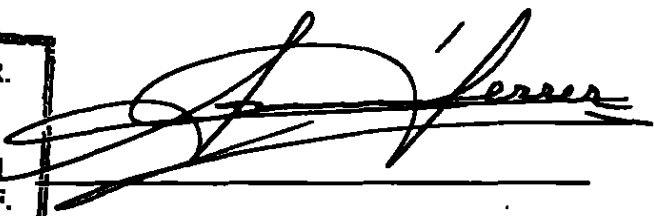
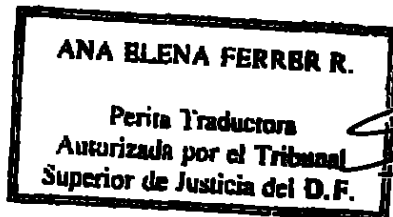
Nombre completo: **Lear Michael Haulsee**
Firma: - - -
Fecha: - - -
Ciudadanía: **Estados Unidos de América**
Residencia: **Winstown-Salem, Carolina del Norte**
Dirección de Oficina Postal: **803 Fenimore Street**
Winstown-Salem, Carolina del Norte 27103

IMPORTANTE: Antes de que esta declaración sea firmada, la solicitud de patente (la memoria descriptiva, las reivindicaciones, y esta declaración) debe ser leída y entendida por cada persona que la firme, y no se pueden hacer cambios en la solicitud después de que esta declaración haya sido firmada.

99
122

Yo, ANA ELENA FERRER RAMÍREZ, Perita Traductora Autorizada por el Tribunal Superior de Justicia del D.F., y miembro de la Organización Mexicana de Traductores, A.C., con domicilio en Av. Clavería 224-205, Col. Clavería, México, D.F. 02080, Tels. 5396 2669 y 5396 5201, certifico que el documento precedente es, a mi leal saber y entender, una traducción fiel y exacta del documento original en idioma inglés que tuve a la vista.

México, D.F., 18 de septiembre de 2000.



Ana Elena Ferrer Ramírez



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 03, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/399,466 ✓

FILING DATE: September 20, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**


P. SWAIN
Certifying Officer

09/20/99



10a
124

Docket Number PH/5-80828P1

FLING BY "EXPRESS MAIL" UNDER 37 CFR 1.18

EE478037808US
Express Mail Label Number

September 20, 1999
Date of Deposit

Address to: Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231



UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL AND FEE SHEET

Transmitted herewith for filing under 37 CFR §1.53(b) is the utility patent application of

Applicant (or Identifier): VICTOR SHUI-CHIU CHOW, DOUTHITT PRUIT MERRITT AND
LEAR MICHAEL HAULSEE

Title: PESTICIDE FORMULATIONS CONTAINING ALKOXYLATED
POLYARYLPHENOL PHOSPHATE ESTER SURFACTANT AND
ALKOXYLATED LIGNOSULFONATE SURFACTANT

Enclosed are:

1. ☒ Specification (Including Claims and Abstract) - 28 pages
2. ☐ Drawings - sheets
3. ☒ Unexecuted Declaration and Power of Attorney (original or copy)
4. ☐ Microfiche Computer Program (appendix)
5. ☐ Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission
 - ☐ Computer Readable Copy
 - ☐ Paper Copy
 - ☐ Statement Verifying Identity of Above Copies
6. ☐ Preliminary Amendment
7. ☐ Assignment Papers (Cover Sheet & Document(s))
8. ☐ English Translation of
9. ☐ Information Disclosure Statement
10. ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
11. ☒ Return Receipt Postcard
12. ☐ Other:

Filing fee calculation:

- ☐ Before calculating the filing fee, please enter the enclosed Preliminary Amendment.
- ☐ Before calculating the filing fee, please cancel claims

0939466-092099

Basic Filing Fee							\$	760
Multiple Dependent Claim Fee (\$ 260)							\$	
Foreign Language Surcharge (\$ 130)							\$	
	For	Number Filed		Number Extra		Rate		
Extra Claims	Total Claims	17	-20	0	x	\$ 18	=	\$
	Independent Claims	4	-3	1	x	\$ 78	=	\$ 78
TOTAL FILING FEE							\$	838

☒ Please charge Deposit Account No. 19-0134 in the name of Novartis Corporation in the amount of \$838. An additional copy of this paper is enclosed. The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees under 37 CFR §1.16 and §1.17 which may be required in connection with this application, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 19-0134 in the name of Novartis Corporation.

Please address all correspondence to the address associated with Customer No. 001095, which is currently:

Michael W. Glynn
Novartis Corporation
Patent and Trademark Dept.
584 Morris Avenue
Summit, NJ 07901-1027

Please direct all telephone calls to the undersigned at the number given below, and all telefaxes to (336) 632-2012.

Respectfully submitted,



John D. Peabody III
Attorney for Applicants
Reg. No. 41,440
Tel. No. (336) 632-7013

Date: September 20, 1999

104

126

**PESTICIDE FORMULATIONS CONTAINING ALKOXYLATED
POLYARYLPHENOL PHOSPHATE ESTER SURFACTANT AND
ALKOXYLATED LIGNOSULFONATE SURFACTANT**

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a surfactant system for general use in agricultural compositions, including, but not limited to herbicidal, fungicidal and insecticidal formulations comprised of two components: an alkoxyated polyarylyphenol phosphate ester surfactant in combination with an alkoxyated lignosulfonate salt surfactant.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Alkylphenol ethoxylates (APE's) and their anionic derivatives are surfactants that are well known to industry and have historically been relied upon heavily by agricultural chemical producers. However, formulations containing APEs do not always provide the most desirable combination of design specifications, e.g. product efficacy, working parameters and cost. Traditional non-APE surfactant systems have not been readily adaptable substitutes for APE surfactants. For example, depending on the formulation requirements, calcium dodecylbenzenesulfonate used in conjunction with fatty acid ethoxylates has proven to be an unacceptable APE substitute because of poor performance within one or more design parameters such as emulsion stability, acute toxicity, temporal and thermal stability, chemical and physical stability; solution, suspension or dilution dynamics, and viscosity and suspension stabilization. The inability of industry to adapt existing technology to improve upon characteristics of surfactant systems containing APEs has prompted the development of entirely new line APE surfactants. The additional challenge faced by the scientific community has been to develop new APE surfactants which can be easily made from readily available and cost effective raw materials. Accordingly, there continues to be a need for improved APE surfactants.

SUMMARY OF THE INVENTION

Surprisingly, it has now been discovered that the combination of alkoxyated polyarylyphenol phosphate esters (or salts or acid forms thereof) with alkoxyated lignosulfonate salts provides a suitable surfactant system for general use in agricultural products. The surfactant system of the instant invention has been found to provide superior performance in

09399456-0920 3

127

105

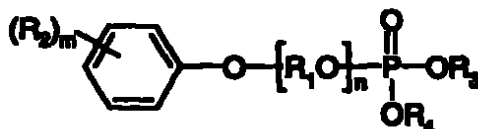
aqueous suspension concentrates of pesticides. The instant invention includes the surfactant composition comprising one or more alkoxyated polyaryphenol phosphate esters (or salts or acid forms thereof) and one or more alkoxyated lignosulfonate salts. The invention also includes the agrochemical formulations containing the instantly disclosed surfactant system. In one embodiment of the invention, the compositions containing the instant surfactant system do not contain or are substantially free of other known APEs. The surfactants of the instant invention are obtained from combining the appropriate alkoxyated polyaryphenol phosphate ester with the appropriate alkoxyated lignosulfonate salt.

The steric configuration of the polyaryphenol group additionally seems to protect the appropriate alkoxyated polyaryphenol phosphate ester surfactant component of the surfactant system from hydrolytic cleavage typically observed in other known anionic phosphate based surfactant systems.

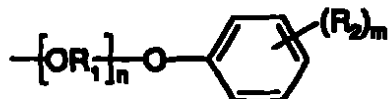
DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

One aspect of the invention is the surfactant system comprising:

a) at least one alkoxyated polyaryphenol phosphate ester of the formula (1):



wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_2 - C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and

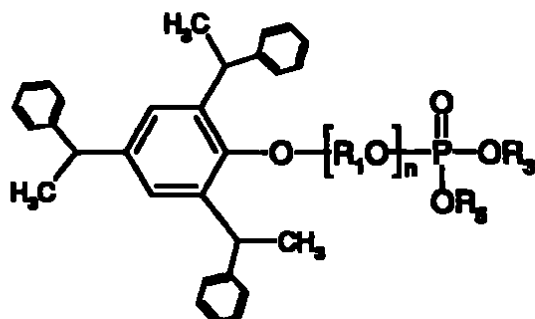
b) at least one alkoxyated lignosulfonate salt.

0339 466-092099

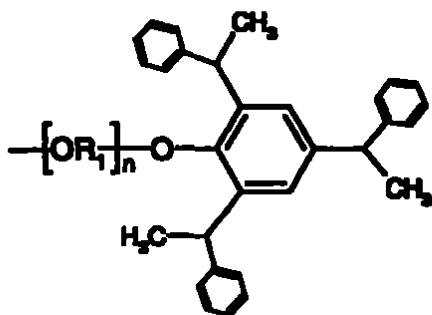
106

no

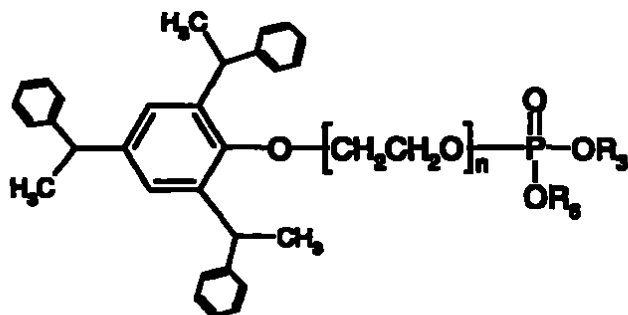
A more preferred embodiment of the invention is the surfactant system wherein component (a) is the phosphate ester having the formula:



wherein R_1 and n are defined as above, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and

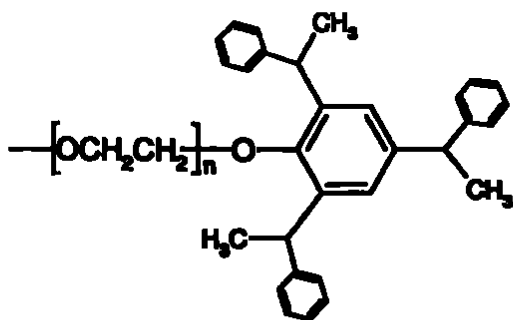


The invention also includes the surfactant system wherein component (a) is the phosphate ester having the formula:



wherein n is defined as above, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and

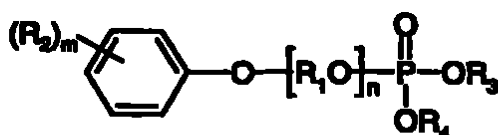
09399466-092099



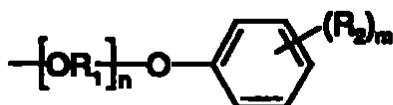
A feature of the invention is where n is 4 to 25, preferably 16. Another aspect of the invention is wherein the surfactant system component (b) is an alkoxyated sulfonated kraft lignin, preferably an ethoxyated sulfonated kraft lignin. A feature of the invention is wherein the surfactant system component (b) is the sodium salt of a ethoxyated sulfonated kraft lignin.

Another aspect of the invention is the product obtained by the process of combining the components:

a) at least one alkoxyated polyaryphenol phosphate ester of the formula (1):



wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_2-C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1-C_4 alkyl or C_1-C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and

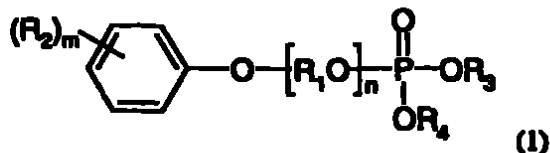


m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and

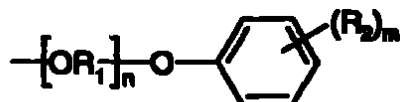
b) at least one alkoxyated lignosulfonate salt.

Another aspect of the invention is a chemically integrated surfactant composition comprising:

a) at least one alkoxyated polyaryphenol phosphate ester of the formula (1):



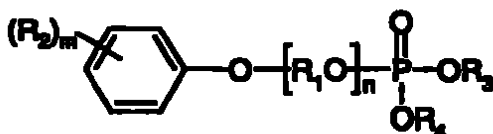
wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_1 - C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



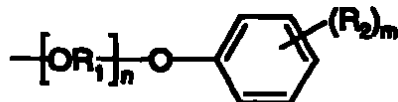
m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and at least one alkoxyated lignosulfonate salt.

Another aspect of the invention is the pesticide formulation comprising at least one pesticide and

a) at least one alkoxyated polyaryphenol phosphate ester of the formula (1):



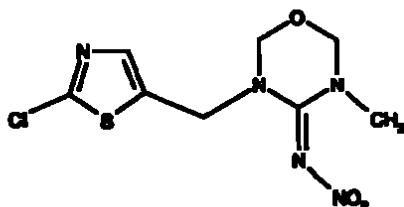
wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_1 - C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and b) at least one alkoxyated lignosulfonate salt.

A preferred embodiment of the invention is the pesticide formulation wherein the pesticide is compound A having the formula:

0039466-092099



Another feature of the invention is the method of protecting crops comprising the step of applying to the locus of the crops in need of protection an agriculturally effective amount of the one or more of the compositions disclosed herein.

The scope of the invention disclosed herein should not be construed to be limited by any particular chemical theory relating to the complexation, equilibration, reaction or acid-base chemistry of the components used to make the surfactants or other ingredients used to make other ultimately useful formulations (e.g. pesticide formulations). In this regard, another aspect of the invention is the surfactant system comprising one or more alkoxyated polyarylphenol phosphate esters (or salts or acid forms thereof) and one or more alkoxyated lignosulfonate salts wherein the constituent components may or may not have interacted chemically so as to result in a change in form of the components. The invention encompasses the static composition of the appropriate components admixed together as well as the chemically integrated surfactant system composition comprising at least one alkoxyated polyarylphenol phosphate ester and at least one alkoxyated lignosulfonate. "Static composition" denotes the composition composed of components wherein the components have not substantially changed by virtue of their combination with other composition components. "Chemically integrated composition" means a composition that results from the natural equilibration, complexation, dissociation or other chemical transformation if any that may occur after combination of the components and prior to ultimate use of the surfactant system in a pesticide formulation. Therefore, the "chemically integrated composition" of the instant invention by definition encompasses the situation where there is a "static composition" as well as any resultant composition occurring at any point in time between initial creation and ultimate use in the field of products containing the surfactant system. In other words, the disclosed invention is not limited to a static composition of chemically unaltered constituent components.

The invention also includes the method of using the surfactant system as a substitute for known APE surfactants.

Another aspect of the invention is the composition comprising the formulation of the surfactant system disclosed above in pesticide formulations that contain one or more other active

09399466-092099

#10.2

132

ingredients. However, the invention is not limited to pesticide formulations. Other useful formulations that may contain the instantly disclosed surfactant system include shampoo formulations, detergent formulations generally and soap formulations used in the mining industry. The surfactant system presently disclosed is considered to have general applicability as a substitute for known APE surfactants, and therefore would be expected to be useful in many other known formulations. The invention encompasses any formulation obtained by otherwise substituting the instantly disclosed surfactant system for known APEs. The instantly disclosed invention also encompasses any formulation obtained by supplementing compositions containing APEs. Generally, any formulation that conventionally makes use of surfactant additives would be subject to modification by substitution or supplementation with the instantly disclosed surfactant system. Although the surfactant combination herein is disclosed as a surfactant system, it is expected that it will also have other nonsurfactant properties that may be useful independently of any inherent surfactant properties. Depending on the application of the instant invention, it may result in increased bioefficacy and/or reduced toxicity and irritation.

Another aspect of the invention is the composition comprising the formulation of the surfactant system disclosed above in formulations that contain one or more herbicides and one or more safeners (antidotes). When applying herbicides, the cultivated plants may also suffer severe damage owing to factors that include the concentration of the herbicide and the mode of application, the cultivated plant itself, the nature of the soil, and the climatic conditions such as exposure.

The alkoxyated polyarylphenol phosphate esters are either commercially available, prepared by known procedures or otherwise obtained using known chemistry. For example ethoxyated tristyrylphenol phosphate esters may be prepared from the corresponding tristyrylphenol ethoxylate by reaction with phosphorus pentoxide dissolved in phosphoric acid. The tristyrylphenol ethoxylate in turn may be prepared by treating tristyrylphenol with a base (e.g. sodium hydroxide or potassium hydroxide) followed by addition of the desired equivalents of ethylene oxide. Tristyrylphenol is either commercially available, may be prepared by known procedures or otherwise may be prepared using conventional chemistry knowledge. Also mixtures of different phenols (e.g. mixtures of tristyrylphenol and distyrylphenol) may be used as starting materials for preparing the phosphate ester surfactant components of the instant invention.

The alkoxyated lignosulfonates are either commercially available, prepared by known procedures or otherwise obtained using known chemistry. For example, the alkoxyated

09399466.092099

117

133

lignosulfonates may be obtained by alkoxylation of the lignosulfonates using known alkylene oxide reagents, such as ethylene oxide. In particular, the desirable alkoxyated lignosulfonates are those selected from the group consisting of ethoxylated lignosulfonates, propoxylated lignosulfonates and butoxylated lignosulfonates. Other useful alkoxyated lignosulfonates are those compounds resulting from for example mixed alkoxylation whereby the alkylene oxide units introduced vary or alternate for example between ethylene oxide and propylene oxide. The degree of alkoxylation may vary depending on the desired formulation design parameters, e.g. emulsion stability of pesticide formulations.

The lignosulfonates or sulfonated lignins used to make the alkoxyated lignosulfonates are well known in the art, and are for example derived from the sulfite pulping of wood and by sulfonation of lignins derived from the kraft pulping of wood. The lignin materials used are typically in the salt form (i.e. sodium, potassium, etc.). The lignosulfonates which may be utilized for preparing the alkoxyated lignosulfonate surfactants of the instant invention are commercially available, may be obtained from known procedures or otherwise prepared using known chemistry. Typically lignosulfonates may be obtained by sulfonation of spent sulfite liquors from wood conversion. It is preferable to use purified lignosulfonate material in which the sugars and other polysaccharide constituents have been removed and/or destroyed, or additionally inorganic constituents have been partially or fully eliminated.

The alkoxyated lignosulfonates used to make the surfactant system of the invention are preferably those compounds that are readily available and inexpensive. However, cost of materials is only one factor in selecting the alkoxyated lignosulfonates starting materials. After performing a routine cost-benefit analysis and in view of other design parameters it may become apparent that more expensive and less readily available starting materials may be preferred.

Typically the degree of alkoxylation in the alkoxyated polyarylphenol phosphate ester and in the alkoxyated lignosulfonate is independently measured in terms of the average number of alkylene oxide units therein. The "average number of ethylene oxide units" is designated as an "EO" number. Similarly, the average number of propylene oxide and butylene oxide units is designated as a "PO" and "BO" number, respectively. "Average" is defined as the arithmetic mean of a set of real numbers. A preferred feature of the invention is where there is a continuous and symmetrical bell curve population distribution around the EO, PO or BO number. The alkoxyated surfactant components of the invention may be contain mixtures of different alkoxy units, e.g. EO + PO + BO. It is also desirable that there be low dispersion preferably within one standard deviation (σ) of the mean (average EO).

09399466-092099

42

134

Table: Degree of alkoxylation in the surfactant system components.

	Alkoxyated polyaryphenol phosphate ester			Alkoxyated lignosulfonate		
	EO	PO	BO	EO	PO	BO
Preferably	1 to 150	1 to 100	1 to 50	1 to 12	1 to 6	1 to 3
More preferably	4 to 25	2 to 20	1 to 10	1 to 4	1 to 3	1 to 2
Most preferably	16	8	4	3	2	1

By "alkyl" is meant an alkyl group that may be linear or branched. By "aryl" is meant either a non-heteroaromatic ring system or heteroaromatic ring system. By "alkylaryl" is meant an aryl group substituted by one or more alkyl groups, wherein the "aryl" may be either a non-heteroaromatic ring system or heteroaromatic ring system.

By "kraft lignin" is meant material typically recovered from alkaline pulping black liquors such as are produced in the kraft, soda and other well known alkaline pulping operations.

By "sulfonated lignin" is meant the product which is obtained by the introduction of sulfonic acid groups into the kraft lignin molecule, as may be accomplished by reaction of the kraft lignin with sulfite or bisulfite compounds, so that the kraft lignin is rendered soluble in water.

By "sulfite lignin" is meant the reaction product of lignin which is obtained during the sulfite pulping of wood, and is a principle constituent of spent sulfite liquor.

By "alkoxylated lignosulfonate" is meant the reaction product obtained by alkoxyating lignosulfonates with an alkylene oxide, such as ethylene oxide.

Another preferred feature of the present invention is the combination of the presently disclosed surfactant system with one or more co-surfactants. The co-surfactants are those compounds known in the art for formulating surfactant systems. The co-surfactants include polyglycol ethers, aliphatic alcohols, cycloaliphatic alcohols, alkylphenols (e.g. nonylphenol), saturated fatty acids, unsaturated fatty acids, polyglycol ether derivatives of aliphatic or cycloaliphatic alcohols, or saturated or unsaturated fatty acids. Said derivatives contain 3 to 30 glycol ether groups and 8 to 20 carbon atoms in the (aliphatic) hydrocarbon moiety. A more preferred co-surfactant is a nonionic co-surfactant, especially the nonionic co-surfactant selected from the group consisting of ethylene glycol and polyethylene glycol. Other preferred

09299466-092099

113

135

surfactants may include, castor oil ethoxylates, tristyrylphenol ethoxylates, ethylene oxide/propylene oxide block copolymers (pluronic), and/or ethylene oxide/propylene oxide block copolymers of aliphatic alcohols.

A preferred aspect of the invention includes the combination of the surfactant system herein with a liquid pesticide composition so as to obtain an emulsifiable concentrate formulation which can be directly mixed with water or other aqueous solution to give an aqueous pesticide formulation without special mixing procedures.

A preferred aspect of the invention includes the combination of the surfactant system herein with a solid pesticide composition so as to obtain an suspension concentrate formulation which can be directly mixed with water or other aqueous solution to give an aqueous pesticide formulation without special mixing procedures.

A preferred aspect of the invention includes the combination of the surfactant system herein with a liquid pesticide composition and solid pesticide composition so as to obtain an suspoemulsion concentrate formulation which can be directly mixed with water or other aqueous solution to give an aqueous pesticide formulation without special mixing procedures.

The following examples illustrate further some of the specific features of the invention but are not intended to limit its scope. Where not otherwise specified throughout this specification and claims, temperatures are given in degrees centigrade.

One preferred feature of the invention includes combining the surfactant system previously described with a liquid active ingredient to obtain an emulsifiable concentrate formulation which can be readily diluted with water or other liquid carriers requiring no special handling or mixing procedures. An example of such a formulation follows:

Example 1

An aqueous emulsion concentrate containing Compound A as active ingredient was prepared according to the following formulation (indicated percentages are weight percentages):

- 47.6% Compound A (see Table),
- 4.0% tristyrylphenol ethoxylate phosphate ester (16EO),
- 2.0% ethoxylated lignosulfonate (3EO),
- 5.0% glycerin,
- 0.1% xanthan gum,
- 0.1% silicone antifoam,
- 0.05% preservative,

09399466-092099

2.0% attapulgite clay, and water to make up 100%.

The above ingredients were formulated as follows: (1) A premix of water, the Compound A, the ethoxylated tristyrylphenol and the ethoxylated lignosulfonate is prepared. (2) The premix from (1) is ground to a fine particle size. (3) The remaining ingredients are added to the premix followed by mixing until uniform composition is obtained.

Example 2

An aqueous emulsion concentrate containing Compound A, mefenoxam, fludioxinil and difenoconazole as active ingredient was prepared according to the following formulation

(indicated percentages are weight percentages):

- 20.6% Compound A (see Table 3),
- 0.35% mefenoxam,
- 0.25% fludioxinil,
- 1.3% difenoconazole,
- 4.0% tristyrylphenol ethoxylate phosphate ester (16EO),
- 2.0% ethoxylated lignosulfonate (3EO),
- 0.1% sodium hydroxide (50% aqueous solution)
- 0.1% nonylphenol,
- 20.0% glycerin,
- 10.0% titanium oxide,
- 2.5% blue pigment,
- 0.75% montmorillonite clay,
- 0.13% xanthan gum,
- 0.06% preservative, and water to make up 100%.

The above ingredients were formulated as follows: (1) A premix of water, the Compound A, the mefenoxam, the fludioxinil, the difenoconazole, the ethoxylated tristyrylphenol and the ethoxylated lignosulfonate is prepared. (2) The premix from (1) is ground to a fine particle size. (3) The remaining ingredients are added to the premix followed by mixing until uniform composition is obtained.

09399466-092099

114

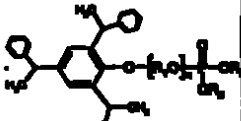
136

137

The crop protection compositions which are part of the instantly disclosed invention may be formulated in a form suitable for the intended application. Types of formulations include for example a flowable (FL) flowable concentrate for seed treatment (FS), wettable powder (WP), wettable dispersible granules (WDG), oil miscible flowable concentrate (OF), suspension concentrate (SC), emulsifiable concentrate (EC), liquid (L), water in oil emulsions (EW), granules (GR) water dispersible powder for slurry treatment (WS) and dry flowable (DF).

Some additional preferred embodiments of the instant invention are contained in Tables 1 and 2 below.

Table 1: Crop protection formulations containing surfactant, specified co-surfactant components and one or more active technical components.

	Alkoxylated polyaryphenol phosphate ester		Alkoxylated lignosulfonate salt		Co-surfactant	Active Technical	Active Technical	Active Technical
	R ₁	n	Salt	Degree of alkoxylation		T ₁	T ₂	T ₃
	 (Component A)		 (Component B)					
1	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	metolachlor [®]		
2	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Betony EO/PO block polymer	metolachlor [®]		
3	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	EO/PO block polymer	atrazine		
4	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	ethylene glycol	atrazine		
5	-CH ₂ CH ₂ -	4 to 25	Na	2 to 4	EO/PO block polymer	atrazine		
6	-CH ₂ CH ₂ -	4 to 25	Na	3	EO/PO block polymer	atrazine		
7	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2	EO/PO block polymer	atrazine		

09399466-092099

0909460-090909

8	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Castor oil ethoxylate	sterane	metachlor [®]	
9	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	sterane	metachlor [®]	
10	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Castor oil ethoxylate	sterane		
11	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Castor oil ethoxylate	sterane		
12	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	triethylphenol ethoxylate	propyleneoxide		
13	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	metachlor [®]	metachlor [®]	
14	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Betony EO/PO block polymer	metachlor [®]	metachlor [®]	
15	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	sterane	metachlor [®]	
16	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Betony EO/PO block polymer	sterane	metachlor [®]	
17	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Castor oil ethoxylate	sterane	metachlor [®]	sterane
18	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	sterane	metachlor [®]	sterane
19	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	metachlor [®]		
20	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	metachlor [®]	sterane	
21	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	metachlor [®]		
22	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	metachlor [®]	sterane	
23	-CH ₂ CH ₂ -	4 to 25	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	sterane		
24	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	sterane		
25	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Betony EO/PO block polymer	sterane		
26	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Castor oil ethoxylate	sterane		
27	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	sterane	COMPOUND A		
28	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	sterane	COMPOUND A	sterane	
29	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	sterane	COMPOUND A	sterane	sterane

139

30	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	nonylphenol	COMPOUND A	diisooctanoate	methoxymethyl + ethoxymethyl
31	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	nonylphenol	COMPOUND A	diisooctanoate	
32	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	nonylphenol	COMPOUND A	ethoxymethyl	
33	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Caster oil ethoxylate	COMPOUND A		
34	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate or salt		
35	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate isopropylam monium		
36	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate sopiquodiam		
37	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate trisodium		
38	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	fluorocet- methyl		
39	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate or salt	fluorocet- methyl	
40	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate isopropylam monium	fluorocet- methyl	
41	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate sopiquodiam	fluorocet- methyl	
42	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate trisodium	fluorocet- methyl	
43	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	fluorocet- pentyl		
44	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate or salt	fluorocet- pentyl	
45	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate isopropylam monium	fluorocet- pentyl	
46	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate sopiquodiam	fluorocet- pentyl	
47	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate trisodium	fluorocet- pentyl	
48	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate or salt		
49	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butory EO/PO block polymer	glyphosate		

660260-994 6E60

118

140

50	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate ammonium		
51	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate or salts	fluorine- methyl	
52	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate	fluorine- methyl	
53	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate ammonium	fluorine- methyl	
54	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate or salts	fluorine- pentyl	
55	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate	fluorine- pentyl	
56	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glufosinate ammonium	fluorine- pentyl	
57	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glyphosate	strychnine	
58	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glyphosate	metolachlor*	strychnine
59	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glyphosate salt	strychnine	
60	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 to 4	Butoxy EO/PO block polymer	glyphosate salt	metolachlor*	strychnine

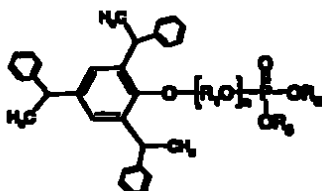
* Includes the racemic mixture or s-enantiomer

Degree of alkylation = average number of alkylammonium units

093 9456-092099

Table 2. Crop protection formulations:

Surfactant system used:



plus Ethoxylated Kraft Lignosulfonate Salt

R_1, R_2, R_3 and n are defined above

Active technical ingredients used and formulation type:

ACTIVE TECHNICAL T_1	ACTIVE TECHNICAL T_2	ACTIVE TECHNICAL T_3	FORMULATION TYPE
Atrazine			FL, WP, WDG, OF
Atrazine	Flametsulam		FL, WP, WDG, OF
Atrazine	Metolachlor		SC, OF, WDG
Atrazine	Flametsulam	Metolachlor	SC, OF, WDG
Ametryn			OF, EC, WP, L, WDG
Chlorothalonil			FL, WDG, WP
Chlorothalonil	Metaxyl		EC, WDG, WP, OF
Cyprodinil			EC, WP, OF, WDG
Cyromazine			WP, L
Diazinon			EW, W, EC, WDG
Dicamba			GR, L
Dicamba	Prosofuron		WDG
Difenoconazole			WP, EC, WS, FS
Difenoconazole	Metaxyl		WP, EC, WS, FS
Diofenolan			EC, WP
Penoxycarb			WP, WDG, EC
Penoxycarb	Pymetrozine		WP, WDG, EC

09399466-094666660

120

142

0939466-092099

Fludioxinil			L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Mefenoxam		L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Metolaxyl		L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Propiconazole		L, FS, WDG, WP
Flumetralin			EC, WDG, WP
Flumetralin	Oxasulfuron		EC, WDG, WP
Flumetsulam			EC, WDG, WP, OF
Flumetsulam	Metolachlor		EC, WDG, WP, OF
Flumetsuron			L, DF, WP
Fluthiacet-methyl			EC, WDG, WP
Fluthiacet-methyl	Glyphosate		EC, WDG, WP
Fluthiacet-methyl	Oxasulfuron		EC, WDG, WP
Isofos			EC, GR
Mancozeb			SC, FL, WDG, WP
Mancozeb	Metolaxyl		SC, FL, WDG, WP
Mefenoxam			EC, WP, GR, FL, L
Metolaxyl			EC, GR, L, WP
Methidathion			EC, WP
Metolachlor			EC, DF, GR
Metolachlor	Metribuzin		WDG, OF, EC
Metolachlor	Simazine		WDG, OF, SC
s-Metolachlor			EC, DF, GR
s-Metolachlor	Metribuzin		WDG, OF, EC
s-Metolachlor	Simazine		WDG, OF, SC
Metribuzin			EC, DF, WDG, OF
Norflurazon			DF, GR
Primsulfuron			WDG, WP
Primsulfuron	Prosulfuron		WDG, WP
Proflorfen			EC
Prometon			EC, FL, OF, WP
Prometryn			WP, L, OF
Propiconazole			EC, WP
Pymetrozine			WDG, WP
Simazine			WP, WDG, L, GR
Trifluralin			WP, EC

121

143

Trinexapac-ethyl			EC, WDG,
COMPOUND A			WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Difenoconazole		WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Fludioxinil		WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Difenoconazole	Fludioxinil	WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Mefenoxam		WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Difenoconazole	Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Fludioxinil	Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
COMPOUND A	Difenoconazole	Fludioxinil plus Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
COMPOUND B			WDG, WP
COMPOUND C			WDG, WP, EC
COMPOUND D			EC, WP, WDG

EO = average number of ethylene oxide units

Code	Description of formulation code
DF	dry flowable
EC	emulsifiable concentrate
EW	water in oil emulsions
FL	flowable
FS	flowable concentrate for seed treatment
GR	granules
L	liquid
OF	oil miscible flowable concentrate
SC	suspension concentrate (suspensions)
WDG	wettable dispersible granules
WP	wettable powder
WS	water dispersible powder for slurry treatment

0939 466-09098

Table 3: Structures for Compounds A to D:

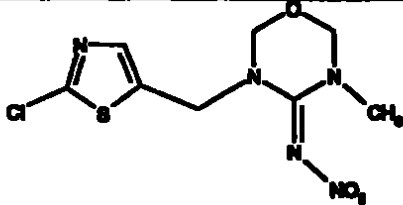
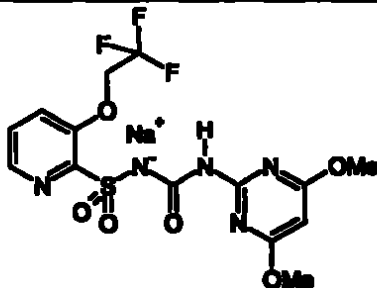
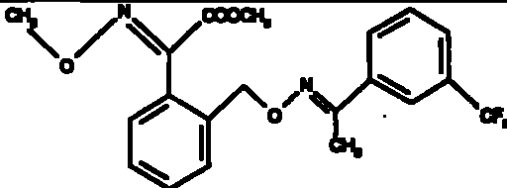
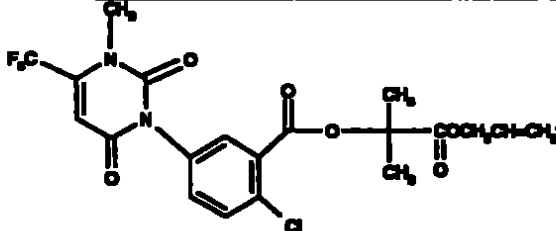
COMPOUND A	
COMPOUND B	
COMPOUND C	
COMPOUND D	

Table 4 list some examples of useful components that may be used to formulate the compositions of the instant invention. However, the invention is not limited to the use the indicated components in the table. Table 5, provides some sources for commercially available materials. Nevertheless, one of ordinary skill would realized that many of the materials that could be used to practice the instantly disclosed invention may be obtained from any suitable source.

09369466-082099

Table 4: Examples of components that may be used to formulate the compositions of the instant invention.

Aromatic 150	Exxon Corporation	aromatic hydrocarbon solvent
Pegasol R-150	Mobil Chemical Company	aromatic hydrocarbon solvent
Cyclo Sol 150	Shell Chemical Company	aromatic hydrocarbon solvent
Pluronic P-65	BASF Corporation	EO-PO block copolymer
Toximul 8323	Stepan Company	EO-PO block copolymer
Antifoam A	Dow Corning Corporation	silicone antifoaming agent
Y-6067	Osi Specialties, Inc.	silicone antifoaming agent
Proxel GXL	Zeneca Inc.	biostatic
Nipacide BIT20	Nipa Hardwick, Inc.	biostatic
Renex 36	ICI Surfactants	Tridecyl alcohol (6BO)
Rhodasurf BC-610	Rhodia Inc.	Tridecyl alcohol (6BO)
Genopol X-060	Clariant Corporation formerly Hoechst Celanese Corporation	Tridecyl alcohol (6BO)
Witconol TD-60	Witco Corporation	Tridecyl alcohol (6BO)
Rhodopol 23	Rhodia Inc.	Xanthan gum
Kaizen	Zeneca Inc.	Xanthan gum

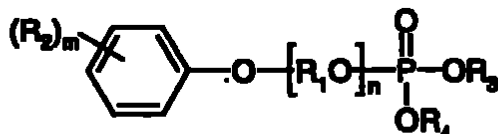
Table 3: Names and address of suppliers of materials.

Witco Corporation	5777 Prantz Road, P.O. Box 646, Dublin, Ohio 43017
Stepan Company	Northfield, Illinois 60093
Dow Corning Corporation	Midland, MI 48686
Zeneca Inc.	Wilmington, DE 19897
BASF, Corporation	Mt. Olive, NJ 07828
Rhodia, Inc.	Cranbury, NJ 08512
Nipa Hardwick, Inc.	3411 Silverside Road, 104 Hagley Bldg., Wilmington, DE 19810
Osi Specialties, Inc.	Greenwich, CT 06831
ICI Surfactants	Wilmington, DE 19850
Clariant Corporation	Charlotte, NC 28201
Shell Chemical Company	Houston, TX 77251
Exxon Corporation	Houston, TX 77001
Mobil Chemical Company	Houston, TX 77032

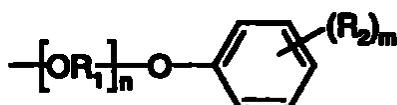
In summary, it is seen that this invention provides new salt compounds useful as surfactants. In particular, the surfactants of the instant invention are useful for formulating agrochemical compositions. Variations may be made in proportions, procedures and materials without departing from the scope of the invention as defined by the following claims.

09399466-092099

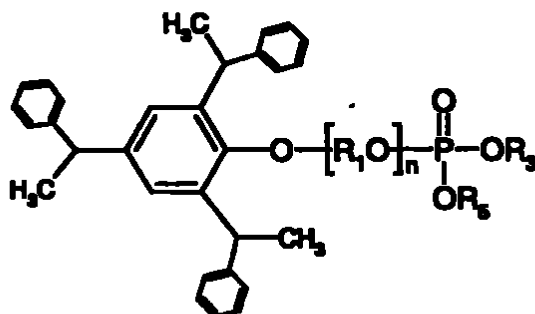
CLAIMS

WHAT IS CLAIMED IS:**1. A surfactant system comprising:****a) at least one alkoxyated polyaryphenol phosphate ester of the formula (1):**

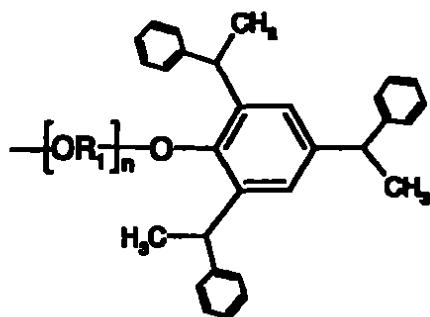
wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_2 - C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1 - C_4 alkyl or C_2 - C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



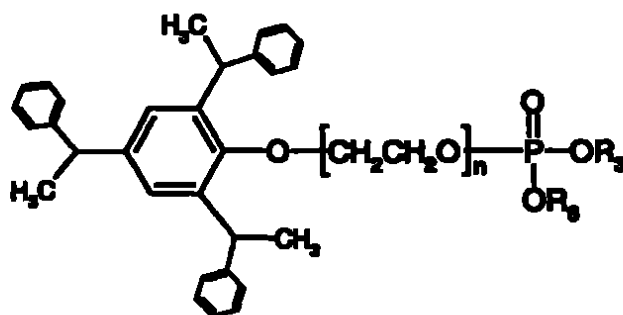
m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and

b) at least one alkoxyated lignosulfonate salt.**2. A surfactant system of claim 1, wherein component (a) is the phosphate ester having the formula:**

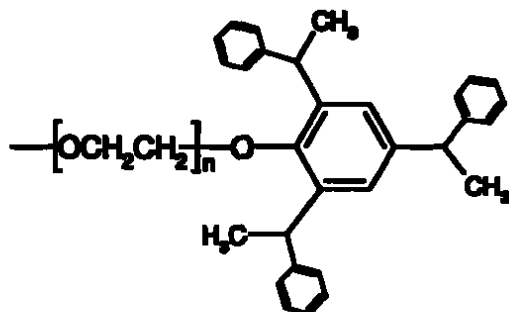
wherein R_1 and n are defined as above, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



3. A surfactant system of claim 1, wherein component (a) is the phosphate ester having the formula:



wherein n is defined as above, and R₃ and R₄ are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and

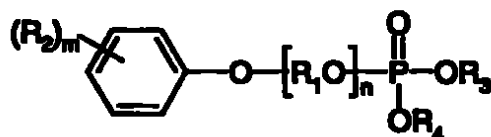


4. A surfactant system according to claim 3, wherein n is 4 to 25.
5. A surfactant system according to claim 3, wherein n is 16.
6. A surfactant system according to claim 3, wherein component (b) is an alkoxylated sulfonated kraft lignin.
7. A surfactant system according to claim 4, wherein component (b) is an ethoxylated sulfonated kraft lignin.

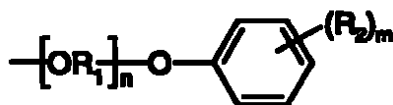
126

148

8. A surfactant system according to claim 7, wherein component (b) is the sodium salt of a ethoxylated sulfonated kraft lignin having an EO equal to 2 to 4.
9. A surfactant system according to claim 8, wherein component (b) is the sodium salt of a ethoxylated sulfonated kraft lignin having an EO equal to 3.
10. A surfactant system according to claim 8, wherein component (a) n is 16.
11. A product obtained by the process of combining the components:
 - a) at least one alkoxyated polyarylyphenol phosphate ester of the formula (1):



wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_2 - C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



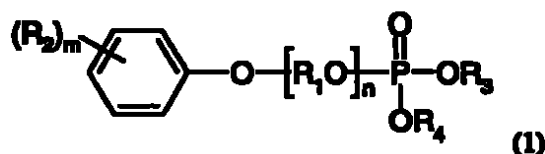
m, is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and

- b) at least one alkoxyated liguosulfonate salt.

12. A product according to claim 11, wherein component (a) n is 16 and component (b) has an EO equal to 2 to 4.

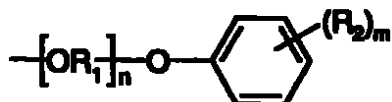
13. A chemically integrated surfactant composition comprising:

- a) at least one alkoxyated polyarylyphenol phosphate ester of the formula (1):



093 9466-092099

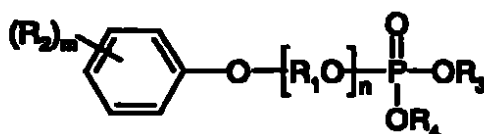
wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_2-C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1-C_4 alkyl or C_1-C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



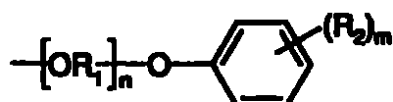
m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and at least one alkoxyated lignosulfonate salt.

14. A pesticide formulation comprising at least one pesticide and

a) at least one alkoxyated polyarylphenol phosphate ester of the formula (1):



wherein R_1 independently is a straight chain or branched C_2-C_4 alkylene, R_2 is phenyl, aryl or alkylaryl, wherein the phenyl nucleus in R_2 is unsubstituted or substituted by one to three groups selected from the group consisting of C_1-C_4 alkyl or C_1-C_4 alkoxy, and R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of hydrogen, sodium, potassium, and



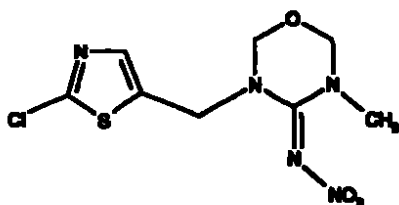
m , is 2 or 3, and n is a number from 1 to 150 inclusive, and

b) at least one alkoxyated lignosulfonate salt.

15. A pesticide formulation of claim 14 wherein the pesticide is compound A having the formula:

09399466-092099

150



16. A method of protecting crops comprising the step of applying to the locus of the crops in need of protection an agriculturally effective amount of the formulation of claim 14.
17. A method of protecting crops comprising the step of applying to the locus of the crops in need of protection an agriculturally effective amount of the formulation of claim 15.

660260-99466E60

Abstract of the Disclosure

The present invention relates to a surfactant system for general use in agricultural compositions, including, but not limited to herbicidal, fungicidal and insecticidal formulations comprised of two components: an alkoxyated polyaryphenol phosphate ester surfactant in combination with an alkoxyated lignosulfonate salt surfactant.

660260-994 6860

130.

152

DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY FOR U.S. PATENT APPLICATIONS

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name,
and

I believe I am an original, first and joint inventor of the subject matter which is claimed
and for which a patent is sought on the invention entitled

**PESTICIDE FORMULATIONS CONTAINING ALKOXYLATED
POLYARYLPHENOL PHOSPHATE ESTER SURFACTANT AND
ALKOXYLATED LIGNOSULFONATE SURFACTANT**

the specification of which is attached hereto.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified
specification, including the claims.

I acknowledge my duty to disclose all information which is known by me to be material to
the patentability of this application as defined in 37 C.F.R. §1.56.

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. §119(a)-(d) or §365(b) of any foreign
application(s) for patent or inventor's certificate listed below and under 35 U.S.C. §365(a) of any
PCT International application(s) designating at least one country other than the United States
listed below and have also listed below any foreign application(s) for patent or inventor's
certificate or any PCT International application(s) designating at least one country other than the
United States for the same subject matter and having a filing date before that of the application
the priority of which is claimed for that subject matter:

None

I hereby claim the benefit under 35 USC §119(e) of any United States provisional
application(s) listed below:

None

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. §120 of any United States application(s) listed
below and under 35 U.S.C. §365(c) of any PCT International application(s) designating the

09399466-092099

53

United States listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in said prior application(s) in the manner required by the first paragraph of 35 U.S.C. §112, I acknowledge the duty to disclose all information known by me to be material to patentability as defined in 37 C.F.R. §1.56 which became available between the filing date(s) of the prior application(s) and the national or PCT international filing date of this application:

None

I hereby appoint the attorneys and agents associated with Customer No. 001095, respectively and individually, as my attorneys and agents, with full power of substitution and revocation, to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

Please address all communications to the address associated with Customer No. 001095, which is currently Michael W. Glynn, Novartis Corporation, Patent and Trademark Dept., 584 Morris Avenue, Summit, NJ 07901-1027.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. §1001 and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

0930466-092099

15A

FIRST JOINT INVENTOR:

Full name : Victor Shui-Chiu Chow

Signature : _____

Date : _____
(MM/DD/YY)

Citizenship : United States of America

Residence : Jamestown, North Carolina

P.O. Address : 4622 Chesterfield Place
Jamestown, North Carolina 27282

SECOND JOINT INVENTOR:

Full name : Douthitt Pruitt Merritt

Signature : _____

Date : _____
(MM/DD/YY)

Citizenship : United States of America

Residence : Greensboro, North Carolina

P.O. Address : 2208 Rhelms Drive
Greensboro, North Carolina 27407

THIRD JOINT INVENTOR:

Full name : Lear Michael Hauless

Signature : _____

Date : _____
(MM/DD/YY)

Citizenship : United States of America

Residence : Winston-Salem, North Carolina

P.O. Address : 803 Fenimore Street
Winston-Salem, North Carolina 27103

0939466-092099

155

IMPORTANT: Before this declaration is signed, the patent application (the specification, the claims and this declaration) must be read and understood by each person signing it, and no changes may be made in the application after this declaration has been signed.

09399466-0920 9

156

2366/P

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E.

S.

D.

Radiazione : 0018026 (General)

Folios 15

Fecha (HCB): 2023-12-11 10:12:11.7

Tras la 1.ª Conferencia de 1961, el 14 de agosto de 1961, el Departamento de Asuntos Exteriores de la República Federal de Alemania, en un documento titulado "La política exterior de la República Federal de Alemania", expresó la opinión de que el Tratado de Comercio de 1958 entre la República Federal de Alemania y la República Democrática de Alemania era un ejemplo de cooperación económica entre dos Estados soberanos.

Re: Expediente No. 000688267

Solicitud de patente a nombre de
NOVARTIS AG

1. Acompaño el arte final de la fórmula química característica en tamaño 12 x 12 cm (por duplicado) y una copia en tamaño 6 x 6 cm.

2. La copia certificada con la correspondiente traducción de la solicitud de patente No. 09/399,466, base de la prioridad en este caso, fue presentada ante ese despacho el día 27 de septiembre de 2000.

3. Acompaño nuevo extracto para publicación y nuevas tarjeta de archivo temático y de propietarios en las cuales se ha tenido en cuenta la objeción hecha por el examinador al título de la invención. ✓

4. Finalmente, en relación con el término "estruza" que aparece en las reivindicaciones 6, 7, 8 y 9 me permito manifestar que este corresponde al término en inglés "kraft". La frase "ethoxylated sulfonated kraft lignin" que aparece en las reivindicaciones en inglés fue traducida como "lignina de estruza sulfonatada etoxilada". En vista de la objeción hecha por el examinador, hemos encontrado la traducción de "kraft" como "celulosa al sulfato" (página 410 del Diccionario Técnico F. Beigbeder, Inglés-Español, Español-Inglés, Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 1996, de la cual se acompaña una copia simple) y así se ha traducido en el nuevo juego de reivindicaciones que se acompaña a este escrito.

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho. De no ser así me acojo al plazo de prórroga establecido en el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión de Acuerdo de Cartagena y atentamente solicito que se me indique cuáles son los requisitos faltantes y que se expida un auto en donde se indique se concede la prórroga para proceder a cancelar las tasas oficiales correspondientes (*aunque este memorial se está presentando después del 1 de diciembre de 2000, fecha en la cual entró en vigencia la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, es claro que los plazos otorgados bajo la Decisión 344 y sus prórrogas se regirán por la mencionada Decisión*). Finalmente, solicito que de conformidad con lo indicado en los artículos 3º, inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del OCA, al analizar este memorial, se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-79 Of. 300 - P.O. Box 94948, Bogotá de Bogotá, Colombia, S.A.
Tels.: (071) 6180001 - 6180002 - 6181000 - 6181000

T63
152

cual entró en vigencia la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, es claro que los plazos otorgados bajo la Decisión 344 y sus prórrogas se regirán por la mencionada Decisión). Finalmente, solicito de que de conformidad con lo indicado en los artículos 3º., inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,

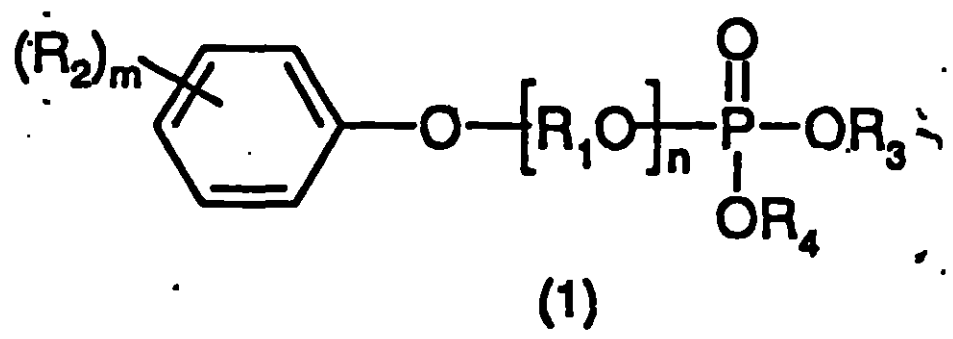


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C. 39.779.452 de Usaquén
T.P.. 68.228
Cód. 5376

Retirados folios 164-165, 163 -168 → artes,
tarjetas, extracto. 2002-08-13
202043.

158

158

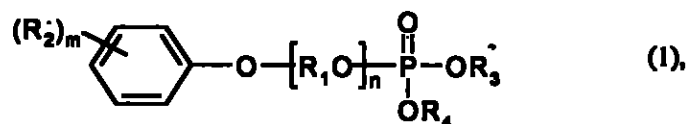


159

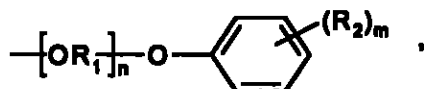
REIVINDICACIONES

① Un sistema tensoactivo que comprende:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula:



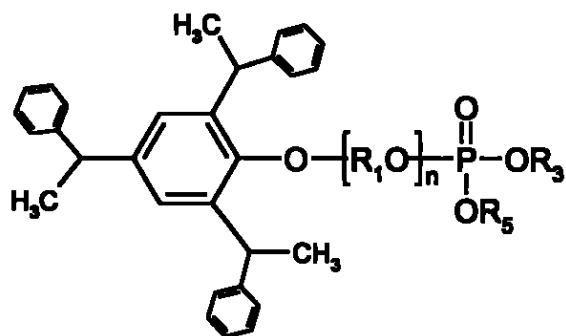
en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



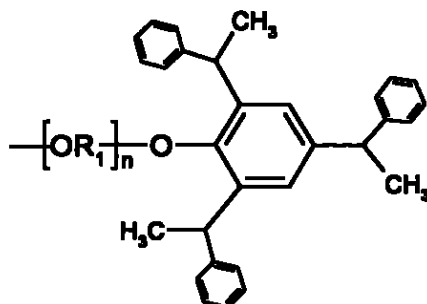
m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

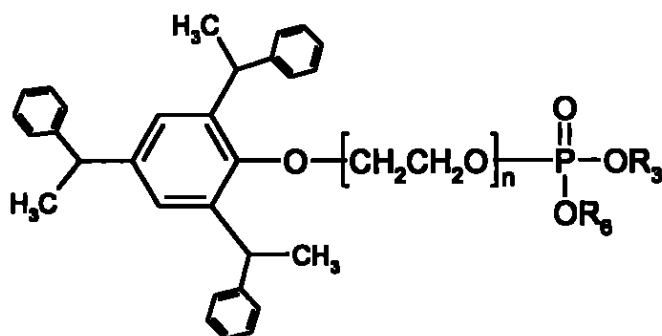
② Un sistema tensoactivo de la reivindicación 1, en donde el componente (a) es el fosfatoéster que tiene la fórmula:



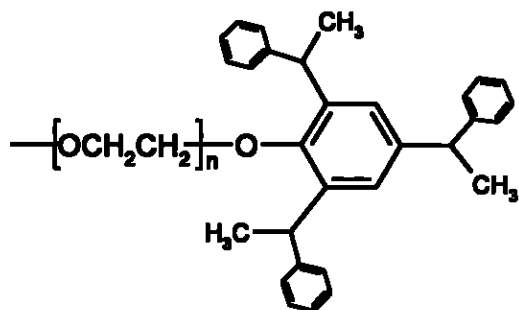
en donde R_1 y n se definen como anteriormente, y R_3 y R_5 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



3. Un sistema tensoactivo de la reivindicación 1, en donde el componente (a) es el fosfatoéster que tiene la fórmula:



en donde n se define como anteriormente, y R_3 y R_6 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



④. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde n es de 4 a 25.

⑤. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde n es 16.

⑥. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el componente (b) es una lignina de celulosa al sulfato sulfonatada alcoxilada.

⑦. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el componente (b) es una lignina de celulosa al sulfato sulfonatada etoxilada.

⑧. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el componente (b) es la sal sódica de una lignina de celulosa al sulfato sulfonatada etoxilada que tiene un número de óxido de etileno igual de 2 a 4.

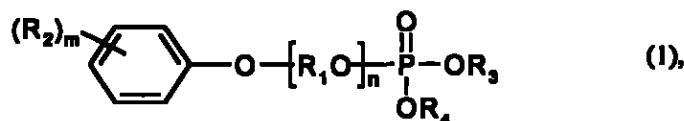
⑨. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el componente (b) es la sal sódica de una lignina de celulosa al sulfato sulfonatada etoxilada que tiene un número de óxido de etileno igual a 3.

⑩. Un sistema tensoactivo de acuerdo con la

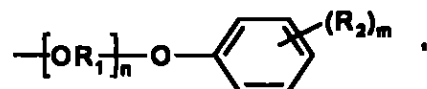
reivindicación 8, en donde, en el componente (a), n es 16.

(11) Un producto obtenido mediante el proceso de combinar los componentes:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula:



en donde R_1 es independientemente alquileno de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y ←

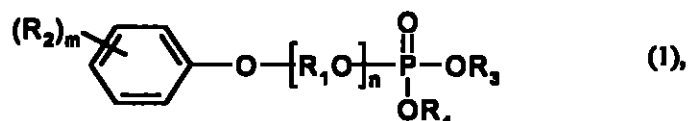
b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

(12) Un producto de acuerdo con la reivindicación 11, en donde, en el componente (a) n es 16, y el componente (b) tiene un número de óxido de etileno igual a 2 a 4.

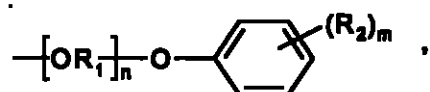
(13) Una composición tensoactiva químicamente integrada que comprende:

a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster

alcoxilado de la fórmula:



en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y

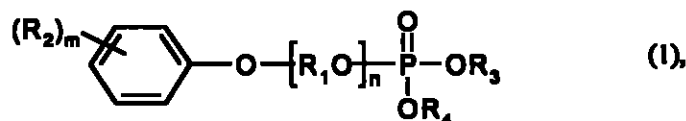


m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado.

(14) Una formulación plaguicida que comprende cuando menos un plaguicida, y

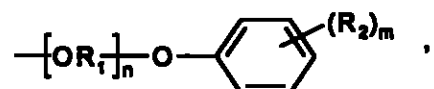
a) cuando menos un poliarilfenolfosfatoéster alcoxilado de la fórmula:



en donde R_1 es independientemente alquileo de cadena recta o ramificada de 2 a 4 átomos de carbono, R_2 es fenilo, arilo o alquilarilo, en donde el núcleo de fenilo en R_2 está insustituido o sustituido por 1 a 3 grupos

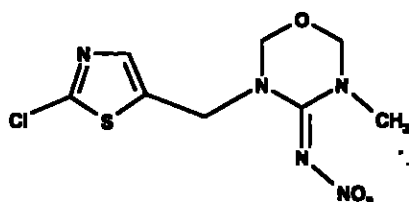
124
164

seleccionados a partir del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 y R_4 se seleccionan independientemente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, sodio, potasio, y



m es 2 ó 3, y n es un número de 1 a 150 inclusive, y

b) cuando menos una sal de lignosulfonato alcoxilado. (15). Una formulación plaguicida de la reivindicación 14, en donde el plaguicida es el compuesto A que tiene la fórmula:



(16) Un método para proteger cultivos, el cual comprende el paso de aplicar al lugar de los cultivos que necesiten protección, una cantidad agrícolamente efectiva de la formulación de la reivindicación 14.

(17) Un método para proteger cultivos, el cual comprende el paso de aplicar al lugar de los cultivos que necesiten protección, una cantidad agrícolamente efectiva de la formulación de la reivindicación 15.

knife

knife steel | acero para cuchillería.
 knife-blade fuse | fusible de cuchilla.
 knife-contact switch | interruptor de contacto de cuchilla.
 knife-grinder | amolador de cuchillos | muela de afilar.
 knife-switch | interruptor de cuchilla, interruptor de palanca.
 knobble (to) | cinglar el hierro.
 knobbled iron | hierro cinglado.
 knobbling | cinglado, afino (metalurgia).
 knobbling furnace | horno de cinglado.
 knock rating | índice de detonación.
 knock suppressor | antidetonante.
 knocked electron | electrón expulsado.
 knocked off | a la deriva, sin gobierno (buques).
 knock-free | antidetonante.
 knock-induced preignition | preignición inducida por el autoencendido (motores).
 knocking | ruido de choque | ruido de golpeo, golpeteo (máquinas).
 knocking off | desembague (máquina herramienta) | desmoldeo.
 knock-limited power | potencia limitada por el autoencendido (motores).
 knockoff | tope de desembague (máquinas herramientas).
 knockoff cam | leva de desembague, leva de desconexión automática.
 knockoff motion | mecanismo de desconexión automática, dispositivo de paro.
 knock-on atom | percusión en átomos.
 knock-on electron | electrón percutido.
 knockout | extractor, expulsor | disco removable | mecanismo para extraer la pieza troquelada.
 knot | nudo.
 knotted schist | esquisto noduloso.
 knotted tap joint | derivación de nudo (electricidad).
 knotwork | entrelazamiento (arquitectura).

kyanite

know-how | conocimiento técnico-científico | experiencia tecnológica | método | habilidad | pericia | modo operatorio, técnica operatoria.
 knowledge | información | conocimiento.
 knowledge base | base de conocimientos (inteligencia artificial).
 knuckle | charnela | articulación | arista viva (construcción) | codillo, cairel de bovedilla, galón de bovedilla (buques) | junta de charnela.
 knuckle hinge | pernio.
 knuckle joint | junta universal | junta de rótula | junta articulada | junta de charnela.
 knuckle pin | perno de codillo | chaveta, pasador, perno (unión articulada) | pasador de la biela maestra (motor en estrella) | charnela.
 knuckle pin joint | unión articulada con pasador, unión de charnela.
 knuckle press | prensa de rótula.
 knuckle sheave | polea de guía, polea desviadora.
 knurling | estriado | moleteado.
 konimeter | conímetro (meteorología) | contador de polvo (aire).
 koniscope | coniscopio.
 kraft | celulosa al sulfato | papel kraft.
 kraft board | cartón kraft.
 kraft paper | papel kraft.
 kraft process | pasta de madera al sulfato | proceso kraft.
 kraft pulp | celulosa kraft | pasta kraft.
 krypton | criptón.
 krypton ion laser | láser iónico de criptón.
 krypton tube | tubo de criptón.
 krytic | krático.
 krytic geology | geología krática.
 kurchatovium | curchatovio.
 kurtic curve | curva córtica.
 kurtosis | curtosis (matemáticas).
 kV meter | kilovoltímetro.
 kW meter | kilowattímetro.
 kyanite | cianita.

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio **176**

Radicación no **00-68826**

Concepto Técnico no **1627** Clasificación Internacional de Patentes: **A 01N 57/10, 25/30**

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- | | |
|--|--|
| SI ☒] NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] NO ☒] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-j). |
| SI ☒] NO ☐] | NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se aceptan modificaciones formales al capítulo reivindicatorio, folios 169-174. Se acepta nuevo extracto con tarjetas de archivo y artes finales. Se acepta título nuevo: "Sistema tensoactivo que comprende un poliaril-fenilfosfatoéster alcoxilado y una sal de lignosulfonato alcoxilado y formulación plaguicida que contiene dicho sistema"

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-08-13

2020
Bogotá D.C.

Doctora
JIMENA ESCOBAR URIBE
Apoderada

REFERENCIA:

Radicación No.	00-68826
Trámite	002
Evento	001
Actuación	416
Oficio No.	1627
Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cumplase

Dado en Bogotá D.C., a los

26 AGO. 2002

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
efe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 10-05-2006. El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 523 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 27-12-2002. El término hábil señalado por la ley expiró el 26-03-2003.
y SI ☒ NO ☐