



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

10-22038

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TÍTULO**

MODIFICACION CRISTALINA ESTABLE TERMODINAMICAMENTE DE

2-(2-CLORO-4-(METILSULFONIL)-3-[2,2,2,-TRIFLUOROETOXI)

METIL]FENIL]CARBONIL)CICLOHEXANO-1,3-DIONA

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE**

BAYER CROPSOURCE AG

DOMICILIO

MONHEIM, ALEMANIA

74. **APODERADO**

OSCAR CORREA
C.C. 79.524.634 de Bogotá

22. **BOGOTÁ, D.C.,**

(FORMA P-10)

24-03-2010



No. 10-022038- -00000-0000

Fecha: 2010-02-24 16:03:37 Dep. 2020 DIR.NULVASCH
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 110

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BAYER CROPSCIENCE AG**
Sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim,
AlemaniaDomicilio: Monheim,
Alemania**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **OSCAR CORREA**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 79.524.634 T.P. 71.027

4

**INVENTOR (ES)
(72)****1. Britta OLENIK**
Birkenstrasse 30,
46242 Bottrop,
Alemania**3. Martin-Holger HINZ**
Mörickeweg 15,
42499 Hückeswagen,
Alemania**5. Frank SIXL**
Ellernstrasse 4,
26529 Rechtsupweg,
Alemania**7. Sylvia DWORACEK**
Obere Dammstrasse 40,
42653 Solingen,
Alemania**2. Andreas VAN ALMSICK**
Am Breul 4b,
61134 Karben,
Alemania**4. Smita PATEL**
Masurenweg 1A,
65817 Eppstein-Bremthal,
Alemania**6. Gerhard THIELKING**
Kastanienallee 13,
51399 Burscheid,
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/006386Fecha: 2 de agosto de 2008Publicación Internacional No. WO 2009/027004 A1Fecha: 5 de marzo de 2009

6

Título (54)**MODIFICACIÓN CRISTALINA ESTABLE TERMODINÁMICAMENTE DE 2-((2-
CLORO-4-(METILSULFONIL)-3-((2,2,2-
TRIFLUOROETOXI)METIL)FENIL)CARBONIL)CICLOHEXANO-1,3-DIONA**

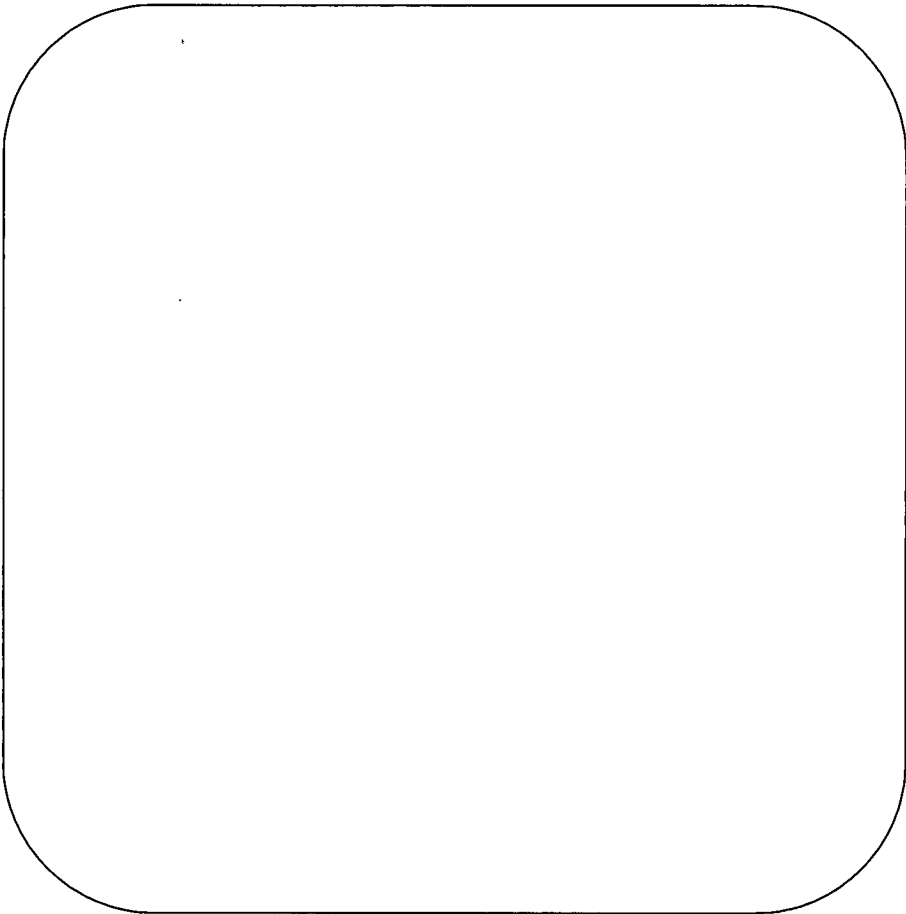
7

Clasificación Internacional (51) C07C 317/024

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	EP	24 de agosto de 2007	07016606.1
9	Comprobante de pago No.: 10-9,668		Fecha: 08 de febrero de 2010	
	Comprobante de pago No.: 10-9,733		Fecha: 08 de febrero de 2010	
	Comprobante de pago No.: 10-12,294		Fecha: 15 de febrero de 2010	
10	Anexos:			
☒	Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.00.			
☒	Comprobante de pago por 6 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$156.000.00.			
☒	Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.			
☒	Poderes, si fuere el caso.			
☐	Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.			
☐	Declaraciones.			
☒	Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)			
☒	Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)			
☒	Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.			
☐	Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.			
☐	De ser el caso, copia del contrato de acceso.			
☐	De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.			
☐	De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.			
☐	Arte final 12x12			
☐	De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.			
☒	Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS			

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: OSCAR CORREA

FIRMA : 
C.C. 79.524.634 de Bogotá T.P. 71.027

JGG

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/027004 A1

Descripción:

Páginas 23 en el idioma original

Páginas 23 en español

Reivindicaciones: Número (s) 16

Figuras: Número (s) 3

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 6

DE LA ESCRITURA NUMERO: 6525
FECHA: 07/Diciembre/2009

ACTO O CONTRATO:
PODER GENERAL
OTORGANTES:
CAVELIER ABOGADOS
ROSA MARGARITA SANTA CRUZ

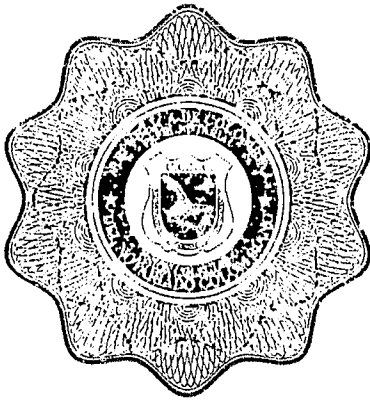


AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41

Correo Electrónico: notaria6debgta@etb.net.co



ESCRITURA PUBLICA NUMERO 6525

SEIS MIL QUINIENTOS VEINTICINCO

FECHA: DICIEMBRE SIETE (07)

DEL AÑO DOS MIL NUEVE (2009)

NOTARIA SEXTA (6ª) DE BOGOTA

D.C.

CLASE DE ACTO: PODER ESPECIAL

RAZON SOCIAL : CAVELIER ABOGADOS NIT : 860.041.367-3

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, ante mí AMPARO QUINTERO

ARTURO % % % % % % % % - - - - - Notaria Sexta (6a) - - - - - de

éste Círculo Notarial, se otorgó la escritura pública que se consigna en los siguientes términos: - - - - -

CONSTANCIA SOBRE COMPARECENCIA Y DECLARACIONES ANTE EL NOTARIO : - - - - -

COMPARECIO : Con minuta (correo electrónico) compareció el señor

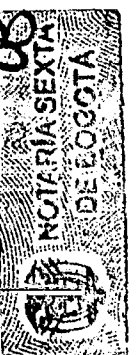
CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19.066.425 de Bogotá, y dijo: - - - - -

ESTIPULACIONES:

PRIMERA. Que obra en su calidad de representante legal de la sociedad denominada CAVELIER ABOGADOS, NIT : 860.041.367-3 domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. - - - - -

SEGUNDA: Que BAYER CROPSCIENCE AG, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania, domiciliada en Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim, Alemania, designó a CAVELIER ABOGADOS como su representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza.

TERCERA. Que en su carácter de representante legal de CAVELIER ABOGADOS, y en desarrollo de la facultad otorgada por BAYER CROPSCIENCE AG, confiere poder a los abogados OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA, T.P.A. No. 71.027, identificado con



cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 de Suba (Bogotá, D.E.), **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen y **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: **a)** Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; **b)** Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. **CUARTO.** Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos. **QUINTO.** Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad

4 nov

400 29
13549

REPRESENTACION

REPRESENTATION

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BAYER CROPSCIENCE AG

domiciliado (s) Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789
en/of Monheim, Germany

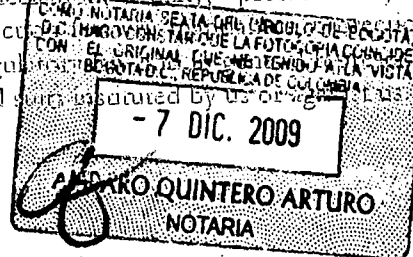
Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Círculo de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y IHT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, acts of intervention of trade secrets, regulatory actions and suits instituted by us or against us.



The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the



smo, la representanté tendrá la facultad para revocar
poder así otorgado en el momento que considere
ertinente. La representante en todo caso podrá ratificar
os actos de agentes oficiosos.

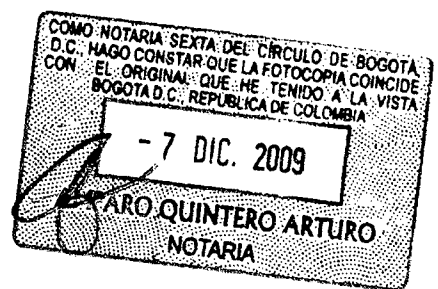
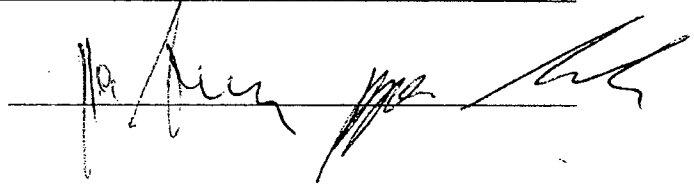
representative shall have the faculty of revoking the
power of attorney thus granted at any time it may deem
convenient. The representative may in any case ratify the
acts of representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this _____

En/in _____

Por/by _____

Firma/Signature



BCS 07 1013-F PCT-CO

001000

URNr. 1868/2009

1. I certify that the individuals, named

- Mr. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, business address : D - 40789 Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50 (Building 6100), Germany,
- Mr. Dr. Alexander Nowak, business address : D - 40789 Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50 (Building 6100), Germany,

appeared before me and executed the foregoing document and signed personally

- personally known to me -.

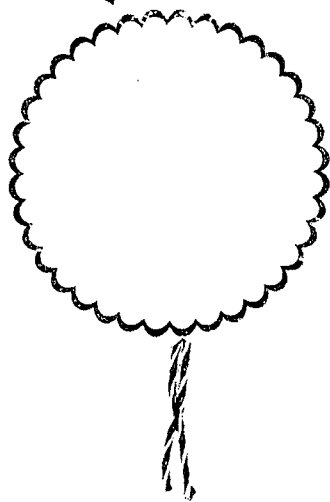
I further confirm that Mr. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse and Mr. Dr. Alexander Nowak are authorised representatives of Bayer CropScience Aktiengesellschaft in Monheim and having today inspected the commercial register of the local court in Düsseldorf, are recorded in Section B 46985 as authorised representatives.

2. Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften von:

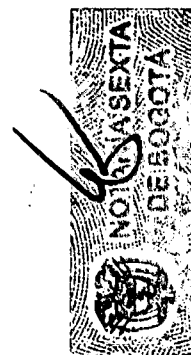
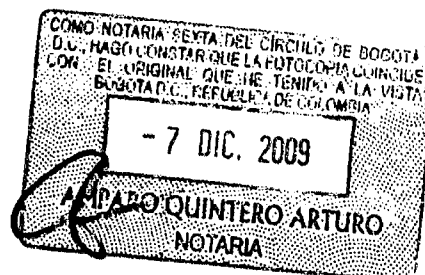
- Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig in D - 40789 Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50 (Building 6100), Bundesrepublik Deutschland,
- Herrn Dr. Alexander Nowak, geschäftsansässig in D - 40789 Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50 (Building 6100), Bundesrepublik Deutschland,

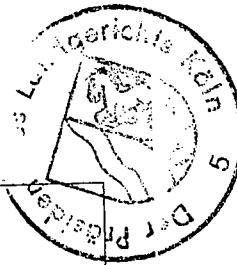
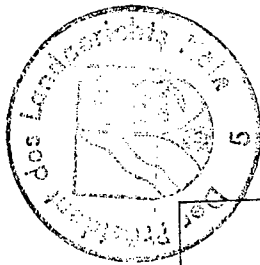
Ich bescheinige aufgrund Einsicht vom heutigen Tage in das Handelsregister des Amtsgerichts Düsseldorf - HRB 46985 -, dass Herr Dr. Ralf-Rüdiger Jesse und Herr Dr. Alexander Nowak berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 4. November 2009



Klaus Striewski
(Notar in Leverkusen)





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

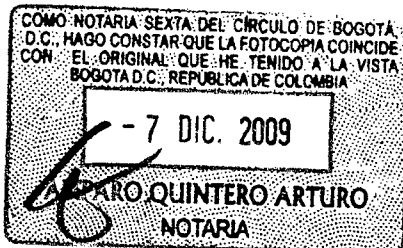
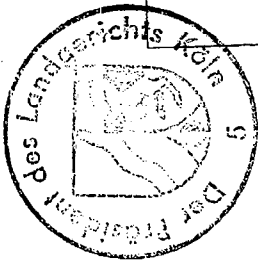
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Klaus Striewski
3. in seiner Eigenschaft als Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel
des Notars Klaus Striewski in Leverkusen

Bestätigt

5. in Köln
6. am 17.11.2009
7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts
8. unter Nr.: 5596/09
9. Stempel:

10. Unterschrift:

Dr. Dumke
Dr. Dumke



Kostenberechnung

§§ 141, 154 KostO.

Nenn:	EUR 2.000,-	
Geb. § 32, 65 (1)	EUR 10,00	
Geb. § 33, 68	EUR 10,00	
Geb. § 34	EUR 13,00	
Umsatzsteuer	EUR 33,00	
§ 151a, 19	% EUR 6,23	
	Zus. EUR 39,23	

Notar: Striewski, Notar

La presente traducción oficial No. 0149/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traducen una certificación notarial y una apostilla en alemán, que acompañan a un DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN.

Protocolo Notarial No. 1868/2009

1) Certifico la autenticidad de las firmas, puestas en mi presencia, de:

- el señor Dr. Ralf-Püdiger Jesse, con domicilio profesional en D - 40789 Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50 (Building 6100), República Federal de Alemania,
- el señor Dr. Alexander Nowak, con domicilio profesional en D - 40789 Monheim, Alfred-Nobel-Straße 50 (Building 6100), República Federal de Alemania,
- a quienes conozco personalmente -.

Con base en la inspección realizada por mí en la fecha del Registro Mercantil en el juzgado municipal de Düsseldorf - HRB 46985 -, hago constar que el señor Dr. Ralf-Püdiger Jesse y el señor Dr. Alexander Nowak están autorizados, en su calidad de apoderados generales, a representar individualmente a la Bayer CropScience Aktiengesellschaft en Monheim.

Leverkusen, 4 de noviembre de 2009.

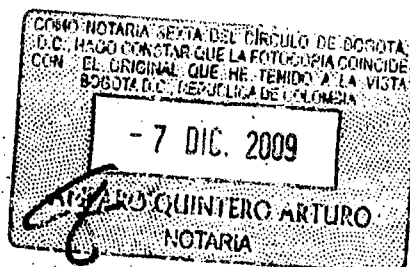
HILO Y SELLO EN ALTO RELIEVE: KLAUS STRIEWSKI * NOTARIO EN LEVERKUSEN *



Klaus Striewski
(Notario en Leverkusen)



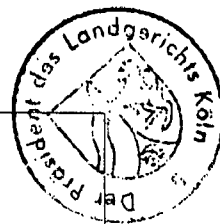
HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998



L'ESPACIO

EN

BLANCO



APOSTILLA

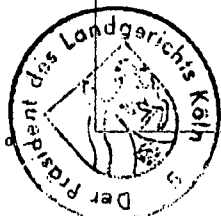
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: **República Federal de Alemania**
Este documento público
2. está firmado por **Klaus Striewski**
3. en su calidad de **Notario**
4. lleva el sello del
Notario Klaus Striewski en Leverkusen

Certificado

5. en **Colonia**
6. el 17 de noviembre de 2009
7. por el **Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia**
8. bajo el No. 5596/09
9. Sello/timbre
10. Firma

[Firma]
Dr. Dumke



SELLO: EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL DE COLONIA

Cálculo de Gastos Notariales

§§ 141, 154 KostO (Reglamento de Gastos Notariales)

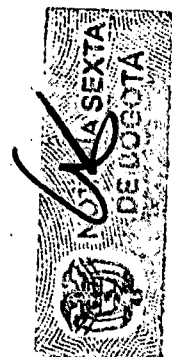
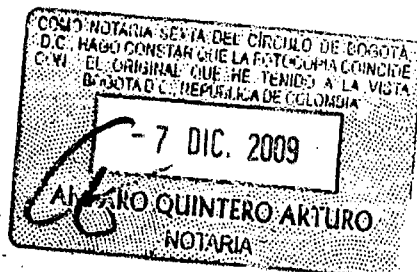
Valor: EUROS 3.000,--

Tasas: §§ 32, 45 (1)	EUROS	10,00
Tasas: §§ 50	EUROS	10,00
Tasas § 150		13,00
IVA		33,00
§ 151a, 19	%	EUROS 6,27
Total	EUROS	39,27

Firmado: Striewski, Notario

[Firma]
HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

Bogotá, D.C., 2 de diciembre de 2009





01



* 8 7 3 7 4 5 3 6 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

22 DE NOVIEMBRE DE 2009 HORA 11:02:25

09NLA1123120 PAGINA: 1 de 3

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER APOGADOS
N.I.T. : 860041367-3
DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021224 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00120769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 120769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA) .-. .

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUELICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. PTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. ETA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. ETA.	8-X-1.980-NO. 91.261
432	10-II-1.983	6A. ETA.	1-III-1.983-NO.129.337

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
7 DIC. 2009
CARRO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
00001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
00005506	2005/08/26	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
00005506	2007/07/24	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243

CERTIFICA:

VERGENCIA QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 15 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

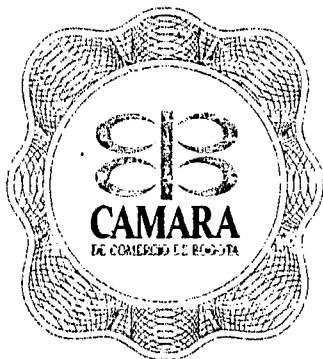
CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :

- SOCIO CAPITALISTA (S)

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO

N.I.T. 000008001722568



01



* 8 7 3 7 4 5 3 7 *

24

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

23 DE NOVIEMBRE DE 2009

HORA 11:02:25

09NLA1123120

PAGINA: 2 de 3

NO. CUOTAS: 8,800.00	VALOR: \$8,800.00
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00	VALOR: \$1,200.00
- SOCIO INDUSTRIAL (S)	
CHAVARRO JORGE	C.C. 0000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
SUAREZ DE PAEZ LUC CLEMENCIA	C.C. 0000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
PEÑA VALENZUELA DANIEL	C.C. 0000000079518915
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
MARIN RUALES GERMAN HUMBERTO	C.C. 0000000079155665
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
TOTALES	
NO. CUOTAS: 10,000.00	VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARCO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

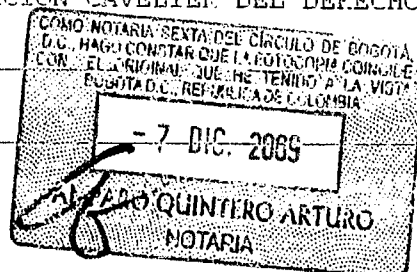
** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00013200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMERADO (S):

NOMBRE

DIRECTOR (REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO)

IDENTIFICACION



C.C. 000000019066425

NOMBRE

IDENTIFICACION

CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 0000000002877924

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

C.E. 0000000000131100

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

★ ★ REVISOR FISCAL ★ ★

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOTARIA SEXTA DEL CIRCUITO DE BOGOTÁ

IDENTIFICACION

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCUITO DE BOGOTÁ,
D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL VOTO QUE FUE LEÍDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

RINCON FANDINO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

- 7 DIC. 2009

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE
FIRME CINCO (5) DIAS HABILES
DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE
RECURSOS EN LA VIA GUBERNATIVA.

* * * EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
* * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO.

28



01



* 8 7 3 7 4 5 3 8 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

23 DE NOVIEMBRE DE 2009

HORA 11:02:25

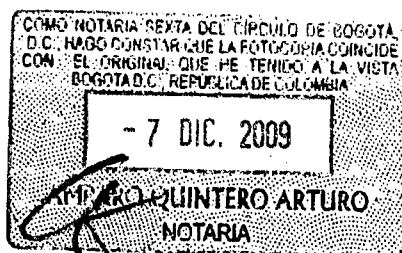
09NLA1123120

PAGINA: 3 de 3

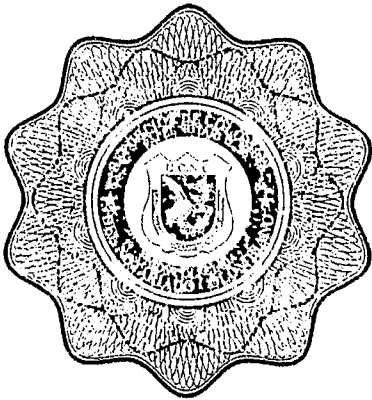
VALOR : \$ 3,500

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Camacho Esteban R



AA 42357546



CAVELIER ABOGADOS, igualmente
protocoliza copia autenticada del documento
de representación otorgado el día 4 de
noviembre de 2009 -----
por la Sociedad **BAYER CROPSCIENCE**
AG, documento que está debidamente

legalizado por Apostille. -----

Presente el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, domiciliado
en Bogotá, identificado como aparece al pie de su firma y manifestó que
está conforme con el contenido de esta escritura pública. -----

HASTA AQUI LA MINUTA

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACION : Leída la presente escritura
pública por el Compareciente y habiéndosele hecho las advertencias
sobre los trámites y formalidades de rigor le impartió su aprobación y en
constancia la firma por ante mí el Notario que AUTORIZA.

DERECHOS NOTARIALES : RESOLUCION 9500 del 31 de diciembre
año 2008, \$ 41.610 ✓ ----- IVA. \$ 18,426 ✓ -----

PAPEL NOTARIAL : Esta escritura se extendió en las hojas de papel
sellado números : AA- 42357973 - 42357546 ✓ -----

EN BLANCO... EN BLANCO


CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

CC.No. 19.066.424 R W

Representante legal **CAVELIER ABOGADOS**





AMPARO QUINTERO ARTURO✓

NOTARIA SEXTA (6a) DE BOGOTÁ D.C.

ELABORO : Mac.09-poder7362

27

ES FIEL Y SEXTA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERIO 6525 DE FECHA 07 DE DICIEMBRE DE 2009.

COPIA QUE EXPIDO EN 10 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES , LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA, D.C. 23 DE FEBRERO DE 2010

RESOLUCION 01 DE 2008

POR LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. März 2009 (05.03.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/027004 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 317/24 (2006.01) A01N 41/10 (2006.01)

(DE). THIELKING, Gerhard (DE/DE); Kastanien-
allee 13, 51399 Burscheid (DE). DWORACEK, Sylvia
(DE/DE); Obere Dammstrasse 40, 42653 Solingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/006386

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, EH, EP, EW, EY,
EZ, CA, CH, CN, CO, CP, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LP, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
ML, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, PO, PS, PU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2008 (02.08.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07016606.1 24. August 2007 (24.08.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE AG (DE/DE); Alfred-No-
bel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): AFIPO (EW,
GH, GM, HE, LS, MW, ME, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GE, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, PO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLENIK, Britta
[ES/DE]; Birkenstrasse 30, 46242 Eettrop (DE). VAN
ALMSICK, Andreas [DE/DE]; Am Breul 4b, 61184 Kar-
ben (DE). HINZ, Martin-Holger [DE/DE]; Mörickeweg
15, 42499 Hückeswagen (DE). PATEL, Smita [GB/DE];
Mazurenweg 1A, 65817 Eppstein-Brenthal (DE). SIXL,
Frank [DE/DE]; Ellernstrasse 4, 26529 Reetzupweg

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: THERMODYNAMICALLY STABLE CRYSTAL MODIFICATION OF 2-((2-CHLORO-4-(METHYLSULFO-
NYL)-3-((2,2,2-TRIFLUOROETHOXY)METHYL)PHENYL)CARBOONYL)CYCLOHEXANE-1,3-DIONE

(54) Bezeichnung: THERMODYNAMISCH STABILE KRISTALLMODIFIKATION VON 2-((2-CHLOR-4-(METHYLSULFO-
NYL)-3-((2,2,2-TRIFLUOROETHOXY)METHYL)PHENYL)CARBOONYL)CYCLOHEXAN-1,3-DION

(57) Abstract: The invention relates to a novel thermodynamically stable crystal modification of 2-((2-chloro-4-(methylsul-
fonyl)-3-((2,2,2-trifluoroethoxy)methyl)phenyl)carbonyl)cyclohexane-1,3-dione. A thermodynamically stable crystal modification
of the herbicidal agent 2-((2-chloro-4-(methylsulfonyl)-3-((2,2,2-trifluoroethoxy)methyl)phenyl)carbonyl)cyclohexane-1,3-dione
(Tembotrione) is described. This thermodynamically stable crystal modification has particular advantages in the stability of
suspension formulations.

(57) Zusammenfassung: Neue thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-((2-Chlor-4- (methylsulfo-
nyl)-3-((2,2,2-trifluorethoxy)methyl)phenyl)carbonyl)cyclohexan-1,3-dion. Es wird eine thermodynamisch stabile
Kristallmodifikation des herbiziden Wirkstoffe 2-((2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-((2,2,2-trifluorethoxy)methyl)phenyl)carbonyl)
cyclohexan-1,3-dion (Tembotrione) beschrieben. Diese thermodynamisch stabile Kristallmodifikation weist besondere Vorteile in
der Stabilität von Suspensionformulierungen auf.



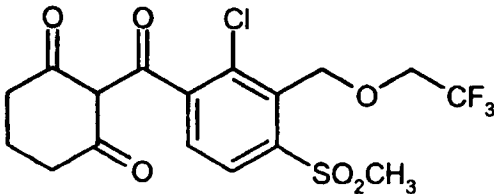
WO 2009/027004 A1

Beschreibung

- 5 Thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-({2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluorethoxy)methyl]phenyl}carbonyl)cyclohexan-1,3-dion

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel.

- Spezieller betrifft sie eine thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-({2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluorethoxy)methyl]phenyl}carbonyl)cyclohexan-1,3-dion der Formel



- (im Folgenden als Tembotrione bezeichnet), Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung als Herbizid.

Es ist bekannt, dass einige organische Verbindungen in nur einer Kristallstruktur, andere (sog. Polymorphe) in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten können,

- siehe dazu beispielsweise J. Bernstein, R.J. Davey, J.O. Henck, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 3440-3461. So sind aus EP 1 314 724 A1 zwei Kristallstrukturen des herbiziden Wirkstoffs Sulcotrione bekannt.

Das beispielsweise aus WO 00/21924 (dort Beispiel Nr. 3 in Tabelle 1) bekannte

- Tembotrione besitzt herbizide Eigenschaften und eignet sich für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, die zur Unkrautbekämpfung herangezogen werden. Jedoch hat sich gezeigt, dass das gemäß der Offenbarung von WO 00/21924 herstellbare Tembotrione sich nicht für die Herstellung von anwenderfreundlichen Darreichungsformen eignet. Anwenderfreundliche Darreichungsformen sind

beispielsweise Suspensionsformulierungen, in denen Tembotrione feinvermahlen in fester Form vorliegt. In der praktischen Ausprüfung hat sich gezeigt, dass das gemäß der Offenbarung von WO 00/21924 herstellbare Tembotrione in Suspensionsformulierungen zu Kristallwachstum und in Folge dessen zu

- 5 Ausklumpen und Ausfällungen führt, sodass die Suspensionsformulierung unbrauchbar wird. Das Kristallwachstum kann spontan auftreten oder über einen längeren Zeitraum erfolgen und kann nicht vorhergesagt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung einer Modifikation von

- 0 Tembotrione, die diese Nachteile überwindet und für die Herstellung einer über einen längeren Zeitraum lagerstabilen Suspensionsformulierung geeignet ist.

Es wurde eine thermodynamisch stabile in einem orthorhombischen System kristallisierende Modifikation von Tembotrione gefunden, die die oben genannten

- 5 Nachteile nicht aufweist und daher für die Herstellung von Suspensionsformulierungen wie Suspokonzentraten, Suspoemulsionen und Öldispersionen besonders geeignet ist.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher eine in einem orthorhombischen System

- 10 kristallisierende Modifikation von 2-({2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluorethoxy)methyl]phenyl}carbonyl)cyclohexan-1,3-dion (Tembotrione).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass Tembotrione außer der in einem orthorhombischen System kristallisierenden stabilen Modifikation auch

- 15 in mindestens zwei metastabilen Modifikationen auftritt.

Im Folgenden werden die Begriffe „stabile Modifikation I“, „stabile Kristallmodifikation I“, „thermodynamisch stabile Modifikation I“ und „thermodynamisch stabile Kristallmodifikation I“ als gleichbedeutend verstanden.

0

Die stabile Modifikation hat einen Schmelzpunkt von 124,0°C, ein charakteristisches Raman-Spektrum (Abb. 1) und ein charakteristisches Infrarot-Spektrum (Abb. 1a).

Sie wird nachfolgend als Kristallmodifikation I bezeichnet.

Die eine metastabile Modifikation hat einen Schmelzpunkt von 123,9°C, ein charakteristisches Raman-Spektrum (Abb. 2) und ein charakteristisches Infrarot-Spektrum (Abb. 2a). Sie wird nachfolgend als Kristallmodifikation II bezeichnet.

5

Die zweite metastabile Modifikation hat einen Schmelzpunkt von 121,6 °C, ein charakteristisches Raman-Spektrum (Abb. 3) und ein charakteristisches Infrarot-Spektrum (Abb. 3a). Sie wird nachfolgend als Kristallmodifikation III bezeichnet.

10 Die Einkristallstrukturanalyse der Kristallmodifikation I von Tembotrione zeigt für diese Kristallmodifikation charakteristische Bindungswinkel und Bindungslängen, die in Tabelle 3 angegeben sind.

Die Einkristallstrukturanalyse der Kristallmodifikation II von Tembotrione zeigt für
15 diese Kristallmodifikation charakteristische Bindungswinkel und Bindungslängen, die in Tabelle 4 angegeben sind.

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie der Kristallmodifikation I von Tembotrione zeigt für diese Kristallmodifikation charakteristische Peaks, die in Tabelle 5 angegeben
20 sind.

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie der Kristallmodifikation II von Tembotrione zeigt für diese Kristallmodifikation charakteristische Peaks, die in Tabelle 6 angegeben
sind.

25

Weitere kristallographische Daten der Kristallmodifikationen I und II von Tembotrione sind in Tabelle 7 angegeben.

Beschreibung der Abbildungen

30 Abbildung 1 zeigt das Raman-Spektrum der Kristallmodifikation I von Tembotrione. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Abbildung 1a zeigt das Infrarot-Spektrum der Kristallmodifikation I von Tembotrione. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5

Abbildung 2 zeigt das Raman-Spektrum der Kristallmodifikation II von Tembotrione. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

0 Abbildung 2a zeigt das Infrarot-Spektrum der Kristallmodifikation II von Tembotrione. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5 Abbildung 3 zeigt das Raman-Spektrum der Kristallmodifikation III von Tembotrione. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

10 Abbildung 3a zeigt das Infrarot-Spektrum der Kristallmodifikation III von Tembotrione. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Bandenmaxima der Raman-Spektren in [cm⁻¹]

Kristallmodifikation I		Kristallmodifikation II		Kristallmodifikation III	
91	921	94	976	85	867
130	952	146	992	92	891
171	968	181	1015	95	899
192	1002	203	1055	108	927
213	1053	215	1072	124	957
265	1075	253	1123	145	977
279	1116	292	1144	215	1004
291	1141	313	1171	269	1008
311	1166	334	1196	299	1037
363	1176	360	1239	315	1050

Kristallmodifikation I		Kristallmodifikation II		Kristallmodifikation III	
402	1197	378	1255	361	1081
431	1272	393	1281	371	1112
445	1289	416	1315	392	1129
460	1300	441	1335	434	1144
490	1325	481	1356	440	1154
507	1337	508	1420	449	1188
517	1358	535	1435	456	1226
540	1377	550	1466	474	1238
550	1418	571	1487	480	1254
599	1461	594	1538	493	1279
613	1557	626	1554	506	1286
655	1587	649	1584	513	1326
675	1665	672	1610	522	1353
687	1679	746	1662	539	1410
738	2888	782	1681	550	1445
775	2925	791	2895	557	1453
813	2971	807	2908	575	1469
836	2978	830	2928	579	1487
853	3010	845	2971	591	1553
883	3075	855	3011	604	1583
		885	3062	625	1610
		919	3096	653	1637
		927		670	1663
				684	1684
				694	1711
				707	2838
				722	2892
				750	2937
				768	2973
				805	3020
				832	3073
				850	3099

25

Tabelle 2: Bandenmaxima der Infrarot-Spektren in [cm⁻¹]

Kristallmodifikation I		Kristallmodifikation II		Kristallmodifikation III	
593	1164	555	1033	555	1154
612	1196	571	1082	585	1190
654	1253	592	1116	604	1211
686	1282	625	1142	611	1226
765	1298	645	1194	666	1238
777	1336	680	1275	678	1273
786	1356	743	1299	766	1293
813	1386	766	1333	778	1309
836	1409	777	1353	791	1325
853	1417	789	1375	804	1350
883	1461	804	1400	831	1414
921	1553	816	1413	851	1467
951	1675	828	1464	867	1553
966	2897	838	1538	927	1584
994	2926	853	1580	955	1611
1010	2959	883	1591	971	1641
1085	3010	918	1660	988	1662
1112	3075	927	1695	1016	1696
1138		956	2929	1034	2901
		973	2968	1052	2938
		991	3023	1081	2972
		1001	3098	1119	3023
		1012		1144	3099

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Kristallmodifikation I

Bindung	Å (°)	Bindung	Å (°)
Cl(1)-C(3)	1.732(2)	O(6)-C(17)	1.305(3)
S(1)-O(2)	1.4377(17)	C(9)-C(10)	1.486(3)
S(1)-O(1)	1.439(2)	C(11)-C(12)	1.441(3)
S(1)-C(7)	1.755(3)	C(12)-C(17)	1.395(3)
S(1)-C(1)	1.784(2)	C(12)-C(13)	1.472(3)
C(1)-C(6)	1.391(3)	C(13)-C(14)	1.516(3)
C(1)-C(2)	1.405(3)	C(14)-C(15)	1.505(4)
F(1)-C(10)	1.328(3)	C(15)-C(16)	1.515(4)

Bindung	Å (°)	Bindung	Å (°)
C(2)-C(3)	1.400(3)	C(16)-C(17)	1.491(3)
C(2)-C(8)	1.511(3)	O(3)-C(9)-C(10)	107.7(2)
F(2)-C(10)	1.316(3)	F(2)-C(10)-F(1)	105.9(3)
C(3)-C(4)	1.390(3)	F(2)-C(10)-F(3)	106.8(2)
O(3)-C(9)	1.407(4)	F(1)-C(10)-F(3)	106.6(2)
O(3)-C(8)	1.427(3)	F(2)-C(10)-C(9)	114.6(2)
F(3)-C(10)	1.331(4)	F(1)-C(10)-C(9)	111.3(2)
O(4)-C(11)	1.245(3)	F(3)-C(10)-C(9)	111.2(3)
C(4)-C(5)	1.387(3)	O(4)-C(11)-C(12)	121.6(2)
C(4)-C(11)	1.502(3)	O(4)-C(11)-C(4)	115.24(19)
O(5)-C(13)	1.219(3)	C(12)-C(11)-C(4)	123.02(19)
C(5)-C(6)	1.387(3)	C(17)-C(12)-C(11)	117.8(2)
O(2)-S(1)-O(1)	117.41(13)	C(17)-C(12)-C(13)	119.7(2)
O(2)-S(1)-C(7)	109.36(14)	C(11)-C(12)-C(13)	122.49(19)
O(1)-S(1)-C(7)	108.37(12)	O(5)-C(13)-C(12)	122.2(2)
O(2)-S(1)-C(1)	109.85(10)	O(5)-C(13)-C(14)	120.4(2)
O(1)-S(1)-C(1)	107.25(11)	C(12)-C(13)-C(14)	117.2(2)
C(7)-S(1)-C(1)	103.72(12)	C(15)-C(14)-C(13)	114.9(2)
C(6)-C(1)-C(2)	121.89(19)	C(14)-C(15)-C(16)	110.0(2)
C(6)-C(1)-S(1)	114.88(16)	C(17)-C(16)-C(15)	111.2(2)
C(2)-C(1)-S(1)	123.15(16)	O(6)-C(17)-C(12)	122.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	116.25(19)	O(6)-C(17)-C(16)	115.4(2)
C(3)-C(2)-C(8)	118.4(2)	C(12)-C(17)-C(16)	122.6(2)
C(1)-C(2)-C(8)	125.3(2)		
C(4)-C(3)-C(2)	122.7(2)		
C(4)-C(3)-Cl(1)	116.81(16)		
C(2)-C(3)-Cl(1)	120.43(17)		
C(9)-O(3)-C(8)	112.98(19)		
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(2)		
C(5)-C(4)-C(11)	119.83(19)		
C(3)-C(4)-C(11)	120.7(2)		
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(2)		
C(5)-C(6)-C(1)	119.8(2)		
O(3)-C(8)-C(2)	111.96(18)		

37

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel der Kristallmodifikation II

Bindung	Å (°)	Bindung	Å (°)
Cl(1)-C(3)	1.7352(16)	C(9B)-C(10B)	1.505(5)
S(1)-O(1)	1.4294(14)	C(10B)-F(3B)	1.323(5)
S(1)-O(2)	1.4297(16)	C(10B)-F(1B)	1.328(5)
S(1)-C(7)	1.743(3)	C(10B)-F(2B)	1.361(11)
S(1)-C(1)	1.7843(16)	C(11)-C(12)	1.444(2)
C(1)-C(6)	1.381(2)	C(12)-C(13)	1.390(2)
C(1)-C(2)	1.407(2)	C(12)-C(17)	1.469(2)
C(2)-C(3)	1.391(2)	C(13)-C(14)	1.480(2)
C(2)-C(8)	1.506(2)	C(14)-C(15)	1.510(3)
C(3)-C(4)	1.392(2)	C(15)-C(16)	1.506(3)
O(4)-C(11)	1.243(2)	C(16)-C(17)	1.512(2)
C(4)-C(5)	1.384(2)	F(2A)-C(10A)-F(1A)	106.2(6)
C(4)-C(11)	1.505(2)	F(3A)-C(10A)-C(9A)	114.0(9)
O(5)-C(13)	1.312(2)	F(2A)-C(10A)-C(9A)	112.2(5)
C(5)-C(6)	1.380(2)	F(1A)-C(10A)-C(9A)	113.8(5)
O(6)-C(17)	1.220(2)	C(9B)-O(3B)-C(8)	113.6(2)
C(8)-O(3A)	1.381(4)	O(3B)-C(9B)-C(10B)	112.3(3)
C(8)-O(3B)	1.495(3)	F(3B)-C(10B)-F(1B)	106.5(4)
O(3A)-C(9A)	1.396(5)	F(3B)-C(10B)-F(2B)	102.9(6)
C(9A)-C(10A)	1.491(8)	F(1B)-C(10B)-F(2B)	109.5(7)
C(10A)-F(3A)	1.267(16)	F(3B)-C(10B)-C(9B)	112.5(3)
C(10A)-F(2A)	1.330(8)	F(1B)-C(10B)-C(9B)	112.3(3)
C(10A)-F(1A)	1.340(7)	F(2B)-C(10B)-C(9B)	112.7(5)
O(3B)-C(9B)	1.406(4)	O(4)-C(11)-C(12)	122.17(15)
O(1)-S(1)-O(2)	117.29(10)	O(4)-C(11)-C(4)	116.88(14)
O(1)-S(1)-C(7)	109.74(15)	C(12)-C(11)-C(4)	120.93(14)
O(2)-S(1)-C(7)	107.43(18)	C(13)-C(12)-C(11)	118.64(14)
O(1)-S(1)-C(1)	111.12(8)	C(13)-C(12)-C(17)	119.17(14)
O(2)-S(1)-C(1)	107.13(8)	C(11)-C(12)-C(17)	122.10(14)
C(7)-S(1)-C(1)	103.11(11)	O(5)-C(13)-C(12)	122.28(15)
C(6)-C(1)-C(2)	121.53(15)	O(5)-C(13)-C(14)	114.49(15)
C(6)-C(1)-S(1)	115.28(13)	C(12)-C(13)-C(14)	123.23(15)
C(2)-C(1)-S(1)	123.08(12)	C(13)-C(14)-C(15)	111.94(15)
C(3)-C(2)-C(1)	116.11(14)	C(16)-C(15)-C(14)	110.06(16)

Bindung	Å (°)	Bindung	Å (°)
C(3)-C(2)-C(8)	120.47(14)	C(15)-C(16)-C(17)	113.94(15)
C(1)-C(2)-C(8)	123.42(14)	O(6)-C(17)-C(12)	122.32(14)
C(2)-C(3)-C(4)	122.82(15)	O(6)-C(17)-C(16)	119.85(15)
C(2)-C(3)-Cl(1)	120.15(12)	C(12)-C(17)-C(16)	117.72(14)
C(4)-C(3)-Cl(1)	117.03(12)		
C(5)-C(4)-C(3)	119.20(15)		
C(5)-C(4)-C(11)	119.03(14)		
C(3)-C(4)-C(11)	121.76(14)		
C(6)-C(5)-C(4)	119.46(15)		
C(5)-C(6)-C(1)	120.70(16)		
O(3A)-C(8)-O(3B)	30.21(15)		
O(3A)-C(8)-C(2)	110.68(18)		
O(3B)-C(8)-C(2)	104.49(15)		
C(8)-O(3A)-C(9A)	116.4(3)		
O(3A)-C(9A)-C(10A)	112.2(4)		
F(3A)-C(10A)-F(2A)	110.4(11)		
F(3A)-C(10A)-F(1A)	99.2(10)		

Tabelle 5: Röntgen-Pulver-Diffraktometrie Muster der Kristallmodifikation I von Tembotrione [2θ]

7.3765	20.8117	26.6207	32.4069
8.0674	21.1093	27.2879	32.8121
10.7988	21.5838	27.4979	33.1960
13.5030	21.6983	27.9884	33.5965
14.7553	23.5072	28.2728	34.4007
16.4462	23.9969	28.5989	35.1147
16.6192	24.3808	29.0017	35.7136
17.0512	24.8173	30.0318	35.9960
17.1467	25.0316	30.2456	36.4372
17.6444	25.2513	30.6058	36.7974
17.7792	25.5214	30.7628	
19.3008	25.7119	31.2971	
20.4034	25.9248	31.6675	

Tabelle 6: Röntgen-Pulver-Diffraktometrie Muster der Kristallmodifikation II von Tembotrione [2θ]

7.3765	20.8117	26.6207	32.4069
8.0674	21.1093	27.2879	32.8121
10.7988	21.5838	27.4979	33.1960
13.5030	21.6983	27.9884	33.5965
14.7553	23.5072	28.2728	34.4007
16.4462	23.9969	28.5989	35.1147
16.6192	24.3808	29.0017	35.7136
17.0512	24.8173	30.0318	35.9960
17.1467	25.0316	30.2456	36.4372
17.6444	25.2513	30.6058	36.7974
17.7792	25.5214	30.7628	
19.3008	25.7119	31.2971	
20.4034	25.9248	31.6675	

5

Tabelle 7: Kristallographische Daten

	Kristallmodifikation I	Kristallmodifikation II
Symmetriotyp	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2(1)/n$
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 31,1647(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,3522(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 5,5449(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 15,8491(5) (18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7,1164(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95,721^\circ$ $c = 16,1656(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$1788,91(18) \text{ \AA}^3$	$1814,21(10) \text{ \AA}^3$
Koordinationszahl	4	4
Dichte (rechnerisch)	$1,637 \text{ Mg/m}^3$	$1,614 \text{ Mg/m}^3$

Beschreibung der Erfindung

Die Schmelzpunkte wurden mittels DSC (Pyris 1 der Fa. Perkin Elmer, Heizrate 10 K
5 min⁻¹) ermittelt. Zur Bestimmung der Raman-Spektren wurden mittels eines RFS
100/S FT-Raman der Fa. Bruker von jeder Partie mindestens zwei Spektren mit
jeweils 128 Scans aufgenommen. Die Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-
Spektrometer (Fa. Bruker Tensor 37) mit jeweils 64 Scans aufgenommen.
Die Feststoffdichte wurde nach der Dichtebestimmungsmethode SOP 5024 mit dem
10 Ultrapyknometer 1000 T der Fa. Quanta-Chrome bestimmt bzw. aus der
Einkristallröntgenstrukturanalyse (EKS) ermittelt. Die
Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde durch Verwendung einer Drehanode M18X-
HF mit MoK α -Strahlung von MACScience Co und einen SMART-CCD-1000-
Detektor von Bruker-AXS bestimmt. Die Daten wurden mit den Programmen SAINT-
15 NT V 5.0 (Datenreduktion, Bruker-AXS) und SADABS (Absorptionskorrektur, Bruker-
AXS) bearbeitet. Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit SHELXTL NT-
Version V5.1 durchgeführt.

Herstellung

20 Tembotrione an sich kann beispielsweise nach einem der in WO 00/21924
genannten Verfahren hergestellt werden. In Abhängigkeit von der Art des im letzten
Reinigungsschritt verwendeten Lösungsmittels und der Temperaturführung
kristallisiert Tembotrione üblicherweise als Gemisch oder in Form einer reinen der
25 hier beschriebenen metastabilen Kristallmodifikationen II und III aus.

Die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation I von Tembotrione kann in
allgemeiner Weise so hergestellt werden, dass man die nach WO 00/21924
erhältliche Kristallmodifikation II und III von Tembotrione beziehungsweise Gemische
30 davon in einem geeigneten Lösungsmitteln suspendiert und/oder löst und bis zur
quantitativen Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation I bei
Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation I von Tembotrione, wobei man die Kristallmodifikationen II und III von Tembotrione beziehungsweise Gemische davon
5 in Lösungsmitteln suspendiert und/oder löst und bis zur quantitativen Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation I bei Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.

Geeignete Lösungsmittel, die in diesem Verfahren verwendet werden können, sind
10 z.B. niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Ketone wie Aceton, 2-Butanon, die auch in Mischung mit Wasser verwendet werden können. Als niedere Alkohole bzw. Ketone werden hier solche Verbindungen bezeichnet, die eins bis zehn Kohlenstoffatome aufweisen, bevorzugt eins bis fünf Kohlenstoffatome. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

15 Die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation I erfolgt bei Temperaturen kleiner 100°C, bevorzugt bei Temperaturen von 0°C bis 80°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 60°C bis 80°C, ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50°C bis 80°C. Die Dauer der Umwandlung hängt
20 ab von der Temperatur und der Art des Lösungsmittels. Weiterhin hängt die Dauer der Umwandlung davon ab, ob Impfkristalle der Kristallmodifikation I verwendet werden. Im Allgemeinen kann die Umwandlung zur Kristallmodifikation I bei vollständiger Auflösung der Kristalle der Kristallmodifikationen II und III beziehungsweise Gemischen davon bei erhöhter Temperatur durch
25 Kühlungskristallisation zur Raumtemperatur ohne die Verwendung von Impfkristallen direkt erzielt werden. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt vorzugsweise mit einer Kühlrate von kleiner 25°C, besonders bevorzugt mit einer Kühlrate von kleiner 20°C. Die Umwandlung einer Suspension von Kristallmodifikationen II und III beziehungsweise Gemischen davon kann in der Regel ohne die Verwendung von
0 Impfkristallen in einem Zeitraum von 14 Tagen herbeigeführt werden. Werden bei der Umwandlung einer Suspension Impfkristalle der Kristallmodifikation I verwendet, ist im Allgemeinen eine Behandlungsdauer von 24 bis 48 Stunden ausreichend, um

eine quantitative Umwandlung der Kristalle in die Kristallmodifikation I zu erreichen.

Die erhaltenen Kristalle der Kristallmodifikation I werden schließlich abgetrennt und zur Entfernung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur
5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die stabile Kristallmodifikation I kann auch durch Mahlen unter hohem Druck aus den Kristallmodifikationen II und III beziehungsweise Gemischen davon erhalten werden. Geeigneter Druck ist ein Druck von mindestens 5 bar.

10

Die Kristallmodifikation I eignet sich aufgrund ihrer Stabilität hervorragend für die Zubereitung von Formulierungen, insbesondere Suspensionsformulierungen von Pflanzenschutzmitteln. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Pflanzenschutzmittel, welche die Kristallmodifikation I von Tembotrione alleine oder
15 in Mischung mit Hilfs- und Trägerstoffen, sowie in Mischung mit anderen Wirkstoffen enthalten. Die Erfindung schließt auch Mischungen der Kristallmodifikation I von Tembotrione mit den Kristallmodifikationen II und III von Tembotrione ein, z.B. solche, die an irgendeiner Stelle des erfindungsgemäßen Umwandlungsverfahrens der Kristallmodifikationen II und III beziehungsweise Gemischen davon in die
20 Kristallmodifikation I auftreten. Bevorzugt wird eine Wirkstoffqualität mit mehr als 20 Gew.-% der Kristallmodifikation I von Tembotrione, besonders bevorzugt mit mehr als 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mit mehr als 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit mehr als 98 Gew.-%.

25 Gegebenenfalls wird Tembotrione in der Kristallmodifikation I mit einem oder mehreren anderen Herbiziden gemischt. Auch solche Mischungen profitieren von den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kristallmodifikation I.

Aufgrund ihrer Stabilität eignet sich die Kristallmodifikation I von Tembotrione ganz
30 allgemein als Ausgangsmaterial für die Herstellung jedweder Tembotrione enthaltender Pflanzenschutzformulierungen, auch wenn das Tembotrione nach der Formulierung nicht mehr in dieser Form, sondern etwa in gelöster Form vorliegt.

- Gegenstand der Erfindung sind daher auch Verfahren zur Herstellung von Tembotrione enthaltenden Pflanzenschutzformulierungen, welche die Kristallmodifikation I von Tembotrione verwenden sowie Tembotrione enthaltende Pflanzenschutzformulierungen, die aus der Kristallmodifikation I von Tembotrione erhalten wurden. Durch den Einsatz der Kristallmodifikation I wird die Sicherheit für Zubereitungen von Tembotrione erhöht und somit das Risiko falscher Dosierungen verringert.
- 10 Die Kristallmodifikation I von Tembotrione kann in bekannter Weise in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Suspensionskonzentrate, kolloidale Konzentrate, dispergierbare Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (Emulsionskonzentrate), Emulsionsbeizen, Suspensionsbeizen, Granulate, Mikrogranulate, Suspoemulsionen, Öldispersionen, wasserlösliche Granulate, wasserlösliche Konzentrate und wasserdispergierbare Granulate, unter Verwendung geeigneter Hilfs- und Trägerstoffe oder Lösemittel. Hierbei soll die wirksame Verbindung in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 90 Gew.-% der Gesamtmischung vorhanden sein, d.h. in Mengen, die ausreichend sind, um den notwendigen Dosierungsspiegel zu erreichen. Die Formulierungen werden
- 15 beispielsweise hergestellt durch Verstrecken der Kristallmodifikation I von Tembotrione mit Lösemitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgier- und/oder Dispergiermitteln, und/oder anderen Hilfsstoffen, wie z.B. Penetrationshilfsmitteln.
- 20 Die Anwendung erfolgt in der üblichen Weise, indem die unerwünschten Pflanzen und/oder ihr Lebensraum mit dem Wirkstoff bzw. dessen Formulierung in Kontakt gebracht werden.
- 25 Tembotrione in der Kristallmodifikation I zeigt eine hervorragende herbizide Wirkung gegenüber Vertretern der Gruppe sowohl der monokotylen als auch der dikotylen Pflanzen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Kristallmodifikation I von Tembotrione zur Herstellung eines Pflanzenschutzmittels
- 30

zur Behandlung des Unkrautbefalls.

- Dikotyle Pflanzen der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea,
- 5 Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea,
- 0 Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

- Monokotyle Pflanzen der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa,
- 5 Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

- Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation I von Tembotrione ist aufgrund ihrer
- 10 hohen Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von beispielsweise Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Baumwolle und Soja, insbesondere in Reis, Mais und Zuckerrohr, geeignet.

- 15 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch
- 20 biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren

Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu

5 den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit der

0 erfindungsgemäßen Kristallmodifikation I von Tembotrione erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen oder Aufstreichen.

5 Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation I von Tembotrione kann, wie bereits oben ausgeführt, in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

0 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder

5 schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-

0 naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche

Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

- 5 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine
- 10 wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fett-
- 15 alkohol-Ether, z.B. Alkylaryl polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche
- 20 und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 25 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent des Wirkstoffs in der erfindungsgemäßen Kristallmodifikationen I, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation I von Tembotrione kann als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern“) zur

- 5 Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.
- 0 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl),
- 5 Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn,
- 5 Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet,
- 0 Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpysulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxy-

- propyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr,
- 5 Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfuron (-methyl, -sodium), Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin,
- 0 Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor,
- 5 Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrasulfotole, Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyriithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine,
- 0 Simetryn, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.
- 5
- Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, Cyprosulfamide, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fenclorim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden,

Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation I von Tembotrione kann als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation I von Tembotrione kann sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie kann auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 1 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 500 g pro ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit bestimmten Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken erhalten worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische")

- 5 Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel - auch in Kombination mit anderen agrochemischen Wirkstoffen - , besseres Pflanzenwachstum der Kulturpflanzen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, 0 erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

5

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits")

-) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie insbesondere Mais sowie Obst- pflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt,

- wobei insbesondere Mais, aber auch Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische
- 5 Material aus *Bacillus thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte
- 0 Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils
- 5 die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien v.a. Maissorten, jedoch ebenso Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais),
- 0 Bollgard® (Baumwolle), Nucotr® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien v.a. Maissorten, jedoch ebenso Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI®
- 5 (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit
-) diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Ausführungsbeispiele

Herstellung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation I

- 2 g Tembotrione wurden in der Siedehitze (56°C) vollständig in Aceton gelöst und
5 dann langsam, d.h. mit einer Kühlrate kleiner 20°C/h bis auf Raumtemperatur
abgekühlt. Das Kristallisat wird abfiltriert und bei Temperaturen < 60°C getrocknet.

Herstellung der metastabilen Kristallmodifikation II

- 2 g Tembotrione wurden in der Siedehitze (78°C) vollständig in Ethanol gelöst. Die
0 klare Lösung wurde dann langsam, d.h. mit einer Kühlrate kleiner 20°C/h bis auf 7°C
abgekühlt. Das Kristallisat wird abfiltriert und bei Temperaturen < 60°C getrocknet.

Herstellung der metastabilen Kristallmodifikation III

- 2 g Tembotrione wurden in der Siedehitze (111°C) vollständig in Toluol gelöst. Die
5 klare Lösung wurde dann langsam, d.h. mit einer Kühlrate kleiner 20°C/h bis auf 7°C
abgekühlt. Das Kristallisat wird abfiltriert und bei Temperaturen < 60°C getrocknet.

Stabilitätsversuche

- Eine Öldispersion von Tembotrione der Kristallmodifikation I zeigt im Vergleich zu
0 einer Öldispersion von Tembotrione der Kristallmodifikation II, III oder einem
Gemisch davon, auch nach mehreren Wochen Lagerung keine Anzeichen von
Ausklumpen und Ausfällungen.

Patentansprüche

- 5
1. Kristallmodifikation von 2-({2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluor-ethoxy)methyl]phenyl}carbonyl)cyclohexan-1,3-dion (Tembotrione) in einem orthorhombischen System.
2. Kristallmodifikation nach Anspruch 1, wobei das orthorhombische System die Raumgruppe $Pna2_1$ aufweist.
-)
3. Kristallmodifikation nach Anspruch 1, worin die Kristallmodifikation ein Infrarot-Spektrum aufweist mit Bandenmaxima angegeben in cm^{-1} :

593	883	1196	1553
612	921	1253	1675
654	951	1282	2897
686	966	1298	2926
765	994	1336	2959
777	1010	1356	3010
786	1085	1386	3075
813	1112	1409	
836	1138	1417	
853	1164	1461	

- 5
4. Kristallmodifikation nach Anspruch 1, worin die Kristallmodifikation ein Raman-Spektrum aufweist mit Bandenmaxima angegeben in cm^{-1} :

91	507	921	1337
130	517	952	1358
171	540	968	1377
192	550	1002	1418
213	599	1053	1461
265	613	1075	1557
279	655	1116	1587
291	675	1141	1665

SA

311	687	1166	1679
363	738	1176	2888
402	775	1197	2925
431	813	1272	2971
445	836	1289	2978
460	853	1300	3010
490	883	1325	3075

5. Kristallmodifikation nach Anspruch 1 mit einem Röntgen-Pulver-Diffraktometrie Muster, das folgende Peaks aufweist angegeben in Grad 2 θ :

7.3765	20.8117	26.6207	32.4069
8.0674	21.1093	27.2879	32.8121
10.7988	21.5838	27.4979	33.1960
13.5030	21.6983	27.9884	33.5965
14.7553	23.5072	28.2728	34.4007
16.4462	23.9969	28.5989	35.1147
16.6192	24.3808	29.0017	35.7136
17.0512	24.8173	30.0318	35.9960
17.1467	25.0316	30.2456	36.4372
17.6444	25.2513	30.6058	36.7974
17.7792	25.5214	30.7628	
19.3008	25.7119	31.2971	
20.4034	25.9248	31.6675	

5

6. Kristallmodifikation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elementarzelle folgende Dimensionen aufweist:

$a = 31,1647(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 10,3522(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
 $c = 5,5449(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

)

7. Kristallmodifikation nach Anspruch 1 mit einem Schmelzpunkt von 124,0°C.

8. Verfahren zur Herstellung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 5 a) eine metastabile Kristallmodifikation oder ein Gemisch der metastabilen Kristallmodifikationen von Tembotrione in Lösungsmitteln suspendiert und/oder löst und
- b) bis zur quantitativen Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation bei Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als

0 Lösungsmittel Alkohole oder Ketone verwendet werden.

10. Verfahren zur Herstellung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine metastabile

5 Kristallmodifikation oder ein Gemisch der metastabilen Kristallmodifikationen von Tembotrione unter hohem Druck, mindestens 5 bar, mahlt.

11. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an thermodynamisch stabiler Kristallmodifikation von Tembotrione gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und gängigen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Hilfsstoffen.

0

12. Herbizides Mittel, umfassend die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von Tembotrione gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und eine metastabile Kristallmodifikation oder ein Gemisch der metastabilen Kristallmodifikationen von Tembotrione, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mehr als 80 Gew.-% der

5 stabilen Kristallmodifikation enthält.

13. Verwendung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation von Tembotrione gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels gemäß Anspruch 11 oder 12 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

)

14. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von

S8

2 / 6

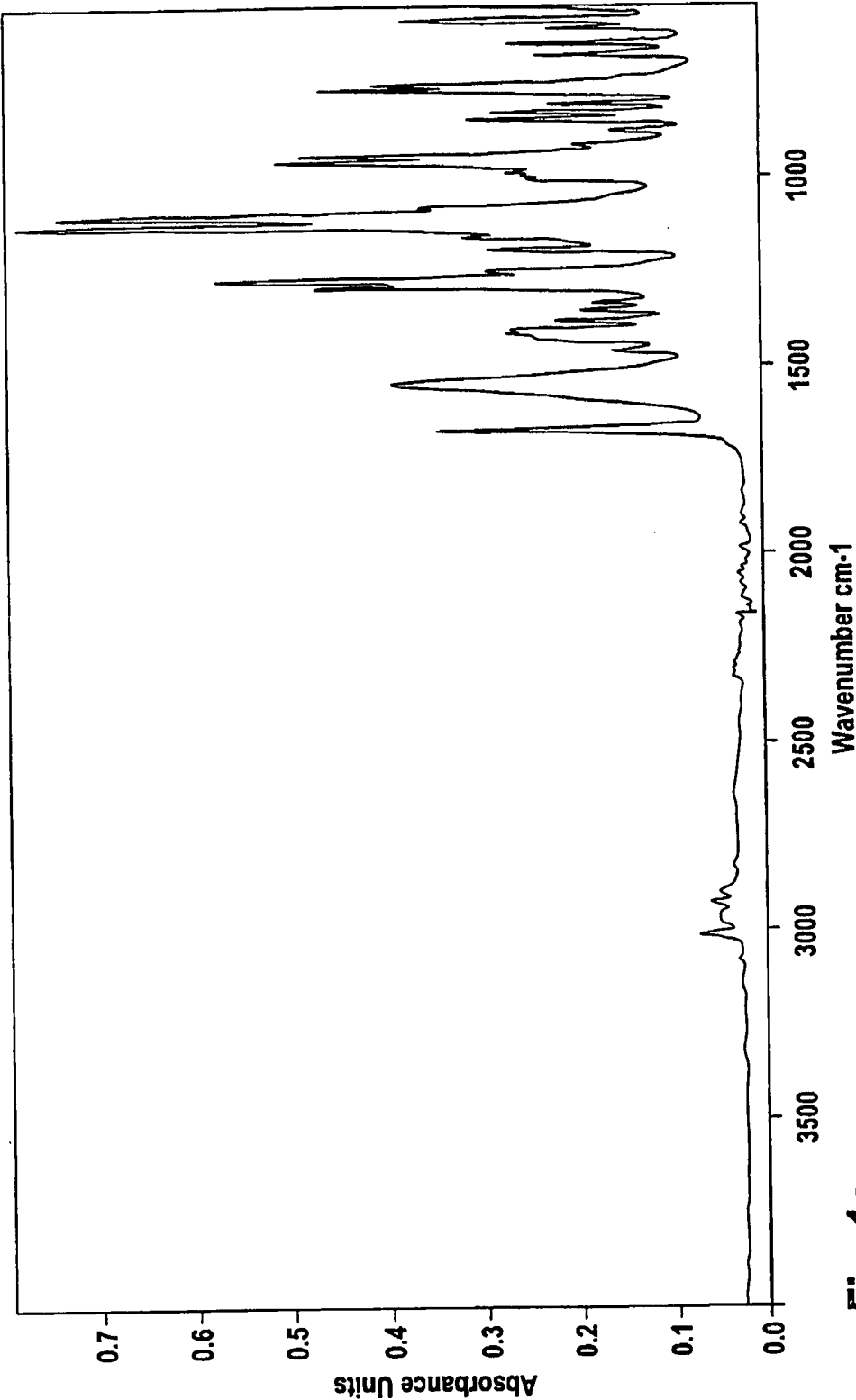


Fig. 1a

S9

3 / 6

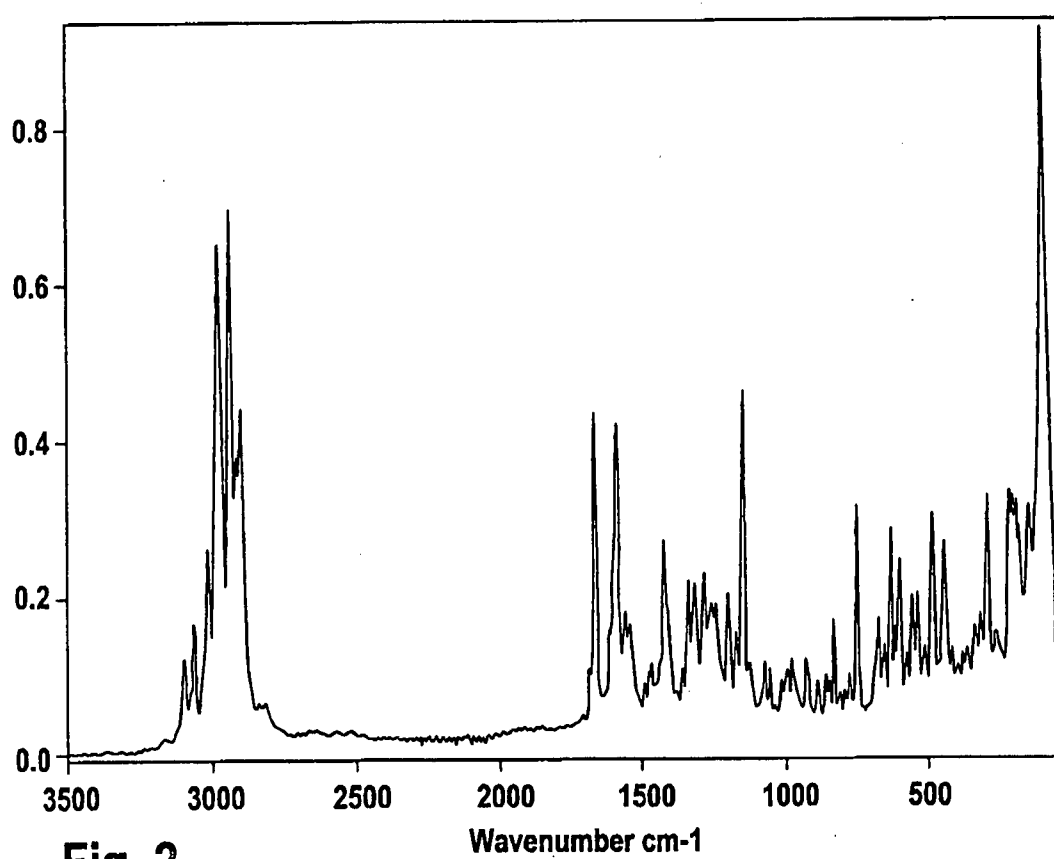


Fig. 2

60

4 / 6

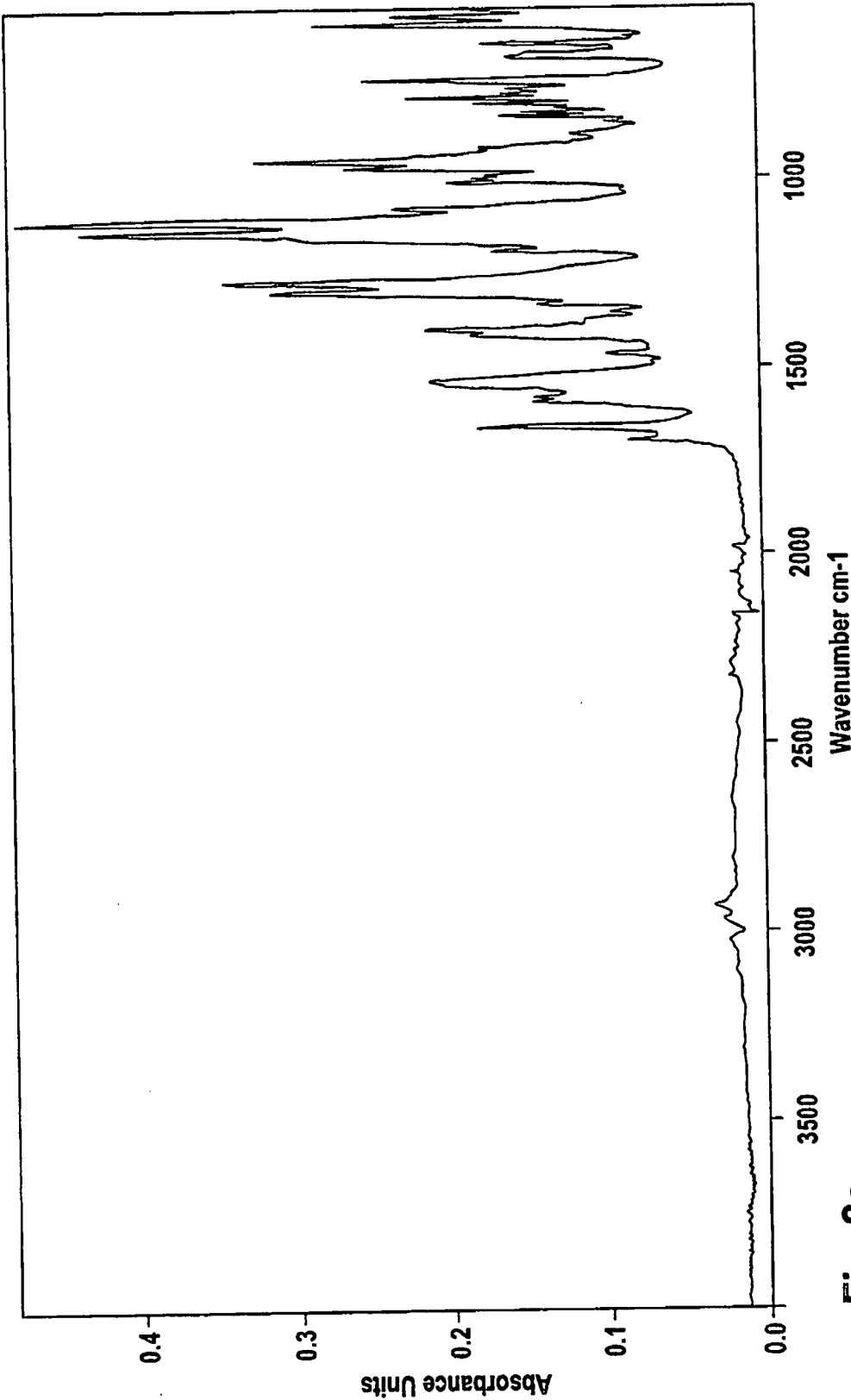


Fig. 2a

6 / 6

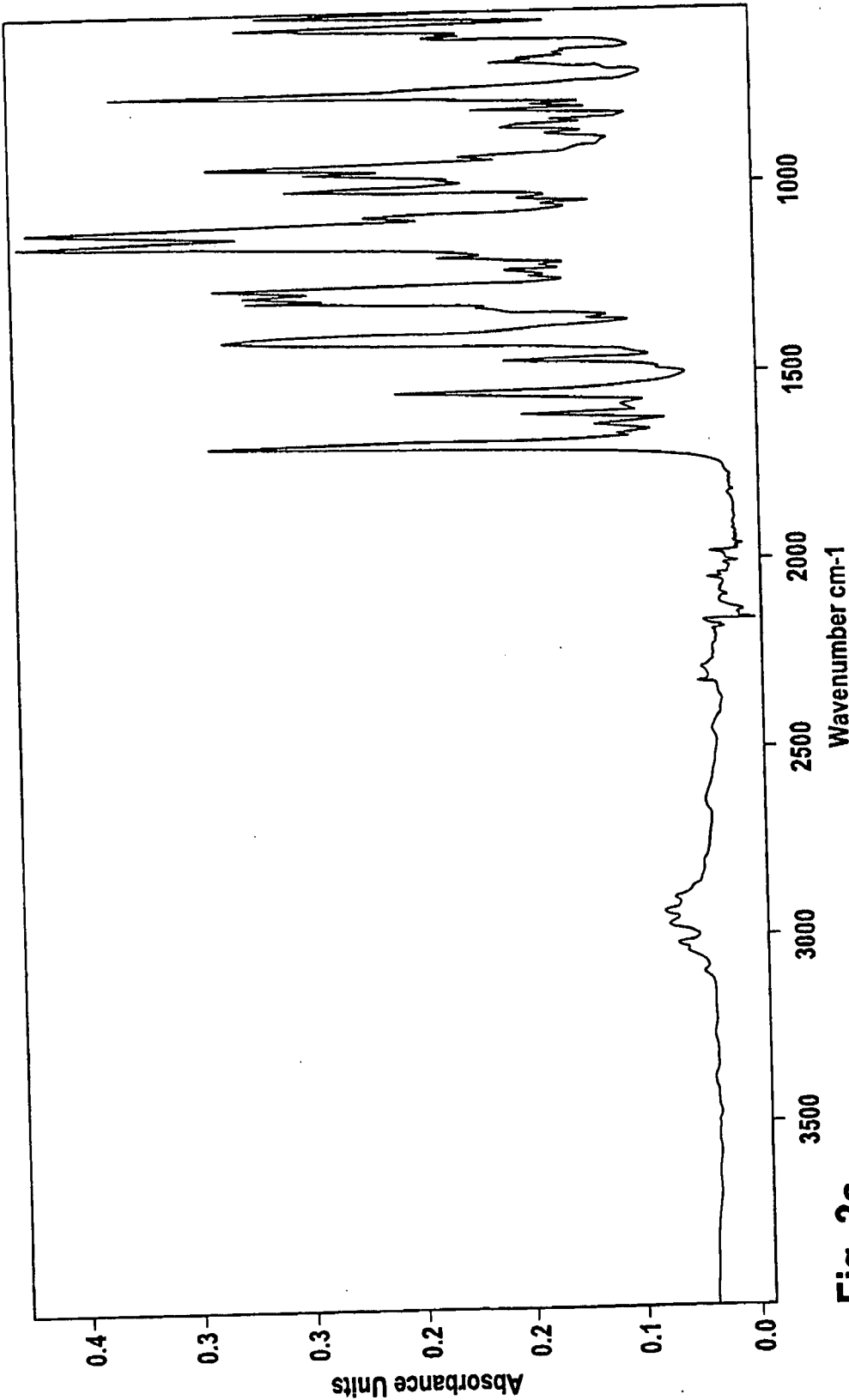


Fig. 3a

(12) Solicitud Internacional publicada según el Tratado de Cooperación Internacional en Materia de Patentes (PCT)

(19) Organización Mundial para la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional:
5 Marzo 2009 (05.03.2009)

(10) Número de publicación Internacional:
WO 2009/027004 A1

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷ C07C 317/24 (2006.01) A01N 41/10 (2006.01) (21) Expediente Internacional: PCT/EP2008/006386 (22) Fecha de solicitud internacional: 2 Agosto 2008 (02.08.2008) (25) Idioma de solicitud: alemán (26) Idioma de publicación: alemán (50) Datos de prioridad: 07016606.1 24 Agosto 2007 (24.08.2007) EP (71) Solicitante (para todos los estados designados excepto UE): BAUER GROFSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE) (72) Inventor; y (75) Inventor/Solicitante (sólo para UE) OLENIK, Britta [ES/DE]; Birkenstrasse 30, 46242 Bottrop (DE). VAN ALMSICK, Andreas [DE/DE]; Am Ersul 4b, 61184 Karben (DE). HINZ, Martin-Holger [DE/DE]; Mörickeweg 15, 42499 Hückeswagen (DE). PATEL, Smita [GB/DE]; Masurenweg 1A, 65617 Eppstein-Erenthal (DE). SIXL, Frank [DE/DE]; Ellenstrasse 4, 36529 Rechsupweg (DE). THIELKING, Gerhard [DE/DE]; Kastanienallee 13, 51399 Burscheid (DE). DWORACEK, Sylvia [DE/DE]; Obere Dammstrasse 40, 42683 Solingen (DE).	(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, EB, EG, BH, EF, EW, ET, EZ, CA, CH, CN, CO, CF, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SH, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW. (84) Estados designados (regional): patentes ARIPO (EW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patentes euroasiáticas (AM, AZ, BY, EG, FZ, MD, RU, TJ, TM), patentes europeas (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FP, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TP), patentes OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publicado: - con informe internacional de Búsqueda.
--	--

(54) Título: Modificación cristalina estable termodinámicamente de 2-((2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-((2,2,2-trifluoroetoxi)metil]fenil]carbonil)ciclohexano-1,3-diona

(57) Resumen: Nueva modificación cristalina estable termodinámicamente de 2-((2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-((2,2,2-trifluoroetoxi)metil]fenil]carbonil)ciclohexano-1,3-diona . Se describe una modificación cristalina estable termodinámicamente de la sustancia activa herbicida 2-((2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-((2,2,2-trifluoroetoxi)metil]fenil]carbonil) ciclohexano-1,3-diona (tembotriona). Esta modificación cristalina estable termodinámicamente.

Memoria descriptiva

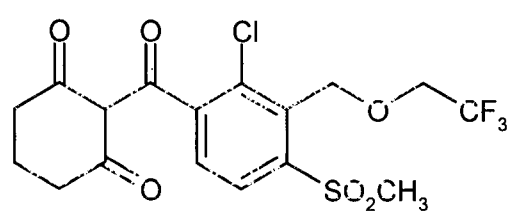
Modificación cristalina estable termodinámicamente de 2-({2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil]fenil}carbonil)ciclohexano-1,3-diona

5

El invento se refiere al sector técnico de los agentes fitoprotectores.

Más especialmente, se refiere a una modificación cristalina estable termodinámicamente de 2-({2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil]fenil}-carbonil)ciclohexano-1,3-diona de la fórmula

10



(en lo sucesivo designada como tembotriona), a un procedimiento para su preparación y a su utilización como herbicida.

15

Es conocido que algunos compuestos orgánicos pueden aparecer en solamente una estructura cristalina, y que otros (los denominados polimorfos) pueden aparecer en diferentes estructuras cristalinas, véase acerca de esto por ejemplo la cita de J. Bernstein, R.J. Davey, J.O. Henck, Angew. Chem. Int. Ed. [Química aplicada, edición internacional], 1999, 38, 3440-3461. Así, a partir del documento de solicitud de patente europea EP 1.314.724 A1 se conocen dos estructuras cristalinas de la sustancia activa herbicida sulcotriona.

20

La tembotriona, conocida por ejemplo a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 00/21924 (allí Ejemplo N° 3 en la Tabla 1), posee propiedades herbicidas y es apropiada para la preparación de agentes fitoprotectores, que se usan para la represión de malezas. Sin embargo, se ha mostrado que la tembotriona, que se puede preparar según la divulgación de ese documento WO 00/21924, no es apropiada para la preparación de formas de presentación agradables para los usuarios. Formas de presentación agradables para los usuarios son por ejemplo formulaciones de suspensiones, en las que la tembotriona se presenta en forma sólida finamente molida. En la comprobación de la práctica se ha mostrado que la tembotriona, que se puede preparar

25

30

según la divulgación de ese documento WO 00/21924, tiende en formulaciones de suspensiones al crecimiento de cristales y como consecuencia de esto a conglomeraciones y precipitaciones, de modo que la correspondiente formulación de suspensión se vuelve inútil. El crecimiento de cristales puede aparecer espontáneamente o efectuarse durante un
5 prolongado período de tiempo y no puede ser predicho.

Fue misión del presente invento la puesta a disposición de una modificación de la tembotriona, que supere estas desventajas y que sea apropiada para la preparación de una formulación de suspensión que sea estable en almacenamiento durante un prolongado
10 período de tiempo.

Se encontró una modificación de la tembotriona estable termodinámicamente que cristaliza en un sistema ortorrómbico, que no tiene las desventajas arriba mencionadas y por lo tanto es especialmente apropiada para la preparación de formulaciones de suspensiones tales
15 como suspoconcentrados, suspoemulsiones y dispersiones en aceites.

Un objeto del invento es por lo tanto una modificación de 2-({2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil]fenil}carbonil)ciclohexano-1,3-diona (tembotriona), que cristaliza en un sistema ortorrómbico.
20

Dentro del marco del presente invento se comprobó que la tembotriona, aparte de en la modificación estable que cristaliza en un sistema ortorrómbico, también aparece en por lo menos dos modificaciones metastables.

25 En lo sucesivo, los conceptos "modificación estable I", "modificación cristalina I estable", "modificación I estable termodinámicamente" y "modificación cristalina I estable termodinámicamente" se entenderán como que significan lo mismo.

La modificación estable tiene un punto de fusión de 124,0°C, un espectro de Raman característico (Fig. 1) y un espectro de infrarrojos característico (Fig. 1a). Ella se designará
30 seguidamente como modificación cristalina I.

La primera modificación metastable tiene un punto de fusión de 123,9°C, un espectro de Raman característico (Fig. 2) y un espectro de infrarrojos característico (Fig. 2a). Ella se designará seguidamente como modificación cristalina II.
35

La segunda modificación metastable tiene un punto de fusión de 121,6 °C, un espectro de

Raman característico (Fig. 3) y un espectro de infrarrojos característico (Fig. 3a). Ella se designará seguidamente como modificación cristalina III.

5 El análisis de la estructura monocristalina de la modificación cristalina I de la tembotriona muestra para esta modificación cristalina unos ángulos de enlaces y unas longitudes de enlaces característicos/as, que se indican en la Tabla 3.

10 El análisis de la estructura monocristalina de la modificación cristalina II de la tembotriona muestra para esta modificación cristalina unos ángulos de enlaces y unas longitudes de enlaces característicos/as, que se indican en la Tabla 4.

15 La difracción de polvo de rayos X de la modificación cristalina I de la tembotriona muestra para esta modificación cristalina unos picos característicos, que se indican en la Tabla 5.

La difracción de polvo de rayos X de la modificación cristalina II de la tembotriona muestra para esta modificación cristalina unos picos característicos, que se indican en la Tabla 6.

20 Otros datos cristalográficos de las modificaciones cristalinas I y II de la tembotriona se indican en la Tabla 7.

Descripción de las Figuras

25 La Figura 1 muestra el espectro de Raman de la modificación cristalina I de la tembotriona. Los valores de los máximos de bandas en números de ondas se exponen en la Tabla 1.

30 La Figura 1a muestra el espectro de infrarrojos de la modificación cristalina I de la tembotriona. Los valores de los máximos de bandas en números de ondas se exponen en la Tabla 2.

La Figura 2 muestra el espectro de Raman de la modificación cristalina II de la tembotriona. Los valores de los máximos de bandas en números de ondas se exponen en la Tabla 1.

35 La Figura 2a muestra el espectro de infrarrojos de la modificación cristalina II de la

tembotriona. Los valores de los máximos de bandas en números de ondas se exponen en la Tabla 2.

5 La Figura 3 muestra el espectro de Raman de la modificación cristalina III de la tembotriona. Los valores de los máximos de bandas en números de ondas se exponen en la Tabla 1.

10 La Figura 3a muestra el espectro de infrarrojos de la modificación cristalina III de la tembotriona. Los valores de los máximos de bandas en números de ondas se exponen en la Tabla 2.

Tabla 1: Máximos de bandas de los espectros de Raman en [cm⁻¹]

Modificación cristalina I		Modificación cristalina II		Modificación cristalina III	
91	921	94	976	85	867
130	952	146	992	92	891
171	968	181	1015	95	899
192	1002	203	1055	108	927
213	1053	215	1072	124	957
265	1075	253	1123	145	977
279	1116	292	1144	215	1004
291	1141	313	1171	269	1008
311	1166	334	1196	299	1037
363	1176	360	1239	315	1050
402	1197	378	1255	361	1081
431	1272	393	1281	371	1112
445	1289	416	1315	392	1129
460	1300	441	1335	434	1144
490	1325	481	1356	440	1154
507	1337	508	1420	449	1168
517	1358	535	1435	456	1226
540	1377	550	1466	474	1238
550	1418	571	1487	480	1254
599	1461	594	1538	493	1279
613	1557	626	1554	506	1286
655	1587	649	1584	513	1326

Modificación cristalina I		Modificación cristalina II		Modificación cristalina III	
675	1665	672	1610	522	1353
687	1679	746	1662	539	1410
738	2888	782	1681	550	1445
775	2925	791	2895	557	1453
813	2971	807	2908	575	1469
836	2978	830	2928	579	1487
853	3010	845	2971	591	1553
883	3075	855	3011	604	1583
		885	3062	625	1610
		919	3096	653	1637
		927		670	1663
				684	1684
				694	1711
				707	2838
				722	2892
				750	2937
				768	2973
				805	3020
				832	3073
				850	3099

Tabla 2: Máximos de bandas de los espectros de infrarrojos en [cm⁻¹]

Modificación cristalina I		Modificación cristalina II		Modificación cristalina III	
593	1164	555	1033	555	1154
612	1196	571	1082	585	1190
654	1253	592	1116	604	1211
686	1282	625	1142	611	1226
765	1293	645	1194	666	1238
777	1336	680	1275	678	1273
786	1356	743	1299	766	1293
813	1386	766	1333	778	1309
836	1409	777	1353	791	1325
853	1417	789	1375	804	1350
883	1461	804	1400	831	1414
921	1553	816	1413	851	1467
951	1675	823	1464	867	1553
966	2897	838	1538	927	1584
994	2926	853	1580	955	1611
1010	2959	883	1591	971	1641
1085	3010	918	1660	988	1662
1112	3075	927	1695	1016	1696
1138		956	2929	1034	2901
		973	2968	1052	2938
		991	3023	1081	2972
		1001	3098	1119	3023
		1012		1144	3099

Tabla 3: Longitudes de enlaces [Å] y ángulos de enlaces [°] de la modificación cristalina I

Enlace	Å (°)	Enlace	Å (°)
Cl(1)-C(3)	1,732(2)	O(6)-C(17)	1,305(3)
S(1)-O(2)	1,4377(17)	C(9)-C(10)	1,486(3)
S(1)-O(1)	1,439(2)	C(11)-C(12)	1,441(3)
S(1)-C(7)	1,755(3)	C(12)-C(17)	1,395(3)
S(1)-C(1)	1,784(2)	C(12)-C(13)	1,472(3)
C(1)-C(6)	1,391(3)	C(13)-C(14)	1,516(3)
C(1)-C(2)	1,405(3)	C(14)-C(15)	1,505(4)
F(1)-C(10)	1,328(3)	C(15)-C(16)	1,515(4)
C(2)-C(3)	1,400(3)	C(16)-C(17)	1,491(3)
C(2)-C(8)	1,511(3)	O(3)-C(9)-C(10)	107,7(2)
F(2)-C(10)	1,316(3)	F(2)-C(10)-F(1)	105,9(3)
C(3)-C(4)	1,390(3)	F(2)-C(10)-F(3)	106,8(2)
O(3)-C(9)	1,407(4)	F(1)-C(10)-F(3)	106,6(2)
O(3)-C(8)	1,427(3)	F(2)-C(10)-C(9)	114,6(2)
F(3)-C(10)	1,331(4)	F(1)-C(10)-C(9)	111,3(2)
O(4)-C(11)	1,245(3)	F(3)-C(10)-C(9)	111,2(3)
C(4)-C(5)	1,387(3)	O(4)-C(11)-C(12)	121,6(2)
C(4)-C(11)	1,502(3)	O(4)-C(11)-C(4)	115,24(19)
O(5)-C(13)	1,219(3)	C(12)-C(11)-C(4)	123,02(19)
C(5)-C(6)	1,387(3)	C(17)-C(12)-C(11)	117,8(2)
O(2)-S(1)-O(1)	117,41(13)	C(17)-C(12)-C(13)	119,7(2)
O(2)-S(1)-C(7)	109,36(14)	C(11)-C(12)-C(13)	122,49(19)
O(1)-S(1)-C(7)	108,37(12)	O(5)-C(13)-C(12)	122,2(2)
O(2)-S(1)-C(1)	109,85(10)	O(5)-C(13)-C(14)	120,4(2)
O(1)-S(1)-C(1)	107,25(11)	C(12)-C(13)-C(14)	117,2(2)
C(7)-S(1)-C(1)	103,72(12)	C(15)-C(14)-C(13)	114,9(2)
C(6)-C(1)-C(2)	121,89(19)	C(14)-C(15)-C(16)	110,0(2)
C(6)-C(1)-S(1)	114,88(16)	C(17)-C(16)-C(15)	111,2(2)
C(2)-C(1)-S(1)	123,15(16)	O(6)-C(17)-C(16)	122,0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	116,25(19)	O(6)-C(17)-C(16)	115,4(2)
C(3)-C(2)-C(8)	118,4(2)	C(12)-C(17)-C(16)	122,6(2)
C(1)-C(2)-C(8)	125,3(2)		

72

Tabla 4: Longitudes de enlaces [Å] y ángulos de enlaces de la modificación cristalina II

Enlace	Å (°)	Enlace	Å (°)
Cl(1)-C(3)	1,7352(16)	C(9B)-C(10B)	1,505(5)
S(1)-O(1)	1,4294(14)	C(10B)-F(3B)	1,323(5)
S(1)-O(2)	1,4297(16)	C(10B)-F(1B)	1,323(5)
S(1)-C(7)	1,743(3)	C(10B)-F(2B)	1,361(11)
S(1)-C(1)	1,7843(16)	C(11)-C(12)	1,444(2)
C(1)-C(6)	1,381(2)	C(12)-C(13)	1,390(2)
C(1)-C(2)	1,407(2)	C(12)-C(17)	1,469(2)
C(2)-C(3)	1,391(2)	C(13)-C(14)	1,480(2)
C(2)-C(8)	1,506(2)	C(14)-C(15)	1,510(3)
C(3)-C(4)	1,392(2)	C(15)-C(16)	1,506(3)
O(4)-C(11)	1,243(2)	C(16)-C(17)	1,512(2)
C(4)-C(5)	1,384(2)	F(2A)-C(10A)-F(1A)	106,2(6)
C(4)-C(11)	1,505(2)	F(3A)-C(10A)-C(9A)	114,0(9)
O(5)-C(13)	1,312(2)	F(2A)-C(10A)-C(9A)	112,2(5)
C(5)-C(6)	1,380(2)	F(1A)-C(10A)-C(9A)	113,8(5)
O(6)-C(17)	1,220(2)	C(9B)-O(3B)-C(8)	113,6(2)
C(8)-O(3A)	1,381(4)	O(3B)-C(9B)-C(10B)	112,3(3)
C(8)-O(3B)	1,495(3)	F(3B)-C(10B)-F(1B)	106,5(4)
O(3A)-C(9A)	1,396(5)	F(3B)-C(10B)-F(2B)	102,9(6)
C(9A)-C(10A)	1,491(3)	F(1B)-C(10B)-F(2B)	109,5(7)
C(10A)-F(3A)	1,267(16)	F(3B)-C(10B)-C(9B)	112,5(3)
C(10A)-F(2A)	1,330(3)	F(1B)-C(10B)-C(9B)	112,3(3)
C(10A)-F(1A)	1,340(7)	F(2B)-C(10B)-C(9B)	112,7(5)
O(3B)-C(9B)	1,406(4)	O(4)-C(11)-C(12)	122,17(15)
O(1)-S(1)-O(2)	117,29(10)	O(4)-C(11)-C(4)	116,88(14)
O(1)-S(1)-C(7)	109,74(15)	C(12)-C(11)-C(4)	120,93(14)
O(2)-S(1)-C(7)	107,43(18)	C(13)-C(12)-C(11)	118,64(14)
O(1)-S(1)-C(1)	111,12(8)	C(13)-C(12)-C(17)	119,17(14)
O(2)-S(1)-C(1)	107,13(8)	C(11)-C(12)-C(17)	122,10(14)
C(7)-S(1)-C(1)	103,11(11)	O(5)-C(13)-C(12)	122,28(15)
C(6)-C(1)-C(2)	121,53(15)	O(5)-C(13)-C(14)	114,49(15)
C(6)-C(1)-S(1)	115,28(13)	C(12)-C(13)-C(14)	123,23(15)

13

Enlace	Å (°)	Enlace	Å (°)
C(2)-C(1)-S(1)	123,08(12)	C(13)-C(14)-C(15)	111,94(15)
C(3)-C(2)-C(1)	116,11(14)	C(16)-C(15)-C(14)	110,06(16)
C(3)-C(2)-C(8)	120,47(14)	C(15)-C(16)-C(17)	113,94(15)
C(1)-C(2)-C(8)	123,42(14)	O(6)-C(17)-C(12)	122,32(14)
C(2)-C(3)-C(4)	122,82(15)	O(6)-C(17)-C(16)	119,85(15)
C(2)-C(3)-Cl(1)	120,15(12)	C(12)-C(17)-C(16)	117,72(14)
C(4)-C(3)-Cl(1)	117,03(12)		
C(5)-C(4)-C(3)	119,20(15)		
C(5)-C(4)-C(11)	119,03(14)		
C(3)-C(4)-C(11)	121,76(14)		
C(6)-C(5)-C(4)	119,46(15)		
C(5)-C(6)-C(1)	120,70(16)		
O(3A)-C(8)-O(3B)	30,21(15)		
O(3A)-C(8)-C(2)	110,68(18)		
O(3B)-C(8)-C(2)	104,49(15)		
C(8)-O(3A)-C(9A)	116,4(3)		
O(3A)-C(9A)-C(10A)	112,2(4)		
F(3A)-C(10A)-F(2A)	110,4(11)		
F(3A)-C(10A)-F(1A)	99,2(10)		

Tabla 5: Modelo de difracción de polvo de rayos X de la modificación cristalina I de la tembotriona [20]

7,3765	20,8117	26,6207	32,4069
8,0674	21,1093	27,2879	32,8121
10,7988	21,5838	27,4979	33,1960
13,5030	21,6983	27,9884	33,5965
14,7553	23,5072	28,2728	34,4007
16,4462	23,9969	28,5989	35,1147
16,6192	24,3808	29,0017	35,7136
17,0512	24,8173	30,0318	35,9960
17,1467	25,0316	30,2456	36,4372
17,6444	25,2513	30,6058	36,7974
17,7792	25,5214	30,7628	
19,3008	25,7119	31,2971	
20,4034	25,9248	31,6675	

Tabla 6: Modelo de difracción de polvo de rayos X de la modificación cristalina II de la tembotriona [20]

7,3765	20,8117	26,6207	32,4069
8,0674	21,1093	27,2879	32,8121
10,7988	21,5838	27,4979	33,1960
13,5030	21,6983	27,9884	33,5965
14,7553	23,5072	28,2728	34,4007
16,4462	23,9969	28,5989	35,1147
16,6192	24,3808	29,0017	35,7136
17,0512	24,8173	30,0318	35,9960
17,1467	25,0316	30,2456	36,4372
17,6444	25,2513	30,6058	36,7974
17,7792	25,5214	30,7628	
19,3008	25,7119	31,2971	
20,4034	25,9248	31,6675	

72

Tabla 7: Datos cristalográficos

	Modificación cristalina I	Modificación cristalina II
Tipo de simetría	ortorrómbica	monoclínica
Grupo espacial	Pna2 ₁	P2(1)/n
Dimensiones de la celda elemental	A = 31,1647(18) Å α = 90° b = 10,3522(6) Å β = 90° c = 5,5449(3) Å γ = 90°	a = 15,8491(5) (18) Å α = 90° b = 7,1164(2) Å β = 95,721° c = 16,1656(6) Å γ = 90°
Volumen de la celda elemental	1768,91(18) Å ³	1814,21(10) Å ³
Número de coordinación	4	4
Densidad (calculada)	1,637 mg/m ³	1,614 mg/m ³

Descripción del invento

5

Los puntos de fusión se determinaron mediante una DSC [Calorimetría de barrido diferencial] (Pyris 1 de la entidad Perkin Elmer, velocidad de calentamiento 10 K min⁻¹). Para la determinación de los espectros de Raman se registraron mediante un espectrómetro de barrido rápido de Raman por transformada de Fourier RFS 100/S FT-Raman de la entidad Bruker de cada parte por lo menos dos espectros en cada caso con 128 barridos. Los espectros de infrarrojos se registraron con un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier FT-IR (de la entidad Bruker Tensor 37) en cada caso con 64 barridos.

10

La densidad de material sólido se determinó de acuerdo con el método de determinación de densidades SOP 5024 con el ultrapicnómetro 1000 T de la entidad Quanta-Chrome o respectivamente a partir del análisis de la estructura por rayos X por monocristales (EKS). El análisis de la estructura por rayos X por monocristales se determinó por utilización de un ánodo giratorio M18X-HF con radiación de MoKα de MACScience Co y de un detector SMART-CCD-1000 de Bruker-AXS. Los datos se elaboraron con los programas SAINT-NT V 5.0 (reducción de datos, Bruker-AXS) y SADABS (corrección de la absorción, Bruker-AXS). La resolución de la estructura y y el refinamiento se llevaron a cabo con el programa SHELXTL NT-Versión V5.1.

15

20

Preparación

La tembotriona en sí misma se puede preparar por ejemplo de acuerdo con uno de los procedimientos mencionados en el documento WO 00/21924. Dependiendo del tipo del disolvente utilizado en la última etapa de purificación y del perfil de variación de la temperatura, la tembotriona cristaliza usualmente como una mezcla o en forma de una modificación pura de las modificaciones cristalinas metastables II y III que aquí se describen.

- 5 La modificación cristalina I estable termodinámicamente de la tembotriona se puede preparar mediante el recurso de que las modificaciones cristalinas II y III de la tembotriona, o respectivamente mezclas de las mismas, obtenibles según el documento WO 00/21924, se suspenden y/o disuelven en un apropiado disolvente, y se tratan a unas temperaturas de 0°C a 80°C hasta la transformación cuantitativa en la modificación cristalina I estable termodinámicamente.
- 10
- 15

- Un objeto adicional del invento es por consiguiente un procedimiento para la preparación de la modificación cristalina I estable termodinámicamente de la tembotriona, en el que las modificaciones cristalinas II y III de la tembotriona, o respectivamente mezclas de las mismas, se suspenden y/o disuelven en disolventes, y se tratan a unas temperaturas de 0°C a 80°C hasta la transformación cuantitativa en la modificación cristalina I estable termodinámicamente.
- 20

- Disolventes apropiados, que se pueden utilizar en el procedimiento, son p.ej. alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol, 2-propanol, o cetonas, tales como acetona, 2-butanona, que también se pueden utilizar en mezcla con agua. Como alcoholes inferiores o respectivamente cetonas se designan aquí los compuestos, que tienen de uno a diez átomos de carbono, de manera preferida de uno a cinco átomos de carbono. Otros apropiados disolventes son benceno, tolueno y clorobenceno.
- 25

- La transformación en la modificación cristalina I estable termodinámicamente se efectúa a unas temperaturas menores que 100°C, de manera preferida a unas temperaturas de 0°C a 80°C, de manera especialmente preferida a unas temperaturas de 60°C a 80°C, de manera muy especialmente preferida a unas temperaturas de 50°C a 80°C. La duración de la transformación depende de la temperatura y del tipo de disolvente. Además, la duración de la transformación depende de si se utilizan cristales de inoculación de la modificación
- 30
- 35

cristalina I. En general, la transformación en la modificación cristalina I se puede conseguir directamente en el caso de una total disolución de los cristales de las modificaciones cristalinas II y III o respectivamente de mezclas de las mismas a una temperatura elevada, mediante cristalización por enfriamiento hasta la temperatura ambiente sin la utilización de
5 cristales de inoculación. El enfriamiento hasta la temperatura ambiente se efectúa de manera preferida con una velocidad de enfriamiento de menos que 25°C, de manera especialmente preferida con una velocidad de enfriamiento de menos que 20°C. La transformación de una suspensión de las modificaciones cristalinas II y III o respectivamente de mezclas de las mismas, se puede llevar a cabo por regla general sin la utilización de
10 cristales de inoculación en un período de tiempo de 14 días. Si en el caso de la transformación de una suspensión se utilizan cristales de inoculación de la modificación cristalina I, es suficiente en general una duración del tratamiento de 24 a 48 horas, para conseguir una transformación cuantitativa de los cristales en la modificación cristalina I.

- 15 Los cristales obtenidos de la modificación cristalina I se separan finalmente y para la eliminación del disolvente se secan a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada hasta llegar a la constancia del peso.

- 20 La modificación cristalina I estable se puede obtener también por molienda a una presión alta a partir de las modificaciones cristalinas II y III o respectivamente de mezclas de las mismas. Una presión apropiada es una presión de por lo menos 5 bares.

- 25 La modificación cristalina I, a causa de su estabilidad, es apropiada sobresalientemente para la preparación de formulaciones, en particular formulaciones de suspensiones de agentes fitoprotectores. Son objeto del invento por lo tanto también agentes fitoprotectores, que contienen la modificación cristalina I de la tembotriona a solas o en mezcla con sustancias coadyuvantes y de soporte, así como en mezcla con otras sustancias activas. El invento incluye también mezclas de la modificación cristalina I de la tembotriona con las
30 modificaciones cristalinas II y III de la tembotriona, p.ej. las que aparecen en un punto cualquiera del procedimiento conforme al invento de transformación de las modificaciones cristalinas II y III o respectivamente de mezclas de las mismas, en la modificación cristalina I. Se prefiere una calidad de la sustancia activa con más de 20 % en peso de la modificación cristalina I de la tembotriona, se prefiere especialmente una con más de 90 % en peso, se prefiere muy especialmente una con más de 95 % en peso y se prefiere
35 sumamente una con más de 98 % en peso.

Eventualmente se mezcla la tembotriona en la modificación cristalina I con uno o varios otros herbicidas. También tales mezclas se benefician de las ventajosas propiedades de la modificación cristalina I conforme al invento.

- 5 A causa de su estabilidad, la modificación cristalina I de la tembotriona es apropiada muy generalmente como material de partida para la preparación de cualesquiera formulaciones fitoprotectoras que contengan tembotriona, también cuando la tembotriona, después de haber preparado la formulación, ya no se presenta en esta forma, sino por ejemplo en forma disuelta.

10

Son objeto del invento, por lo tanto, también procedimientos para la preparación de formulaciones fitoprotectoras que contengan tembotriona, que utilizan la modificación cristalina I de la tembotriona, así como formulaciones fitoprotectoras que contengan tembotriona, las cuales se habían obtenido a partir de la modificación cristalina I de la tembotriona. Mediante el empleo de la modificación cristalina I se aumenta la seguridad para preparaciones de la tembotriona y por consiguiente se disminuye el riesgo de falsas dosificaciones.

15

- 20 La modificación cristalina I de la tembotriona se puede transformar de manera conocida en las usuales formulaciones, tales como concentrados para suspensión, concentrados coloidales, concentrados dispersables, concentrados emulsionables (concentrados para emulsión), formulaciones desinfectantes en emulsión, formulaciones desinfectantes en suspensión, granulados, microgranulados, suspoemulsiones, dispersiones en aceites, granulados solubles en agua, concentrados solubles en agua y granulados dispersables en agua, mediando utilización de apropiadas sustancias coadyuvantes y de soporte o disolventes. En este caso, el compuesto eficaz debe de estar presente en una concentración de, por ejemplo, 0,5 a 90 % en peso de la mezcla total, es decir en unas proporciones, que son suficientes para alcanzar el necesario nivel de dosificación. Las formulaciones se preparan por ejemplo por dilución y extensión de la modificación cristalina I de la tembotriona con disolventes y/o sustancias de soporte, eventualmente mediando utilización de agentes emulsionantes y/o dispersantes, y/o de otras sustancias coadyuvantes, tales como p.ej. agentes coadyuvantes de la penetración.

25

30

- 35 La aplicación se efectúa de la manera usual, poniendo en contacto las plantas indeseadas y/o su espacio de vida con la sustancia activa o respectivamente con su formulación.

La tembotriona en la modificación cristalina I muestra un sobresaliente efecto herbicida frente a representantes del conjunto de las plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas. Es objeto del invento por lo tanto también la utilización de la modificación cristalina I de la tembotriona para la preparación de un agente fitoprotector destinado al

5 tratamiento de la infestación con malezas.

Plantas dicotiledóneas de los géneros: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis,

10 Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Plantas monocotiledóneas de los géneros: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria,

20 Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

La modificación cristalina I conforme al invento de la tembotriona es apropiada, a causa de su alta compatibilidad frente a plantas cultivadas, para la represión de plantas indeseadas

25 en cultivos de, por ejemplo, trigo, cebada, avena, centeno, arroz, maíz, remolacha azucarera, caña de azúcar, algodón y soja, en particular en arroz, maíz y caña de azúcar.

Conforme al invento se pueden tratar todas las plantas y partes de plantas. Como plantas se entienden en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas e indeseadas o plantas cultivadas (inclusive plantas cultivadas que se

30 presentan en la naturaleza). Las plantas cultivadas pueden ser unas plantas, que se pueden obtener por métodos convencionales de cultivación y optimización o por métodos de biotecnología y tecnología genética, o por combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas que son protegibles o no

35 protegibles por derechos de protección de variedades. Como partes de plantas deben de entenderse todas las partes situadas por encima de la tierra y por debajo de la tierra, y

órganos de las plantas, tales como retoños, hojas, flores y raíces, señalándose a modo de ejemplo hojas, agujas, peciolo, tallos, troncos, flores, cuerpos de frutas, frutas y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de plantas pertenece también un material cosechado, así como un material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

El tratamiento conforme al invento de las plantas y partes de plantas con la modificación cristalina I conforme al invento de la tembotriona se efectúa de manera directa o por acción sobre su entorno, espacio de vida o espacio de almacenamiento, de acuerdo con los métodos usuales de tratamiento, p.ej. por inmersión, proyección, evaporación, nebulización, esparcimiento o extensión.

La modificación cristalina I conforme al invento de la tembotriona se puede transformar, como ya se ha señalado más arriba, en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos para proyectar, suspensiones, polvos, agentes para espolvorear, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados para suspensión y emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, así como encapsulaciones finísimas en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de una manera conocida, p.ej. por mezclamiento de las sustancias activas con agentes extendedores, es decir disolventes líquidos y/o materiales de soporte sólidos, eventualmente mediando utilización de agentes con actividad superficial (tensioactivos), por lo tanto agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes generadores de espuma.

En el caso del uso de agua como agente extendedor, se pueden utilizar como disolventes auxiliares p.ej. también disolventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran en cuestión en lo esencial: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, p.ej. fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetil-formamida y dimetil-sulfóxido, así como agua.

Como materiales de soporte sólidos entran en cuestión: p.ej. sales de amonio y polvos finos

de piedras naturales, tales como caolines, tierras arcillosas, talco, greda, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos finos de piedras sintéticas, tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos, como materiales de soporte sólidos para granulados entran en cuestión: p.ej. piedras naturales machacadas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos a base de polvos finos inorgánicos y orgánicos, así como granulados a base de un material orgánico tal como aserrín, cáscaras de nuez de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma entran en cuestión: p.ej. emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como poli(oxietilén)-ésteres de ácidos grasos, poli(oxietilén)-éteres de alcoholes grasos, p.ej. alquilaril-poliglicol-éteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos así como materiales hidrolizados de proteínas; como agentes dispersantes entran en cuestión: p.ej. lejías residuales del procedimiento al sulfito para la obtención de lignina, y metil-celulosas.

En las formulaciones se pueden utilizar agentes adhesivos, tales como carboximetil-celulosas, polímeros en forma pulverulenta, granular o de látex, naturales y sintéticos, tales como goma arábiga, un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Se pueden utilizar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, p.ej. óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de metal-ftalocianina, y sustancias nutritivas trazas tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 por ciento en peso de la sustancia activa en las modificaciones cristalinas I conformes al invento, de manera preferida entre 0,5 y 90 %.

La modificación cristalina I conforme al invento de la tembotriona se puede utilizar como tal o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos y/o con sustancias, que mejoran la compatibilidad con las plantas cultivadas ("antídotos"), para la represión de malezas, siendo posibles formulaciones acabadas o mezclas en depósito. Por lo tanto, son posibles también mezclas con agentes para la represión de malezas, que contienen uno o varios herbicidas conocidos y un antídoto.

Para las mezclas entran en cuestión herbicidas conocidos, por ejemplo

- acetocloro, acifluorfenó (-sodio), aclonifeno, alacloro, aloxidim (-sodio), ametrina, amicarbazona, amidocloro, amidosulfurón, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, beflubutamida, benazolina (-etilo), benfuresato, bensulfurón (-metilo),
- 5 bentazona, benzofendizona, benzobiciclona, benzofenap, benzoilprop (-etilo), bialafos, bifenox, bispiribac (-sodio), bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo (-alilo), butroxidim, butilato, cafenstrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazona (-etilo), clometoxifeno, clorambén, cloridazona, clorimurón (-etilo), cloronitrofenó, clorosulfurón, clorotolurón, cinidón (-etilo), cinmetilina, cinosulfurón, clefoxidim, cletodim,
- 10 clodinafop (-propargilo), clomazona, clomeprop, clopiralida, clopirasulfurón (-metilo), cloransulam (-metilo), cumilurón, cianazina, cibutrina, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidim, cihalofop (-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, desmedifam, dialato, dicamba, dicloroprop (-P), diclofop (-metilo), diclosulam, dietatilo (-etilo), difenzoquat, diflufenicán, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrin, dimetenamida, dimexiflam, dinitramina,
- 15 difenamida, diquat, ditiopir, diurón, dimrón, epropodán, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón (-metilo), etofumesato, etoxifeno, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop (-P-etilo), fentrazamida, flamprop (-isopropilo, -isopropilo-L, -metilo), flazasulfurón, florasulam, fluazifop (-P-butilo), fluazolato, flucarbazona (-sodio), flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (-pentilo), flumioxazina, flumipropin, flumetsulam, fluometurón, fluorocloridona,
- 20 fluoroglicofeno (-etilo), flupoxam, flupropacilo, flurpirsulfurón (-metilo, -sodio), flurenol (-butilo), fluridona, fluroxipir (-butoxipropilo, -neptilo), flurprimidol, flurtamona, flutiacet (-metilo), flutiamida, fomesafeno, foramsulfurón, glufosinato (-amonio), glifosato (-isopropil-amonio), halosafeno, haloxifop (-etoxietilo, -P-metilo), hexazinona, imazametabenz (-metilo), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfurón, yodo-
- 25 sulfurón (-metilo, -sodio), ioxinilo, isopropalina, isoproturón, isourón, isoxabeno, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofeno, lenacilo, linurón, MCPA, mecoprop, mefenacet, mesosulfurón (-metilo, -sodio), mesotriona, metamitrón, metazacloro, metabenzotiazurón, metobenzurón, metobromurón, (alfa-) metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón (-metilo), molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón,
- 30 nicosulfurón, norflurazona, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxasulfurón, oxaziclonofona, oxifluorfenó, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, pentoxazona, fenmedifam, picolinafeno, pinoxaden, piperofos, pretilacloro, primisulfurón (-metilo), profluazol, prometrin, propacloro, propanilo, propaquizafop, propisocloro, propoxicarbazona (-sodio), propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufeno (-etilo),
- 35 pirasulfotol, pirazogil, pirazolato, pirazosulfurón (-etilo), pirazoxifeno, piribenzoxima, piributicarb, piridato, piridatol, piriftalida, piriminobac (-metilo), piritiobac (-sodio), quinclorac,

quinmerac, quinoclamina, quizalofop (-P-etilo, -P-tefurilo), rimsulfurón, setoxidim, simazina, simetrin, sulfentrazona, sulfometurón (-metilo), sulfosato, sulfosulfurón, tebutam, tebutiurón, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrin, tenicloro, tiafluamida, tiazopir, tidiazimina, tifensulfurón (-metilo), tiobencarb, tiocarbazilo, tralkoxidim, trialato, triasulfurón, tribenurón (-metilo),
 5 triclopir, tridifano, trifluralina, trifloxisulfurón, triflusulfurón (-metilo), tritosulfurón.

Para las mezclas entran en cuestión además antidotos conocidos, por ejemplo
 AD-67, BAS-145138, benoxacor, cloquintocet (-metilo), ciometrinilo, ciprosulfamida, 2,4-D,
 DKA-24, dicloromida, dimrón, fenclorim, fenclorazol (-etilo), flurazol, fluxofenim, furilazol,
 10 Isoxadifeno (-etilo), MCPA, mecoprop (-P), mefenpir (-dietilo), MG-191, oxabetrinilo, PPG-
 1292, R-29148.

También es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como
 fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra el ataque de
 15 los pájaros, sustancias nutritivas de las plantas y agentes para mejorar la estructura de los
 suelos.

La modificación cristalina I conforme al invento de la tembotriona se puede utilizar como tal,
 en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de ellas
 20 por dilución adicional, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y
 granulados, que están prestas / prestos para el uso. La aplicación se efectúa de un modo
 usual, p.ej. por vertimiento, proyección, rociadura o esparcimiento.

La modificación cristalina I conforme al invento de la tembotriona se puede aplicar tanto
 25 antes como también después del brote de las plantas. Ella se puede incorporar en el suelo
 también antes de la siembra.

La cantidad aplicada de la sustancia activa puede fluctuar en un gran intervalo. Ésta
 depende en lo esencial del tipo del efecto deseado. Por lo general, las cantidades
 30 consumidas están situadas entre 1 g y 1 kg de sustancia activa por hectárea de superficie
 del suelo, preferiblemente entre 5 g y 500 g por ha.

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden tratar conforme al invento todas
 las plantas y sus partes. En una forma preferida de realización, se tratan especies de
 35 plantas y variedades de plantas presentes en estado silvestre o bien obtenidas por métodos
 convencionales de cultivación biológica, tales como cruce o fusión de protoplastos, así

como sus partes. En una forma preferida adicional de realización, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas, que se habían obtenido por métodos de tecnología genética, eventualmente en combinación con métodos convencionales (en inglés genetically modified organisms = organismos modificados genéticamente) y sus partes. El concepto de "partes" o respectivamente de "partes de plantas" o "partes de vegetales" se explicó más arriba. De modo especialmente preferido se tratan plantas conformes al invento de las variedades de plantas que en cada caso son usuales en el comercio o que se encuentran en uso. Como variedades de plantas se entienden las plantas con determinadas propiedades ("rasgos", en inglés "traits"), que se han obtenido por cultivación convencional, por mutagénesis, o también por técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

Dependiendo de las especies de plantas o respectivamente de las variedades de plantas, de su sitio de estancia y de las condiciones de crecimiento (suelos, climas, períodos de vegetación, nutrición) pueden aparecer mediante el tratamiento conforme al invento también efectos superiores a los aditivos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, son posibles unas cantidades consumidas disminuidas y/o unas ampliaciones del espectro de efectos y/o un refuerzo del efecto de las sustancias y de los agentes utilizables conformes al invento - también en combinación con otras sustancias activas agroquímicas -, un mejor crecimiento de las plantas cultivadas, una tolerancia aumentada de las plantas cultivadas frente a temperaturas altas o bajas, una tolerancia aumentada de las plantas cultivadas frente a la sequedad o frente al contenido de agua o bien de sales del suelo, un rendimiento aumentado de floración, una cosecha facilitada, una aceleración de la maduración, unos rendimientos más altos de las cosechas, una calidad más alta y/o un poder nutritivo más alto de los productos cosechados, una más alta capacidad de almacenamiento y/o elaborabilidad de los productos cosechados, que van más allá de los efectos que propiamente son de esperar.

A las preferidas plantas o respectivamente variedades de plantas transgénicas (obtenidas por tecnología genética) que se han de tratar conforme al invento, pertenecen todas las plantas, que se habían obtenido mediante la modificación por tecnología genética de un material genético, que confiere a estas plantas unas propiedades ("rasgos") valiosas especialmente ventajosas. Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de las plantas, una tolerancia aumentada frente a temperaturas altas o bajas, una tolerancia aumentada frente a la sequedad o frente al contenido de agua o de sales del suelo, un rendimiento aumentado de floración, una cosecha facilitada, una aceleración de la

maduración, unos rendimientos más altos de las cosechas, una calidad más alta y/o un poder nutritivo más alto de los productos cosechados, una más alta capacidad de almacenamiento y/o elaborabilidad de los productos cosechados. Ejemplos adicionales y resaltados especialmente de tales propiedades son una defensa aumentada de las plantas frente a plagas animales y microbianas, tal como frente a insectos, ácaros, hongos, bacterias y/o virus que son patógenos para las plantas, así como una tolerancia aumentada de las plantas frente a determinadas sustancias activas herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan las importantes plantas cultivadas, tales como cereales (trigo, arroz), soja, patata, algodón, colza así como en particular maíz, así como plantas frutícolas (con las frutas manzanas, peras, frutas cítricas y uvas), teniendo que resaltarse en particular maíz, pero también soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos") se resaltan especialmente la defensa mejorada de las plantas frente a insectos por medio de toxinas que se forman en las plantas, en particular las que son producidas en las plantas por el material genético procedente de *Bacillus Thuringiensis* (p.ej. por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones) (en lo sucesivo "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos") se resaltan también especialmente la defensa aumentada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante una resistencia adquirida sistémica (SAR de Systemische Akquirierte Resistenz), sistemina, fitoalexinas, elicitores así como genes de resistencia, y proteínas y toxinas expresadas de un modo correspondiente. Como propiedades ("rasgos") se resaltan especialmente además la tolerancia aumentada de las plantas frente a determinadas sustancias activas herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (p.ej. el gen "PAT"). Los genes que confieren en cada caso las deseadas propiedades ("rasgos") se pueden presentar también en combinaciones entre ellos en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" se han de mencionar sobre todo variedades de maíz, pero asimismo variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se venden bajo las denominaciones comerciales YIELD GARD® (p.ej. maíz, algodón, soja), KnockOut® (p.ej. maíz), StarLink® (p.ej. maíz), Bollgard® (algodón), Nucoat® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a los herbicidas se han de mencionar sobre todo variedades de maíz, pero asimismo variedades de algodón y variedades de soja, que se venden bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente al glifosato p.ej. en maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfinotricina, p.ej. en colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, p.ej. en maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas convencionalmente para obtener tolerancia a herbicidas) se han de mencionar también las variedades vendidas bajo la denominación Clearfield®

(p.ej. en maíz). Evidentemente, estas informaciones son válidas también para las variedades de plantas que se desarrollen en el futuro o que lleguen al mercado en el futuro con estas propiedades genéticas o propiedades genéticas ("rasgos") que se desarrollen en el futuro.

5

Ejemplos de realización

Preparación de la modificación cristalina I estable termodinámicamente

- 10 2 g de tembotriona se disolvieron totalmente en acetona a la temperatura de ebullición (56°C) y luego se enfriaron lentamente, es decir con una velocidad de enfriamiento menor que 20°C/h hasta llegar a la temperatura ambiente. El material cristalizado se separa por filtración y se seca a unas temperaturas de < 60°C.

Preparación de la modificación cristalina II metastable

- 15 2 g de tembotriona se disolvieron totalmente en etanol a la temperatura de ebullición (78°C). La solución transparente se enfrió luego lentamente, es decir con una velocidad de enfriamiento menor que 20°C/h hasta llegar a 7°C. El material cristalizado se separa por filtración y se seca a unas temperaturas de < 60°C.

- 20 Preparación de la modificación cristalina III metastable

2 g de tembotriona se disolvieron totalmente en tolueno a la temperatura de ebullición (111°C). La solución transparente se enfrió luego lentamente, es decir con una velocidad de enfriamiento menor que 20°C/h hasta llegar a 7°C. El material cristalizado se separa por filtración y se seca a unas temperaturas de < 60°C.

25

Ensayos de estabilidad

- 30 Una dispersión en aceite de la tembotriona en la modificación cristalina I, no muestra, en comparación con una dispersión en aceite de la tembotriona en la modificación cristalina II, III o en una mezcla de éstas, ni siquiera después de un almacenamiento durante varias semanas, ninguna señal de conglomeraciones ni de precipitaciones.

35

Reivindicaciones de patente

1. Modificación cristalina de 2-({2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)-metil]fenil}carbonil)ciclohexano-1,3-diona (tembotriona) en un sistema ortorrómbico.

5

2. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo el sistema ortorrómbico el grupo espacial $Pna2_1$.

3. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, en que la
10 modificación cristalina tiene un espectro de infrarrojos con los máximos de bandas indicados en cm^{-1} :

593	883	1196	1553
612	921	1253	1675
654	951	1282	2897
686	966	1298	2926
765	994	1336	2959
777	1010	1356	3010
786	1085	1386	3075
813	1112	1409	
836	1138	1417	
853	1164	1461	

4. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, en que la
15 modificación cristalina tiene un espectro de Raman con los máximos de bandas indicados en cm^{-1} :

91	507	921	1337
130	517	952	1358
171	540	968	1377
192	550	1002	1418
213	599	1053	1461
265	613	1075	1557

279	655	1116	1587
291	675	1141	1665
311	687	1166	1679
363	738	1176	2888
402	775	1197	2925
431	813	1272	2971
445	836	1289	2978
460	853	1300	3010
490	883	1325	3075

5. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 con un modelo de difracción de polvo de rayos X, que tiene los siguientes picos indicados en

5 grados 2θ:

7,3765	20,8117	26,6207	32,4069
8,0674	21,1093	27,2879	32,8121
10,7988	21,5838	27,4979	33,1960
13,5030	21,6983	27,9884	33,5965
14,7553	23,5072	28,2728	34,4007
16,4462	23,9969	28,5989	35,1147
16,6192	24,3808	29,0017	35,7136
17,0512	24,8173	30,0318	35,9960
17,1467	25,0316	30,2456	36,4372
17,6444	25,2513	30,6058	36,7974
17,7792	25,5214	30,7628	
19,3008	25,7119	31,2971	
20,4034	25,9248	31,6675	

6. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la celda elemental tiene las siguientes dimensiones:

10 $a = 31,1647(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$$\begin{aligned} b &= 10,3522(6) \text{ \AA} & \beta &= 90^\circ \\ c &= 5,5449(3) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ: \end{aligned}$$

7. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 con un punto de fusión de 124,0°C.
8. Procedimiento para la preparación de la modificación cristalina estable termodinámicamente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque
- a) una modificación cristalina metastable o una mezcla de las modificaciones cristalinas metastables de la tembotriona se suspende y/o disuelve en disolventes, y
- b) se trata a unas temperaturas de 0°C a 80°C hasta la transformación cuantitativa en la modificación cristalina estable termodinámicamente.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque como disolvente se utilizan alcoholes o cetonas.
10. Procedimiento para la preparación de la modificación cristalina estable termodinámicamente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque una modificación cristalina metastable o una mezcla de las modificaciones cristalinas metastables de la tembotriona se muele a una alta presión, por lo menos de 5 bares.
11. Agente herbicida, caracterizado por un cierto contenido de la modificación cristalina estable termodinámicamente de la tembotriona de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y de habituales agentes extendedores y/o sustancias coadyuvantes activas superficialmente.
12. Agente herbicida, que comprende la modificación cristalina estable termodinámicamente de la tembotriona de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 y una modificación cristalina metastable o una mezcla de las modificaciones cristalinas metastables de la tembotriona, estando caracterizado el agente porque contiene más de 80 % en peso de la modificación cristalina estable.
13. Utilización de la modificación cristalina estable termodinámicamente de la tembotriona de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o de un agente de

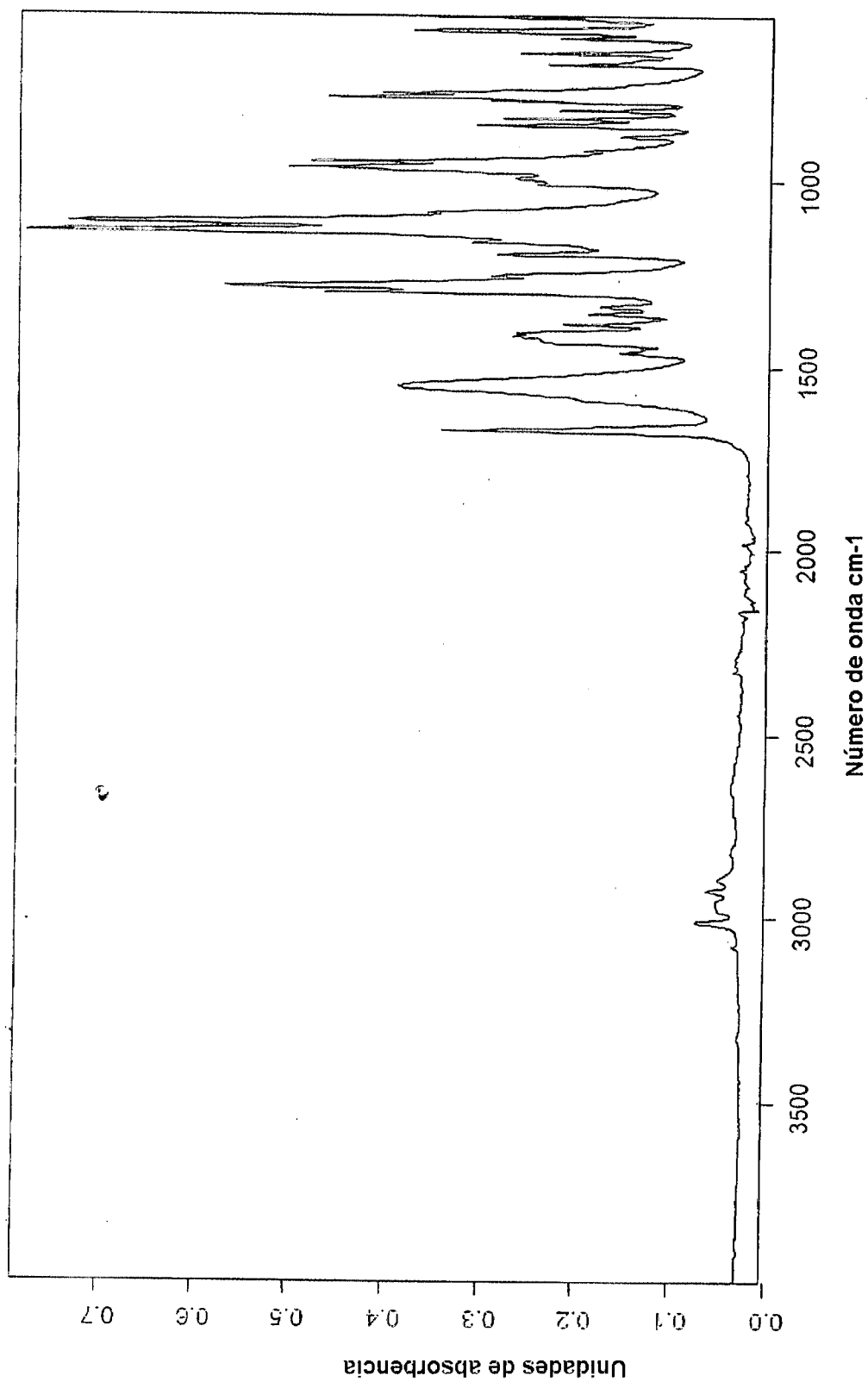
acuerdo con la reivindicación 11 ó 12 para la represión de plantas indeseadas.

- 5 14. Procedimiento para la represión de plantas indeseadas, caracterizado porque la modificación cristalina estable termodinámicamente de la tembotriona de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o un agente de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12 se hace actuar sobre las plantas indeseadas y/o sobre su espacio de vida.

- 10 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas monocotiledóneas.

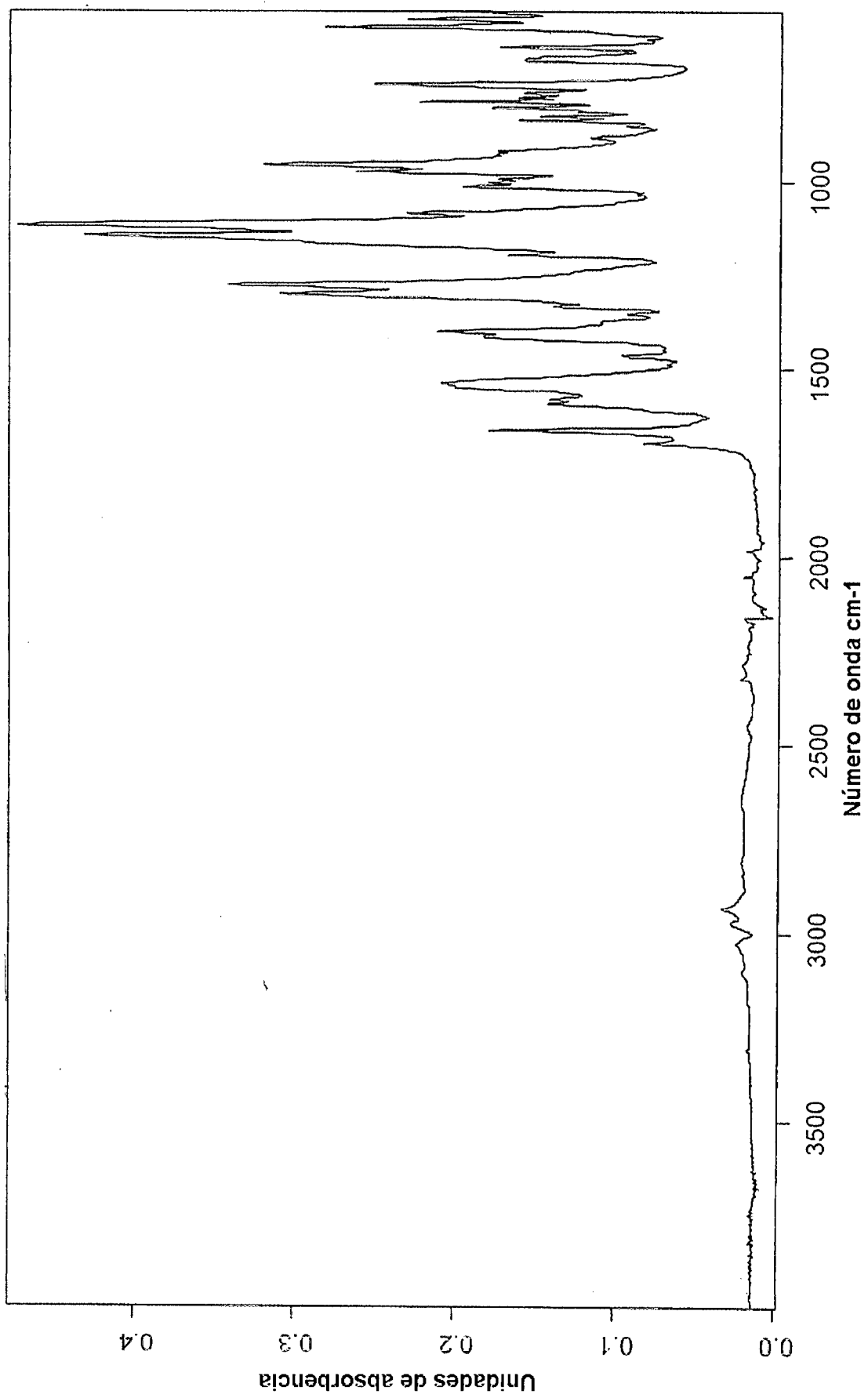
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, en el que los cultivos de plantas han sido modificados por tecnología genética o se han obtenido mediante selección por mutación.

Figura 1a



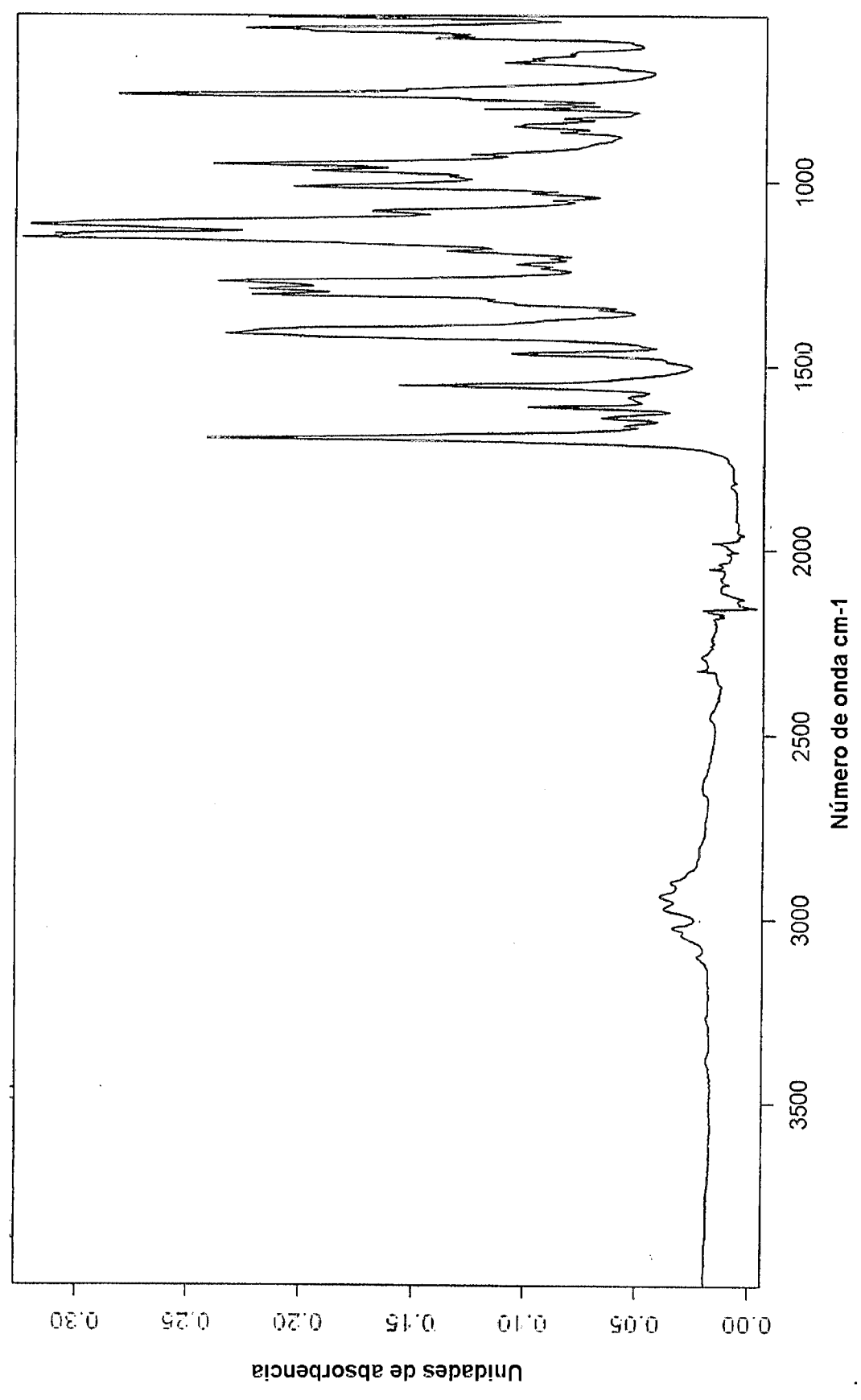
95

Figura 2a



97.

Figura 3a



98

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/006386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C317/24 A01N41/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/21924 A (AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH) 20 April 2000 (2000-04-20) cited in the application page 48; example 3	1-16
X	WO 03/047340 A (BAYER CROPS SCIENCE GMBH) 12 June 2003 (2003-06-12) abstract; claims pages 12-13	1-16
X	WO 2007/006415 A (BAYER CROPS SCIENCE GMBH) 18 January 2007 (2007-01-18) pages 16-17; claims	1-16
A	EP 1 314 724 A (BAYER CROPS SCIENCE AG) 28 May 2003 (2003-05-28) cited in the application the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

31/10/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentkan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-3000
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, Andrea

99

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/006386

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0021924	A	20-04-2000	
		AT 284865 T	15-01-2005
		AU 759279 B2	10-04-2003
		AU 5861699 A	01-05-2000
		BG 64949 B1	31-10-2006
		BG 105395 A	31-12-2001
		BR 9914390 A	07-08-2001
		CA 2346796 A1	20-04-2000
		CN 1323292 A	21-11-2001
		CZ 20011292 A3	12-09-2001
		DE 19846792 A1	13-04-2000
		EP 1117639 A1	25-07-2001
		ES 2235511 T3	01-07-2005
		HU 0103959 A2	28-02-2002
		ID 28146 A	10-05-2001
		JP 2002527418 T	27-08-2002
		PL 347319 A1	25-03-2002
		PT 1117639 T	29-04-2005
		RU 2237660 C2	10-10-2004
		SK 4722001 A3	03-12-2001
		TR 200101036 T2	21-09-2001
		TW 253445 B	21-04-2006
		US 6376429 B1	23-04-2002
		ZA 200102862 A	15-11-2001
WO 03047340	A	12-06-2003	
		AU 2002352130 A1	17-06-2003
		BR 0214758 A	14-09-2004
		CA 2469017 A1	12-06-2003
		CN 1599555 A	23-03-2005
		DE 10160139 A1	18-06-2003
		EP 1455578 A2	15-09-2004
		HU 0402204 A2	28-02-2005
		JP 2005510576 T	21-04-2005
		MX PA04005507 A	10-12-2004
		UA 78978 C2	10-05-2007
		US 2005221984 A1	06-10-2005
		US 2003158040 A1	21-08-2003
		ZA 200403712 A	22-07-2005
WO 2007006415	A	18-01-2007	
		AR 053951 A1	23-05-2007
		CA 2614214 A1	18-01-2007
		CN 101217871 A	09-07-2008
		DE 102005031789 A1	18-01-2007
		EP 1903865 A2	02-04-2008
		US 2007010398 A1	11-01-2007
EP 1314724	A	29-05-2003	
		AT 372318 T	15-09-2007
		DE 10152459 A1	08-05-2003
		DK 1314724 T3	21-01-2008
		ES 2292673 T3	16-03-2008

200

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen:
PCT/EP2008/006386

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C317/24 A01N41/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 00/21924 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH) 20. April 2000 (2000-04-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 48; Beispiel 3	1-16
X	WO 03/047340 A (BAYER CROPSCIENCE GMBH) 12. Juni 2003 (2003-06-12) Zusammenfassung; Ansprüche Seiten 12-13	1-16
X	WO 2007/006415 A (BAYER CROPSCIENCE GMBH) 18. Januar 2007 (2007-01-18) Seiten 16-17; Ansprüche	1-16
A	EP 1 314 724 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 28. Mai 2003 (2003-05-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetücht) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Beratung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2008		31/10/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2540, Fax: (+31-70) 340-3015		Befullmächtigter Bediensteter Kiernan, Andrea

102

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006386

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0021924 A	20-04-2000	AT 294865 T	15-01-2005
		AU 759279 B2	10-04-2003
		AU 5861699 A	01-05-2000
		BG 64949 B1	31-10-2006
		BG 105395 A	31-12-2001
		BR 9914390 A	07-08-2001
		CA 2346796 A1	20-04-2000
		CN 1323292 A	21-11-2001
		CZ 20011292 A3	12-09-2001
		DE 19846792 A1	13-04-2000
		EP 1117639 A1	25-07-2001
		ES 2235511 T3	01-07-2005
		HU 0103959 A2	28-02-2002
		ID 28146 A	10-05-2001
		JP 2002527418 T	27-08-2002
		PL 347319 A1	25-03-2002
		PT 1117639 T	29-04-2005
		RU 2237660 C2	10-10-2004
		SK 4722001 A3	03-12-2001
		TR 200101036 T2	21-09-2001
		TW 253445 B	21-04-2006
		US 6376429 B1	23-04-2002
		ZA 200102862 A	15-11-2001
WO 03047340 A	12-06-2003	AU 2002352130 A1	17-06-2003
		BR 0214758 A	14-09-2004
		CA 2469017 A1	12-06-2003
		CN 1599555 A	23-03-2005
		DE 10160139 A1	18-06-2003
		EP 1455578 A2	15-09-2004
		HU 0402204 A2	28-02-2005
		JP 2005510576 T	21-04-2005
		MX PA04005507 A	10-12-2004
		UA 78978 C2	10-05-2007
		US 2005221984 A1	06-10-2005
		US 2003158040 A1	21-08-2003
		ZA 200403712 A	22-07-2005
WO 2007006415 A	18-01-2007	AR 053951 A1	23-05-2007
		CA 2614214 A1	18-01-2007
		CN 101217871 A	09-07-2008
		DE 102005031789 A1	18-01-2007
		EP 1903865 A2	02-04-2008
		US 2007010398 A1	11-01-2007
EP 1314724 A	29-05-2003	AT 372318 T	15-09-2007
		DE 10152459 A1	08-05-2003
		DK 1314724 T3	21-01-2008
		ES 2292673 T3	16-03-2008

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE
PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BCS 07-1027		WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/006386		Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02.08.2008	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24.08.2007
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C07C317/24			
Anmelder Bayer CropScience Aktiengesellschaft			
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☐ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 6 Blätter; dabei handelt es sich um ☐ Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften). ☐ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht. b. ☐ (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben) , der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).			
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: ☒ Feld Nr. I Grundlage des Berichts ☐ Feld Nr. II Priorität ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung			
Datum der Einreichung des Antrags 2009-05-27		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13.07.2009	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399-0 Fax: +49 89 2399-4466		Bevollmächtigter Bediensteter Kiernan, Andrea Tel. +49 89 2399-0	



103

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/006386

Feld Nr. 1 Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt*):

Beschreibung, Seiten

1-23 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-16 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Zeichnungen, Blätter

1/6-6/6 in der ursprünglich eingereichten Fassung

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

5. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 70.2 e)).

204

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/006386

6. ☐ Bei der Erstellung dieses Berichts wurde der ergänzende internationale Recherchenbericht/wurden die ergänzenden internationalen Recherchenberichte der folgenden Behörde(n) berücksichtigt (R. 45bis.8 b) und c)).

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche <u>1-16</u>
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche <u>1-16</u>
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja: Ansprüche: <u>1-16</u>
	Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Belblatt

105

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006386

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: WO 00/21924 A
D2: WO 03/047340 A
D3: WO 2007/006415 A
D4: EP-A-1 314 724

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Kristallmodifikation von Tembotrione, ein Verfahren zu deren Herstellung, und ihre Verwendung in herbiziden Mitteln.

Neuheit

Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, da der beanspruchte Gegenstand nicht neu zu sein scheint.

Die Verbindung mit dem Trivialnamen Tembotrione ist aus D1 bekannt.
Bestimmte Kristallmodifikationen sind in D1 jedoch nicht beschrieben.

Auf den Seiten 1-2 in vorliegender Anmeldung wird erklärt, dass sich das gemäß D1 hergestellte Tembotrione nicht für die Herstellung von anwenderfreundlichen Darreichungsformen wie beispielsweise Suspensionsformulierungen eignet, da es zu Kristallwachstum kommt, was wiederum zu Ausklumpen und Ausfällungen führt. Dies macht die Suspensionsformulierung unbrauchbar.

Der Anmelder scheint davon auszugehen, dass bei dem in D1 beschriebenen Verfahren das hergestellte Tembotrione in der metastabilen Modifikation II oder III erhalten wird. Dies wurde jedoch nicht gezeigt.
Es kann daher nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass der vorliegend beanspruchte Gegenstand neu gegenüber D1 ist.

Des weiteren legt die Tatsache, dass sich über längere Zeit Kristalle in der hergestellten

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006386

Suspension bilden, nahe, dass bei der Lagerung die thermodynamisch stabilere Modifikation I entsteht. Auch in diesem Fall wäre der beanspruchte Gegenstand nicht mehr neu (Artikel 33(2) PCT).

Zudem entsteht gemäß den in den Ansprüchen 8-10 beschriebenen Verfahren die Modifikation I von Tembotrione entweder durch Behandlung einer Lösung oder Suspension bei Temperaturen von 0°C bis 80°C (Anspruch 8) oder einfach durch Mahlen bei einem Druck von mindestens 5 bar.

Das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 8 bedeutet, dass eine Lagerung bei einer Temperatur zwischen 0°C und 80°C zu einer Umwandlung in die thermodynamisch stabilere Modifikation I führt.

Sollte der Anmelder dem nicht zustimmen können, so fehlen in Anspruch 8 wesentliche Merkmale, i.e. die Erfordernisse von Artikel 5 und 6 PCT wären nicht erfüllt.

In D2 und D3 sind Formulierungsbeispiele beschrieben, in denen das Tembotrione gemahlen wird (D2, Seite 12, letzter Absatz: "in einer Schlagmühle zerkleinert"; Seite 13, Abschnitt b) und c): Mahlen in einer Stiftmühle oder in einer Reibkugelmühle; Seite 13-14, Abschnitt f): "auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt").

Sollte das Verfahren über den gesamten Bereich des Anspruchs 10 ausführbar sein, so dürfte bei diesen Mahlungsschritten ebenfalls Tembotrione in der Modifikation I entstanden sein.

D2 und D3 werden aus diesem Grund ebenfalls als neuheitsschädlich angesehen (Artikel 33(2) PCT).

Erfinderische Tätigkeit

Da der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung nicht als neu betrachtet wird, erübrigt sich eine Diskussion der erfinderischen Tätigkeit.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006386

Industrielle Anwendbarkeit

Gegen die industrielle Anwendbarkeit bestehen keine Bedenken.

\$107



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C07C 317/024		
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BAYER CROPS SCIENCE AG		
(30) Prioridad	(31) Prioridad 07016606.1	(32) Fecha 24/08/2007	(33) País EP	
		(72) Inventor(es) BRITTA OLENIK Y OTROS		
		(74) Apoderado: OSCAR CORREA		
(85)	Fecha límite inicio fase nacional: 24/03/2010		(87)	Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha:	05/03/2009
	Fecha de presentación de la solicitud: 02/03/2008		N° publicación:	WO 2009/027004 A1
	No. de solicitud PCT/EP2008/006386			
(54) Título: MODIFICACIÓN CRISTALINA ESTABLE TERMODINÁMICAMENTE DE 2-((2-CLORO-4-(METILSULFONIL)-3-((2,2,2-TRIFLUOROETOXI)METIL)FENIL)CARBONIL)CICLOHEXANO-1,3-DIONA				

Reivindicación(es):

1. Modificación cristalina de 2-((2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-((2,2,2-trifluoroetoxi)-metil)fenil)carbonil)ciclohexano-1,3-diona (tembotriona) en un sistema ortorrómbico.
2. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo el sistema ortorrómbico el grupo espacial Pna2₁.
3. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, en que la modificación cristalina tiene un espectro de infrarrojos con los máximos de bandas indicados en cm⁻¹:

593	803	1196	1553
612	921	1253	1675
654	951	1282	2897
686	966	1298	2926
765	994	1336	2959
777	1010	1356	3010
786	1085	1386	3075
813	1112	1409	
836	1138	1417	
853	1164	1461	

4. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, en que la modificación cristalina tiene un espectro de Raman con los máximos de bandas indicados en cm⁻¹:

91	507	921	1337
130	517	952	1358
171	540	968	1377
192	550	1002	1418
213	599	1053	1461
265	613	1075	1557
279	655	1116	1587
291	675	1141	1665
311	687	1166	1679
363	738	1176	2868
402	775	1197	2925
431	813	1272	2971
445	936	1289	2973

460	853	1300	3010
490	883	1325	3075

5. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 con un modelo de difracción de polvo de rayos X, que tiene los siguientes picos indicados en grados 2θ:

7,3765	20,8117	26,6207	32,4069
8,0674	21,1093	27,2879	32,8121
10,7966	21,5838	27,4979	33,1960
13,5030	21,6933	27,9884	33,5965
14,7553	23,5072	28,2728	34,4007
16,4462	23,9969	28,5989	35,1147
16,6192	24,3808	29,0017	35,7136
17,0512	24,8173	30,0318	35,9960
17,1467	25,0316	30,2456	36,4372
17,6444	25,2513	30,6058	36,7974
17,7792	25,5214	30,7628	
19,3008	25,7119	31,2971	
20,4034	25,9248	31,6675	

6. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la celda elemental tiene las siguientes dimensiones:

a = 31,1647(18) Å α = 90°
b = 10,3522(6) Å β = 90°
c = 5,5449(3) Å γ = 90°

7. Modificación cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 con un punto de fusión de 124,0°C.

8. Procedimiento para la preparación de la modificación cristalina estable termodinámicamente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

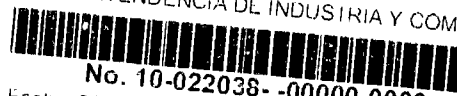
- a) una modificación cristalina metastable o una mezcla de las modificaciones cristalinas metastables de la tembotriona se suspende y/o disuelve en disolventes, y
b) se trata a unas temperaturas de 0°C a 60°C hasta la transformación cuantitativa en la modificación cristalina estable termodinámicamente.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque como disolvente se utilizan alcoholes o cetonas.

108

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 9,668
FECHA : FEBRERO 8 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-022038- -00000-0000

Fecha: 2010-02-24 16:03:37 Dep. 2020 DIR.NULVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Lve: 379 FASLNACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 110

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175529605	08/02/2010	37,065,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	83 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN SI	155,000.00
TOTAL :			\$ 155,000.00

SON: CIENTO CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

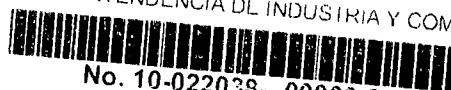
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 13549-841-152-3

109

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 9,733
FECHA : FEBRERO 8 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-022038-00000-0000

Fecha: 2010-02-24 16:03:37 Dep. 2020 DIR.NULVASOR
Ira. 11 PATENTEIYII Lve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 110

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175529605	08/02/2010	37,065,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL :	\$ 1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO: 13549-841-152-3

110

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 12,294
FECHA : FEBRERO 15 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-022038- -00000-0000

Fecha: 2010-02-24 16:03:37 Dep. 2020 DIR.NULVASCH
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 110

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175529583	15/02/2010	40,410,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0010: 13549 - 841 - 152 - 3



No. 10-022038- -00000-0000

Fecha: 2010-02-24 16:03:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 110

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
 - ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño.
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá,
2020

Doctor(a)
CORREA BARBOSA OSCAR
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPS SCIENCE AG

REFERENCIA	Radicación No.	10 22038
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/006386
	Fecha inicio fase nacional	24/03/2010
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	0 47 9 8

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

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


ALIX CAPMENZA TESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 ABR 2010
adpall

Al contestar favor indique el número de radicación consignado en el rótulo

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CEN: Av. Carrera 50 No. 26 - 55 int.2. Tel 5380070
Call Center 6513240. Línea 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia