



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA Ltda



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

10-67278

54. TÍTULO

FORMULACIONES PARA EL TRATAMIENTO DE SEMILLAS
Y METODOS DE USO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

VALENT U.S.A. CORPORATION

DOMICILIO

WALNUT CREEK, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,

(FORMA P-10)

Industria y Comercio
03-07-2010

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067278--00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:59:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 138

**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: **VALENT U.S.A. CORPORATION**
Sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de California, Estados
Unidos de América.

Dirección: 1600 Riviera Avenue,
Suite 200,
Walnut Creek,
California 94596,
Estados Unidos de América

Domicilio: Walnut Creek,
California,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**
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 35.456.344 T.P 23.555

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

1. **Karen S. ARTHUR**
7513 Zurich Drive,
Plano,
Texas 75025,
Estados Unidos de América

3. **Michael SEITZ**
3275 Dublin Blvd.,
#424, Dublin,
California 94568,
Estados Unidos de América

2. **Frank GONZALES**
1504 Gilboa Drive,
Walnut Creek,
California 94598,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/US2008/013262Fecha: 2 de diciembre de 2008Publicación Internacional No. WO 2009/073164 A1Fecha: 11 de junio de 2009

6

Título (54)**FORMULACIONES PARA EL TRATAMIENTO DE SEMILLAS Y MÉTODOS DE USO**

(folio 152)

7

Clasificación Internacional (51) A01N 025/026

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US
US

(32) Fecha

3 de diciembre de 2007
3 de diciembre de 2007
3 de diciembre de 2007

(31) Número de Solicitud

60/991,976
60/991,969
60/991,985

9

Comprobante de pago No.: 10-37,742**Fecha:** 10 de mayo de 2010**Comprobante de pago No.:** 10-37,767**Fecha:** 10 de mayo de 2010**Comprobante de pago No.:** 10-37,768**Fecha:** 10 de mayo de 2010**Comprobante de pago No.:** 10-40,395**Fecha:** 19 de mayo de 2010

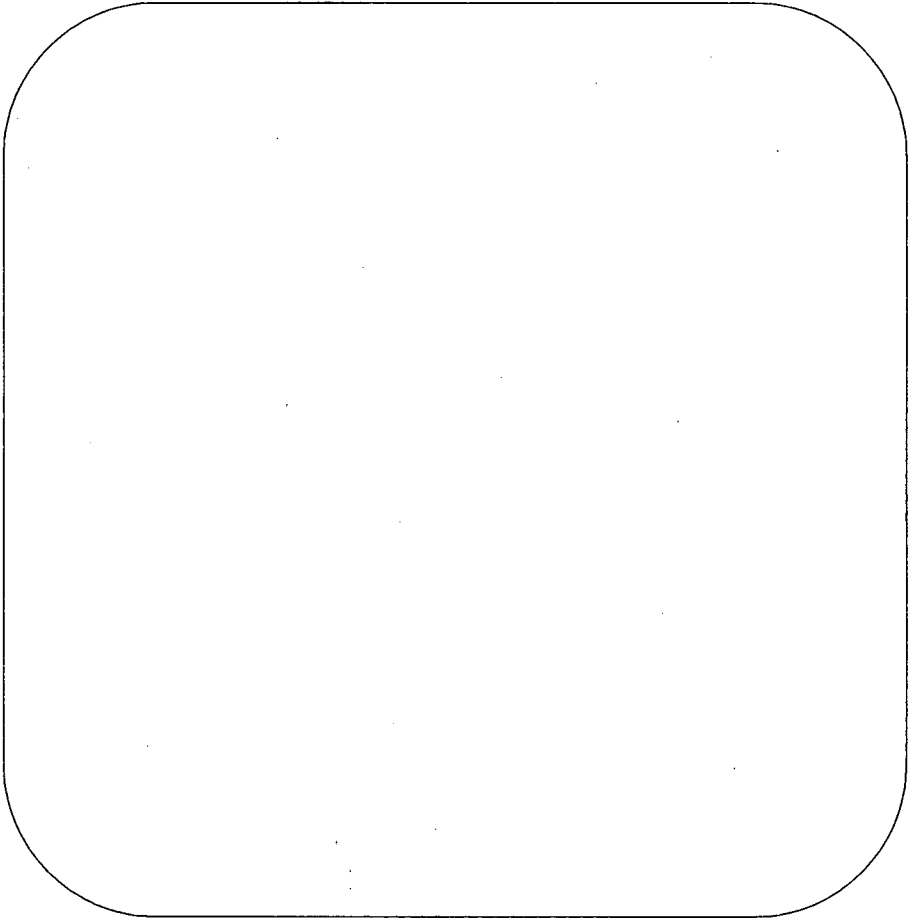
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 22 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$572.000.00.
- ☐ 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: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA : Luz Clemencia De Paez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/073164 A1

Descripción:

Páginas 55 en el idioma original

Páginas 60 en español

Reivindicaciones: Número (s) 32

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 June 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/073164 A1

(51) International Patent Classification:
A01N 25/26 (2006.01)

(74) Agent: KATZ, Martin, L; Wood, Phillips, Katz, Clark & Mortimer, 500 West Madison Street, Suite 3800, Chicago, IL 60661 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2008/013262

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, 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, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
2 December 2008 (02.12.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/991,976 3 December 2007 (03.12.2007) US
60/991,969 3 December 2007 (03.12.2007) US
60/991,985 3 December 2007 (03.12.2007) US

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): VALENT U.S.A. CORPORATION [US/US]; 1600 Riviera Avenue, Suite 200, Walnut Creek, CA 94596 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ARTHUR, Karen, S. [US/US]; 7513 Zurich Drive, Plano, TX 75025 (US). GONZALES, Frank [US/US]; 1504 Gilboa Drive, Walnut Creek, CA 94598 (US). SEITZ, Michael [US/US]; 3275 Dublin Blvd., #424, Dublin, CA 94568 (US).

Published:
— with international search report

WO 2009/073164 A1

(54) Title: SEED TREATMENT FORMULATIONS AND METHODS OF USE

(57) Abstract: The present invention generally relates to aqueous seed treatment formulations comprising a pesticidal agent, a polyvinyl alcohol (PVA), a graft copolymer, and a plasticizer. In one embodiment of the invention, PVA-compatible polymer emulsions are employed. The present invention also relates to uses of the disclosed compositions for protecting seeds from pests.

6.

SEED TREATMENT FORMULATIONS AND METHODS OF USE

Field of the Invention

5 The present invention generally relates to aqueous seed treatment formulations that protect plant propagation material against attack by pests and their methods of use.

Background of the Invention

10 The practice of treating seeds or other plant propagation material with pesticide formulations is well known. Insecticides and fungicides are applied to seeds to protect them from pests through the early stages of plant development in the soil. Two types of pesticide formulations are typically used: wettable powders and aqueous flowables.

15 Commercial seed treatments require specialized equipment to properly apply treatments or to treat large volumes of seed. The seed treatment equipment (a seed treater) combines commercially available formulations to make slurries of pesticides. Examples of seed treaters include Gustafson Accu-Treat ® RH-24, Accu-Coat ® HC 3000, and the like. A commercial pesticide formulation is usually formulated as a suspension concentrate. A seed treater is also used to add stickers, binders, polymers, and/or colorants to the pesticide slurry to improve handling and safety. The additives reduce dusting, and the colorants alert agricultural workers to the chemical treatment.

20 The number of additives and the amount of pesticide per seed that can be used in seed applications are limited by the coating and drying techniques available with commercial seed treating equipment. Each crop can adsorb just a limited amount of fluid, beyond which the seeds cannot be properly dried and/or handled in the seed processing equipment or planting equipment.

25 Furthermore, many existing formulations contain high concentrations of low molecular weight (LMW) surfactants. These LMW surfactants are typically added

to stabilize the dispersion of the pesticide and to provide a stable pumpable suspension for ease of use by the treater. One of the problems associated with LMW surfactants is that they are known to increase the stress on seeds and can reduce germination.

5 Another problem with using ad hoc mixtures of pesticides, polymers, colorants, and other additives is the need for multiple applications to deposit and dry the desired amounts of pesticides and additives on the seeds. Multiple applications are necessary for proper adhesion.

10 In addition to being time consuming, the safety of these application mixtures is often unknown and problematic. Often, fillers, such as talc, are needed to reduce phytotoxicity or to improve seed drying and handling properties. As a result, handling is rendered difficult and the biological efficacy of the seed treatment is reduced.

15 Therefore, there is a need in the art for an effective non-phytotoxic all-inclusive formulation that adheres pesticides to seeds and eliminates the need to add further binders or polymers to the application mixture by a seed treater. Ideally, such a formulation can be processed in continuous flow in a single-pass application without fillers or anti-blocking powders.

Summary of the Invention

20 All percents by weight and ratios for the components in the descriptions of the compositions of the invention are for 100% active material, unless otherwise specified.

25 The present invention provides an aqueous formulation comprising a) at least one pesticidal agent; b) polyvinyl alcohol (PVA); c) a graft copolymer; and d) a plasticizer. The pesticidal agent may be either an insecticide or a fungicide. More specifically, the plasticizer usually comprises a blend of liquid and solid plasticizers.

In one embodiment, the plasticizer is water-miscible. It may also comprise a glycol or a polyol.

In a preferred embodiment, the ratio of the liquid plasticizer to the solid plasticizer is from about 3-to-1 to about 1-to-3 with the most preferred ratio from
5 1.5-to-1 to about 1-to-1.5 parts by weight.

In another embodiment, the formulation further comprises a PVA-compatible polymer emulsion. The polymer emulsion may be based on an ethylene vinyl acetate copolymer.

In another embodiment, the graft copolymer is comb-branched.

10 In another embodiment, the formulation comprises no more than about 0.25% by weight of the total formulation of a low molecular weight (LMW) surfactant.

In another embodiment, the invention provides a method for treating seeds comprising applying a composition of the present invention to seeds to be treated.

15 In a preferred embodiment, the formulation comprises from about 20% to about 50% by weight of the total formulation of a pesticidal agent; from about 1.0% to about 3.0% by weight of the total formulation of a PVA-graft copolymer combination where the PVA to graft copolymer ratio is from about 10-to-1 to about 1-to-2 parts by weight; and the amount of plasticizer is from about 5.0% to about
20 15.0% by weight of the total formulation.

In a more preferred embodiment, the formulation comprises from about 35% to about 50% by weight of the total formulation of a pesticidal agent; from about 1.0% to about 3.0% by weight of the total formulation of a PVA-graft copolymer combination where the PVA to graft copolymer ratio is from about 5-to-1 to about
25 1.5-to-1 parts by weight; and from about 7.0% to about 12.0% by weight plasticizer of the total formulation.

In the most preferred embodiment, a formulation comprises about 0.07 – 0.25% by weight of the total formulation of a thickener; about 1.1 - 1.4% by weight of the total formulation of PVA; about 3.5 - 4.4% by weight of the total formulation of propylene glycol or glycerol; about 3.5 - 4.4% by weight of total formulation of sorbitol; about 0.2 - 0.4% by weight of the total formulation of a graft copolymer; about 0.1% by weight of the total formulation of a wetting agent; about 0.03 - 0.1% by weight of the total formulation of a defoamer; about 0 to 0.1% by weight of the total formulation of a preservative and either (1) about 48.0% by weight of the total formulation of clothianidin, or (2) about 40% by weight of total formulation of ethaboxam or metconazole; the balance of the formulation is water to total 100% by weight.

In another preferred embodiment, the formulation further comprises about 0.07% organic thickener by weight of total formulation, no inorganic thickener, and about 3% of a wax slip agent emulsion or dispersion (weight percent is material “as supplied”, usually about 20 to 55% solids in water).

In another preferred embodiment, the formulation further comprises about 3.0% by weight of the total formulation of a polymer emulsion (weight percent is material “as supplied”, usually about 30 to 60% solids in water).

In another embodiment, the formulation further comprises about 0.1% of the total formulation of a wetting agent. In a preferred embodiment, the wetting agent is an LMW surfactant.

In another embodiment, the formulation further comprises from about 0.1% to about 1.0% by weight of the total formulation of additional formulation modifiers.

In a preferred embodiment, the PVA has an average molecular weight from about 12,500 g/mole to about 125,000 g/mole.

In another embodiment, the invention relates to a method of protecting seeds from pests comprising applying to seeds an effective amount of the claimed formulations.

In another embodiment, the invention relates to a method of protecting seeds from pests comprising applying to seeds an effective amount of the claimed formulations, wherein the polyvinyl alcohol (PVA) and the graft copolymer provide a protective layer between the pesticidal agents and the seeds. The protective layer
5 prolongs seed shelf life.

In a preferred embodiment, the protective layer forms a membrane.

In yet another embodiment, the plasticizer is used to control the drying rate of the formulation.

The disclosed embodiments are simply exemplary embodiments of the
10 inventive concepts disclosed herein and should not be considered as limiting, unless so stated.

Detailed Description of the Invention

The present invention generally relates to formulations comprising a) at least one pesticidal agent; b) polyvinyl alcohol (PVA); c) a graft copolymer; and d) a
15 plasticizer.

Applicants have discovered that graft copolymers work synergistically with polyvinyl alcohol (PVA) to produce a highly loaded suspension concentrate of insecticide(s) and/or fungicide(s) characterized by low viscosity and excellent stability. The synergy is important, since neither PVA alone nor graft copolymers
20 alone can produce highly loaded suspensions of comparable viscosity or stability.

The terms "plant propagation material" and "seeds" are used interchangeably throughout the specification.

Formulations of the present invention can be used to prepare suspension concentrates of insecticides, fungicides, and their mixtures. Disclosed formulations
25 can be used "as is", or mixed with other additives, or diluted with water. They may be applied to seeds either by themselves or simultaneously with other pesticides or additives.

Formulations of the present invention are non-phytotoxic.

At this point, various components of the disclosed formulations will be discussed in more detail.

Pesticidal Agents

5 Pesticidal agents that can be used in accordance with this invention are chemically stable in water at a pH within the range of 4 to 7 or 7 to 9, and preferably over the pH range of 4 to 9. They have low water solubility: normally, below 5000 parts per million (ppm) and preferably below 700 ppm at 20° C. In a preferred embodiment, the pesticidal agents are solids with melting points above 80° C, and in
10 a more preferred embodiment, their melting points are above 100° C.

Pesticidal agents that can be used in accordance with this invention include insecticides; including but not limited to neonicotinoid insecticides like clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, and thiacloprid; antibiotic insecticides like abamectin, emamectin benzoate, and spinosyns A and B; carbamate insecticides
15 like bendiocarb, carbaryl, carbofuran, pirimicarb, isoprocarb, methiocarb, thiodicarb; pyrethroid insecticides like acrinathrin, deltamethrin; phenylpyrazole insecticides like ethiprole, fipronil; organochlorine insecticides like endosulfan; organophosphorus insecticides like coumaphos; diamide insecticides like chlorantraniliprole, flubendiamide; benzoylurea insecticides like bistrifluron,
20 chlofluzuron, diflubenzuron, flucycloxuron, hexaflumuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; insect growth regulators like buprofezin; and similar classes of insecticides.

Pesticidal agents that can be used in accordance with this invention include fungicides, including but not limited to antibiotic fungicides like antimycin A1;
25 stobilurin fungicides like azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl; carbamate fungicides like benthiavalicarb-isopropyl, carbendazim, diethofencarb, iprovalicarb, thiophanate-methyl; dicarboximide fungicides like captafol, captan, famoxadone, folpet, iprodione, procymidone, vinclozolin; triazole fungicides like bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, diclobutrazol,

22

difenoconazole diniconazole epoxiaconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flutriafol, hexaconazole, imibenconazole, ipconazole, metconazole, prothioconazole, simeconazole, tebuconazole, triadimefon, triadimenol, triticonazole; amide fungicides like boscalid, carboxin, carpropamid, dicyclomet, ethaboxam, fenfuram, fenhexamid, flusulfamide, flutolanil, furametpyr, mepronil, ofurace, oxadixyl, pyracarbolid, thifluzamide, tiadinil, zoxamide; aromatic fungicides like chloroneb, chlorothalonil; imidazole fungicides like cyazofamid, fenamidone, triazoxide; the aliphatic nitrogen fungicides like cymoxanil; morpholine fungicides like dimethomorph; pyrimidine fungicides like fenarimol ferimzone, mepanipyrim, nuarimol, pyrimethanil; pyrrole fungicides like fenpiclonil, fludioxonil; pyridine fungicides like fluazinam, fluopicolide; benzimidazole fungicides like fuberidazole, thiabendazole; dithiocarbamate fungicides like mancozeb, maneb, thiram, ziram; quinoline fungicides like quinoxifen; aromatic fungicides like quitozene; miscellaneous (unclassified) fungicides like diclomezine, dithianon, pencycuron, pyroquilon, tricyclazole; 2-[2-(2,5-dimethylphenoxy)methyl]phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide; and related types of fungicides.

The terms "insecticides" and "fungicides" are used broadly and are intended to cover all compounds active against insects and fungi. The compounds may belong to a wide range of compound classes. The pesticidal agents used in a formulation made in accordance with this invention may be a combination of the insecticides and fungicides selected to control a number of pests, insects and/or fungi, through the use of one formulation. Furthermore, it is anticipated that a formulation made in accordance with this invention may also contain auxiliary pesticidal agents that do not conform to the requirements set forth in this invention, provided that these auxiliary pesticidal agents are compatible with said formulation as determined by compatibility tests well known by those familiar with the art. For example, water-soluble pesticidal agents may be dissolved in the water carrier used in the formulation without affecting the suspension of the primary, solid pesticidal agents that are the subject of this invention. Another example of an auxiliary pesticidal agent is an encapsulated pesticidal agent, wherein a water-insoluble liquid

13

or low melting insecticide and/or fungicide is enveloped by a solid shell or encased in a solid matrix, and then added to a formulation described in this invention.

Mixtures of insecticides and fungicides may also be utilized in the present invention. Mixtures are influenced by numerous factors such as the crop, geographic area, pest spectrum and pressure, and the prevalence of pesticide resistance. Fungicides mixtures usually contain at least one broad- spectrum fungicide that provides some control over many types of fungi that may be present. Triazole fungicides like metconazole and organophosphate fungicides like tolclofos-methyl are examples of broad- spectrum fungicides. A fungicide mixture is also likely to contain an oomycete-active fungicide. The Oomycetes, also known as water molds, resemble fungi and historically are still classified with fungi. The amide fungicides like metalaxyl and ethaboxam are examples of fungicides with oomycete-activity. Other fungicides may also be added to boost the control of specific fungi that plague a specific crop or provide a different mode of action. This is useful in managing fungicide resistance which is a major concern. The use of premixes of fungicides that control the same pest with different modes of action can prevent the development of resistance. Flutolanil is an example of a new fungicide used to improve control of Rhizoctonia fungi, and provides a different mode of action than the traditional strobilurin fungicides. Neonicotinoids have proven themselves to be highly effective, systemic insecticides for seed treatments. Presently preferred pesticides in mixtures are neonicotinoid insecticides such as clothianidin; triazole fungicides such as metconazole; and amide fungicides such as ethaboxam.

Representative such mixtures include:

- clothianidin / metconazole;
- Neonicotinoids / ethaboxam;
- Neonicotinoids / 2-[2-(2,5-dimethylphenoxy)methyl]phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide;
- Neonicotinoids / tolclofos-methyl;
- metconazole / ethaboxam;

metconazole / 2-[2-(2,5-dimethylphenoxyethyl)phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide;
 ethaboxam / 2-[2-(2,5-dimethylphenoxyethyl)phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide;
 5 ethaboxam / tolclafos-methyl;
 2-[2-(2,5-dimethylphenoxyethyl)phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide / tolclafos-methyl;
 2-[2-(2,5-dimethylphenoxyethyl)phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide / metalaxyl;
 10 2-[2-(2,5-dimethylphenoxyethyl)phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide / mefenoxam; and
 2-[2-(2,5-dimethylphenoxyethyl)phenyl]-2-methoxy-N-methylacetamide / ipconazole.

Polyvinyl Alcohol (PVA)

15 Polyvinyl alcohol (PVA) is a water-soluble synthetic polymer. Many different grades of PVA are commercially available. While most of the available PVA polymers can be used in this invention, the preferred PVA grades have "Ultra Low", "Low" and "Medium" viscosity grades. They are usually classified by the viscosity of 4% PVA solutions. The viscosity of these PVA grades is generally
 20 between about 2.5 cP (centipoise) to about 32 cP at 20°C. The most preferred grades are the "Ultra Low" and "Low" viscosity grades.

The PVAs encompassed by the present invention have weight average molecular weights from about 12,500 g/mole to about 125,000 g/mole. Each grade of polymer has a distribution of molecular weights. The weight average molecular
 25 weight is defined as the molecular weight multiplied by the weight fraction of molecules that have that weight, summed over all the weights in the distribution, divided by the total weight. Further, the PVA polymers can be fully (98-100%), intermediately (90-98%), or partially (70-90%) hydrolyzed. Partially hydrolyzed PVA polymers are most preferred. Modified or special grades of PVA polymers can
 30 also be used. PVAs in the viscosity range disclosed above can be carboxylated or

15
sulfonated to introduce some anionic properties that improve viscosity and dispersing power. These grades of PVA simply have some carboxylic groups (-CO₂X group) or sulfonic groups (-SO₃X group) added to the PVA chain, where X can be H or an alkali metal.

5 Examples of suitable PVAs include but are not limited to Celvol® 203 (trademark of Celanese Ltd.), Celvol® 205, Celvol® 502, Celvol® 513, Celvol® 518, Celvol® 523, Celvol® 103, Celvol® 305, Celvol® 310, Celvol® 325, Celvol® 418, Celvol® 425, and Erkol V 03/240, available from Celanese Ltd. Examples of
10 special grades of PVA are the Gohsenal (carboxylated) and the Gohseran (sulfonated) products from Nippon Gohsei (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd).

Graft copolymers

15 A graft copolymer is a material that has polymer chains of one chemical composition branching out from a polymer backbone with a different chemical composition. Graft copolymers that can be used in accordance with this invention include but are not limited to acrylic acid, methacrylic acid, acrylate, methacrylate or methyl methacrylate polymers which have chains of another polymer, as for example, a polyether such as polyethylene glycol, extending from the acrylate polymer backbone.

20 In a preferred embodiment, the graft copolymers are comb-branched polymers with an acrylic acid, methacrylic acid, acrylate, methacrylate or methyl methacrylate polymer backbone and hydrophilic polyethylene glycol (PEG) branches extending from this backbone. In two-dimensional representations, the PEG branches are drawn perpendicular to the acrylate polymer backbone (usually
25 linear) and resemble the teeth of a comb, giving rise to the description "comb-branched". The comb-branched graft copolymers used in the present invention are proprietary materials; therefore, specific details of their composition and manufacture are not known to the applicants.

Suitable comb-branched graft copolymers include, but are not limited to Tersperse® 2500 (about a 35% graft copolymer solution from Huntsman Corp.), Atlox® 4913 (about a 35% graft copolymer from Croda Uniqema.), Ethacryl P ® (a 35-45% graft copolymer solution from Lyondell Chemical Co.), and the like.

5 PVA-graft copolymer combinations

The synergistic PVA and graft copolymer combination is a mixture of these two polymers, wherein the relative proportions of PVA and graft copolymer are from a ratio of about 10-to-1 (PVA-to-graft copolymer) to a ratio of about 1-to-2 (PVA-to-graft copolymer) parts by weight.

10 In a preferred embodiment, the ratio of PVA to graft copolymer is from about 5-to-1 to about 1.5-to-1 parts by weight.

In preferred formulations of the present invention, the total concentration of the polymer combination is from about 1.0% to about 3.0% by weight of the total formulation.

15 There are many advantages to using the PVA-graft copolymer combination.

First, the polymer combination coats the pesticidal agent used in the formulation and provides a protective layer between the pesticidal agent and the seed. This protective layer reduces any phytotoxicity that the pesticidal agent may have.

20 Second, the polymer combination eliminates the need for any significant concentration of low molecular weight (LMW) surfactants. In this context, by the term "significant", applicants mean a concentration higher than about 0.25% by weight of LMW surfactant in the formulation. LMW surfactants, particularly non-ionic surfactants, are known to disrupt protective lipophilic layers regulating
25 moisture uptake that surround the seed. The disruption of these lipophilic layers permits very rapid moisture intake upon planting, which can result in a decrease in germination. High molecular weight, water-soluble polymeric dispersants disclosed

in this application are less likely to degrade these protective layers. Further, many LMW surfactants are inherently phytotoxic.

Accordingly, the formulations of this invention require only trace amounts of LMW surfactants, for purposes of film wetting and coverage on the seed. Typically, only about 0.1% or less by weight of LMW surfactant is needed to achieve good wetting in a formulation comprising up to 50% of pesticidal agent. For comparison purposes, prior art suspension concentrates typically require from 1% to 20% by weight of LMW surfactants.

Third, water-soluble polymeric materials used in formulations of the invention provide for slower uptake and translocation of the pesticidal agent into the seeds. In prior art formulations, LMW surfactants are often used to enhance the uptake and the translocation of pesticidal agents into the seeds. However, quick uptake can exacerbate any toxicity that the surfactant or the pesticidal agent may possess, resulting in a decrease in germination.

Another advantage of the formulations of this invention is that they improve the adhesion of the pesticidal agent to the seeds. The PVA-graft copolymer combination is a good film former with high binding capacity. In many applications, this quality alone is sufficient to secure the pesticidal agent on the seeds and to prevent it "dusting off" during typical seed handling. Therefore, there is no need for polymer additions by the seed treater.

In addition, the PVA-graft copolymer combination is very water-soluble and safe on seeds. Seeds coated with the film formed by the formulations of the present invention can easily be re-hydrated by soil moisture. The film does not function as a limiting factor in the transport of moisture into seeds. The seeds' normal lipophilic layers are preserved and remain the controlling factor in moisture uptake by the seeds. Accordingly, good seed germination and coating adhesion are maintained.

Furthermore, the PVA-graft copolymer combination is compatible with dispersant systems employed in many commercial polymer emulsions. This

compatibility permits the incorporation of polymer emulsions directly into the seed treatment formulation at the point of manufacture without loss in stability.

Plasticizers

Plasticizers that can be used in formulations of the present invention preferably comprise a blend of liquid plasticizers and solid plasticizers. As used herein the term "plasticizer" refers to a substance that is used to modify the film produced by the formulations, to allow faster drying, and to impart greater moisture sensitivity without the need for tack that can impair the flow of the seed in handling and planting equipment.

The plasticizer modifies the physical properties of the polymer film deposited on a surface. Tack and adhesion strength are the properties of particular interest. The liquid plasticizer's effect on the film is normally opposite to that imparted by the solid plasticizer. The liquid plasticizer normally increases tack, and the solid plasticizer normally decreases it. A blend of liquid and solid plasticizers can then be used to mitigate or cancel the effects of an individual plasticizer, thereby allowing much higher concentrations of a liquid-solid plasticizer blend to be used in comparison to (say) just a liquid one. In this manner, the PVA film can be extended by the blend of plasticizers to produce a more enveloping, more voluminous mass separating the pesticidal agent(s) from the seed surface without introducing tack or excessively degrading the film's other physical properties.

In formulations of the present invention, liquid plasticizers function as humectants. Normally, they are water-miscible and function as a slower evaporating component of the water-polyol liquid vehicle in the formulations, slowing the drying rate on application. The hygroscopic nature of these materials when combined with water also reduces the rate of water loss, which further reduces the drying rate. Therefore, the plasticizer may be used to control the drying rate of the formulation.

Liquid plasticizers that can be used in accordance with this invention are generally low molecular weight alkyl glycols or polyols (diols or triols), wherein the alkyl group is from 2 to 6 carbons in length. Specific examples include but are not

limited to polyethylene glycol (*e.g.*, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol), propylene glycol, dipropylene glycol, butanediol, hexylene glycol, glycerol, and the like. Presently preferred glycols are propylene glycol, glycerol, dipropylene glycol, and trimethylene glycol.

5 In formulations of the present invention, solid plasticizers are normally water-miscible. Furthermore, solid plasticizers can be chosen to blush in the coating to reduce the dry-tack of the final film. If a solid plasticizer micro-crystallizes within the film, micro fractures can be introduced into the film to increase its moisture permeability. Reduction or retardation of germination by the formulation
10 is thereby avoided.

 Solid plasticizers that can be used in accordance with this invention are generally polyols, ureas, low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, and their salts. Generally, suitable solid plasticizers have a melting point above 50° C and are soluble in water to at least about 9% at 0° C. In a preferred embodiment,
15 solid plasticizers are soluble in water to at least about 15% at 0° C. Specific examples of suitable solid plasticizers include but are not limited to sorbitol, mannitol, xylitol, trimethylol propane, saccharides, (*e.g.*, glucose, sucrose, fructose, maltose, methyl glucoside, maltodextrin), urea, citric acid, tartaric acid, glycolic acid, and the like. Presently preferred solid plasticizers are sorbitol, trimethylol
20 propane, glucose, methyl glucoside and urea.

 In a preferred embodiment, the ratio of the liquid plasticizer to the solid plasticizer is from about 3-to-1 to about 1-to-3 parts by weight. Further, the total amount of plasticizer and the ratio of the liquid plasticizer to the solid plasticizer may be used to control the drying rate of formulations, their moisture sensitivity, and
25 tack of the deposited film.

Polymer Emulsions

 When adhesion requirements are high or when high coverage is desired, polymer emulsions (or latexes) based on polyvinyl acetate and/or ethylene vinyl acetate copolymers may be added to improve adhesion and seed appearance.

An advantage of formulations of this invention is that they are "all-inclusive", i.e. they allow for adding the polymer emulsions at the point of manufacture of the formulations, as opposed to adding them at the application site. Thus, package stability is not sacrificed and moisture uptake of seeds is not adversely affected.

Polymer emulsions that may be used in formulations of this invention are stabilized by PVA and thus, are PVA-compatible. The polymer emulsions may be added to formulations without causing "dispersant shock" that can result in an undesirable increase in viscosity or gelling. Further, since the stabilizing agents for formulation suspensions and polymer emulsions or latexes are similar, no dispersant is stripped off the latex particle or the pesticidal agent particle when they are mixed together. As a result, a stable, low viscosity mixture is obtained. This mixture is able to deposit the pesticidal agents and the polymers on seeds without the need for additional components.

Additionally, polymer emulsions may be useful to prevent the formation of an undesirable moisture barrier surrounding the seeds. Normally, films of latex dispersions containing sufficient amounts of PVA are re-dispersible in water. However, when LMW surfactants are present in seed treatment formulations, their micelles adsorb PVA, depleting the amount of PVA available to envelop the latex, polymer emulsion, or pesticidal agent particles. Thus, a permanent non-redispersible film may be formed which serves as a moisture barrier. A PVA-graft polymer combination forms a protective layer around the latex particles. This protective layer can then form a membrane that inhibits formation of this film or, alternatively, makes it re-dispersible. Thus, a permanent moisture barrier is not formed. Therefore, formulations of this invention may negate or mitigate the adverse effects of LMW surfactants on dispersion stability and seed germination that can be seen in the prior art formulations.

Specific examples of polymer emulsions usable in this invention include but are not limited to vinyl acetate homopolymer, vinyl acetate acrylic, styrene butadiene, styrene acrylic, or ethylene vinyl acetate copolymer emulsions in water,

51

and the like. They are typically 30 to 60% solids, with a particle sizes from about 100 nm (nanometers) to about 1000 nm.

In a preferred embodiment, polymer emulsions employ PVA as the protective colloid. Polymer emulsions stabilized with protective colloids that are PVA-compatible (*e.g.* dextrin) are also usable. In some cases, the protective colloid is unspecified or held proprietary. These materials must be evaluated individually for stability in the formulation and safety on the seeds with germination studies.

Commercially available usable polymer emulsions include but are not limited to Atlox Semkote (Croda Uniqema.) and Airflex® 1082 (Air Products and Chemicals, Inc.).

In a preferred embodiment, "Dur-O-Set"® (Celanese Ltd.) polymer emulsions are used.

Wetting Agents and Other Additives

In one embodiment of the invention, the formulations include wetting agents. Most commercially available wetting agents are usable for the purposes of this invention.

The concentration of the wetting agents should be the minimum concentration required to achieve good wetting and film formation. When suitable wetting agents are added, the formulation should wet and form a good film. Normally, suitable wetting agents are functional at 0.1% or less by weight of the total formulation.

Examples of suitable wetting agents include but are not limited to polyaryl alkoxyated phosphate esters and their potassium salts (*e.g.*, Soprophor® FLK (40% solids) made by Rhodia, Inc. and Stepfac® TSP PE-K (40% solids) made by Stepan Company, etc). Other suitable wetting agents include sodium dioctyl sulfosuccinates (*e.g.*, Geroon® SDS made by Rhodia, Inc., Aerosol® OT made by Cytec Industries), and ethoxylated alcohols (*e.g.*, Trideth-6; Rhodasurf® BC 610

made by Rhodia, Inc., Tersperse ® 4894 (about 88% solids) made by Huntsman Corp.).

In another embodiment, formulations of this invention contain typical additives used in similar formulations to improve package and handling properties.

5 Some typical additives include:

inorganic and organic thickeners (usually added to reduce settling in the package, like Van Gel B from R.T. Vanderbilt Co.);

clays (e.g., bentonite, attapulgite);

synthetic smectites (e.g., Laponite ® RD);

10 organic thickeners (e.g., Kelzan CC (xanthan gum) made by CP Kelco, Viscarins ® (carrageenan) made by FMC Biopolymer Corp., Carbopol ® polymers made by Noveon Corp., and Cellosize ® (hydroxyethyl cellulose) made by Dow Chemical Company);

15 Slip, antiblocking agents (e.g. MPP 611XF (a micronized wax from Micro Powders Inc.) or Michem Lube 156 (a wax emulsion from Michelman Inc));

defoamers (e.g., Surfynol ®104PG (a 50% solution of tetramethyl-5-decyne-4,7-diol in propylene glycol) made by Air Products and Chemicals, Inc., Agnique DFM ® 111S (silicone emulsion); and

20 preservatives (e.g., Proxel ® GXL made by Arch Chemicals, Inc. and Legend ® MK made by Rohm and Haas Company).

Also, a colorant may be added to the disclosed formulations to mark the seeds as coated with pesticides.

23

Representative Embodiments

All percents by weight and ratios for the components in the representative embodiments are for 100% active material, unless otherwise specified.

5 In a preferred embodiment, a formulation of this invention comprises:
20-to-50% by weight of the total formulation of a pesticidal agent;

1.0-to-3.0% by weight of the total formulation of a PVA-graft copolymer combination, wherein the PVA to graft copolymer ratio is from about 10-to-1 (PVA-to-graft copolymer) to about 1-to-2 (PVA-to-graft copolymer) parts by weight;

10 5.0-to-15% by weight of the total formulation of the blend of a liquid plasticizer and a solid plasticizer, wherein the ratio of liquid to solid plasticizer is from about 3-to-1 to about 1-to-3 parts by weight;

0-to-5.0% by weight of the total formulation of a wax slip agent or dispersion (weight percent is material "as supplied", usually about 20 to 50% solids in water);
15

0-to-5.0% by weight of the total formulation of a polymer emulsion (weight percent is material "as supplied", usually about 30 to 60% solids in water);

0.0-to-0.25% by weight of the total formulation of an LMW surfactant or another wetting agent;

20 0.1-to-1.0% by weight of the total formulation of additional formulation modifiers, such as organic and inorganic thickeners, defoamers, and antifoams; and

the balance of the formulation is water to total 100% by weight.

25 In a more preferred embodiment, the formulation is the same as above, except that the amount of pesticidal agent is from about 35% to about 50% by weight of the total formulation; the PVA to graft copolymer ratio is from about 5-to-

24

1 to about 1.5-to-1 parts by weight, and the amount of plasticizer is from about 7.0% to about 12.0% by weight of the total formulation.

The invention further relates to a method of applying the formulations to seeds. Techniques of seed treatment application are well known to those skilled in the art, and they may be used readily in the context of the present invention. The compositions of the present invention may be applied as a slurry or soak. Film coating and encapsulation may also be used. The coating processes are well known in the art and employ the techniques of film coating, encapsulation, immersion, etc. The method of application of the compositions of the present invention may be varied, and the invention is intended to include any technique that is to be used by one of skill in the art.

The invention further relates to a method of protecting seeds from pests comprising applying to seeds effective amounts of the formulations of the present invention.

In a preferred embodiment, the invention relates to a method of protecting seeds from pests whereby the PVA-graft copolymer combination provides a protective layer between the pesticidal agents and the seeds. In another preferred embodiment, the protective layer forms a membrane.

The phrase "effective amount" of the formulation means a sufficient amount of the formulation to provide the desired effect. In general, the formulation is employed in amounts that do not inhibit generation of the seeds and do not cause phytotoxic damage to the seeds. The amount of the formulation may vary depending on specific crops and other factors. It is well within the ordinary skill in the art to determine the necessary amount of the formulation.

The two most common application methods are slurry treatment and direct treatment. Specialized seed treatment equipment is available for each of these methods. Direct treaters meter the formulation directly onto the seed without dilution. Slurry treaters meter a water-diluted slurry made from the seed treatment

25

formulation. The latter case will be explained in more detail to illustrate the application method.

For the slurry treatment, a known amount of formulation, containing the pesticidal agent, is diluted in water to a specific volume, and then this slurry is applied to a fixed amount of seed. The total volume of slurry (in milliliters) used per 1Kg of seed is called the slurry rate. It is fixed and determined by the type of seed and equipment used. Table A below gives the typical slurry rates for treating the seeds of a number of crops. The amount (grams) of pesticidal agent needed on 1Kg of seed is called the application rate. This application rate is determined experimentally, and is the amount of pesticidal agent needed to control the problem pest. For seed treatments, this application rate can range from 0.001gram active ingredient (a.i.) per 1Kg of seed to 5g a.i./1Kg of seed, depending on the inherent pesticidal effectiveness of the active ingredient. Given a target application rate, one can calculate the volume of formulation needed to deliver the desired application rate by using the formulation's loading, that is, by dividing the application rate by the grams of pesticidal agent in a liter of formulation. This volume of "formulation needed" is then subtracted from the total slurry rate to determine the amount of water needed for dilution. The slurry mixture, also called the application mixture, is then simply the volume of "formulation needed" for 1Kg of seed diluted with water to give the total volume of slurry needed for 1Kg of seed, the slurry rate. The total amount of slurry made can then be scaled to the actual amount of seeds to be treated.

For example, if one wants to treat 0.5 Kg of field corn seed by applying 0.6 g a.i. per 1Kg of seed (the application rate) and one is given a seed treatment formulation (A) that contains 48% active ingredient (a.i.) with a formulation density of 1.25 grams/mL, the slurry treatment proceeds as follows. From Table A, one finds that a slurry rate of 9.4 milliliters per 1Kg of seed should be used. From the properties of formulation (A), one calculates the loading to be 600 g a.i. per Liter ($= 0.48 \times 1,250 \text{ g/L} = 600 \text{ g a.i./L}$). To deliver 0.6g a.i. per 1Kg of seed, one will need 0.001L or 1 ml of formulation ($= 0.6 \text{ g a.i./} 600 \text{ g a.i./L}$) per 1Kg of seed. The application mixture (slurry mixture) for 1 KG of seed is simply 1 ml of formulation

(A) diluted with 8.4 ml of water (1ml + 8.4 ml = 9.4ml). To treat 0.5 kg of seed one would apply 4.7 ml (=9.4 ml/Kg of seed * 0.5Kg of seed) of the application mixture.

For small applications, a Hege 11 (Manufactured by Wintersteiger Inc of Salt Lake City UT) seed treater can be used. This treater was used for all treatments cited in this invention. In this equipment, the seeds (0.5Kg in field corn example above) are placed in a bowl that is equipped with a rotating disk at the bottom. The unit is started and the seeds flow in a circular motion around the sides of the bowl, driven by the rotating disk. The treater is also equipped with a smaller centrifugal disk located within the bowl, above the bottom disk, and in the plane of the seed flow. The application mixture (4.7ml from example above) is pipetted onto the disk, which sprays the application mixture outward to coat the seeds swirling about the bowl. After 30 to 40 seconds, the unit is stopped and emptied. The seeds have now been treated with 0.6g a.i. per Kg. and are ready for planting. Commercial equipment can vary in the design of the metering method, but the basic operating principle is the same. A fixed volume of application mixture is metered onto a given weight of seed.

27

TABLE A

Slurry Rates		
Crop	Slurry Rate (fl.oz./cwt. Seed)	Slurry Rate (mls./KG seed)
Sweet Corn	19.4	12.6
Field Corn	14.4	9.4
Sorghum	14.2	9.2
Soybeans	8	5.2
Cotton	27	17.6
Beans	7.1	4.6
Peas	8.5	5.5
Lentil	8.5	5.5
Rice	32	20.8
Barley	10.8	7
Wheat	16	10.4
Alfalfa	19.6	12.6
Sunflower	16	10.4
Peanut	12	7.8
Sugar Beet	72	46.8
Chickpea	7.1	4.6

As used herein, all numerical values relating to amounts, weight percentages and the like, are defined as “about” or “approximately” each particular value, plus or minus 10%. For example, the phrase “at least 5.0% by weight” is to be understood as “at least 4.5% to 5.5% by weight.” Therefore, amounts within 10% of the claimed values are encompassed by the scope of the claims.

The following examples are intended to illustrate the present invention and to teach one of ordinary skill in the art how to make and use the invention. They are not intended to be limiting in any way.

10 EXAMPLES

Example 1

Preparation of an Aqueous Seed Treatment Formulation

28

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 1.

Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution appears clear. Then, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company) are added. The mixture is stirred for about 10 minutes. Then, Tersperse ® 2500, Tersperse ® 4894, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20 minutes. All mixing is done at room temperature.

Mill Base Preparation

Clothianidin Technical (98.2% purity, supplied by Sumitomo Chemical Company, Ltd.) is added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes to "wet-out" clothianidin particles. The resulting crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 3 hours at 3,000-4,000 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size between 1.0 microns to 1.5 microns, with 90% of the particle below 5 microns, is acceptable.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the basket mill and transferred to a one liter bottle. The yield is recorded. In a separate container, 0.17 g of Kelzan ® (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in 33.83 g of water 2. While stirring the mill base with a laboratory mixer, Kelzan solution is added to the vortex in an amount adjusted proportionally to the yield from the mill.

As a result, a 5 pounds per gallon suspension concentrate of clothianidin suitable for application to seeds is prepared. The formulation contains about 0.06% LMW surfactant (from Tersperse® 4894). The formulation also contains 0.272% graft copolymer (from Tersperse® 2500) and about 1.4% PVA (from Celvol® 24-203), a 5-to-1 ratio of PVA to graft copolymer.

Other properties of the resulting formulation are as follows: 47.4% clothianidin content; specific gravity of 1.269; pH is 6.6; viscosity is 160 cP at 50s-1 (pumping shear) and 2500 cP at 0.5s-1 (at rest, settling shear). Low shear viscosity depends on the amount of a thickener (i.e., Kelzan).

10 TABLE 1

Ingredient	% in Formulation	Weight (grams)
Water 1	27.544	179.04
Laponite RD	0.151	0.98
Celvol 24-203 (24% _s)	5.814	37.79
Propylene glycol	4.419	28.72
Sorbitol Soln (70%)	7.675	49.89
Tersperse 2500 (35% _s)	0.777	5.05
Tersperse 4894 (88% _s)	0.070	0.45
Surfynol 104PG	0.065	0.42
Kelzan CC	0.027	0.17
Water 2	5.205	33.83
Clothianidin Techn (98.2%)	48.253	313.64
Total	100.000	650.00

Example 2

Preparation of Another Seed Treatment Formulation

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 2.

Liquid Vehicle Preparation and Mill Base Preparation

30

Same as in Example 1.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the basket mill and transferred to a one liter bottle. The yield is recorded. To the mill base, Airflex ® 1082 (a polymer emulsion, ethylene vinyl acetate copolymer, from Air Products and Chemicals, Inc.) is added at the amount in Table 2 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for about 15 minutes. Then, a wax emulsion, Michem Lube ® 156 Kosher (a carnauba wax emulsion from Michelman Inc.), is added at the amount in Table 2 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for about 15 minutes. In a separate container, 0.17 g of Kelzan ® (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in water 2. While stirring the mill base with a laboratory mixer, Kelzan solution is added to the vortex in an amount adjusted proportionally to the yield from the mill.

As a result, a 5 pounds per gallon suspension concentrate of clothianidin suitable for application to seeds is prepared. The formulation contains about 0.06% LMW surfactant (from Tersperse ® 4894). The formulation also contains 0.272% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.4% PVA (from Celvol ® 24-203), a 5-to-1 ratio of PVA to graft copolymer.

Some properties of the resulting formulation are as follows: 47.4% clothianidin content; specific gravity is 1.269; pH is 6.7; viscosity is 193 cP at 50s-1 (pumping shear) and 6200 cps at 0.5s-1 (at rest, settling shear).

31

TABLE 2

Ingredient	% in Formulation	Weight (grams)
Water 1	27.546	179.05
Laponite RD	0.151	0.98
Celvol 24-203 (24%s)	5.814	37.79
Propylene glycol	4.419	28.72
Sorbitol Soln (70%)	7.675	49.89
Tersperse 2500 (35%s)	0.777	5.05
Tersperse 4894 (88%s)	0.070	0.45
Surfynol 104PG	0.065	0.42
Kelzan CC	0.027	0.17
Airflex 1082	2.843	18.48
Water 2	1.034	6.72
Michem Lube 156 Kosher	1.327	8.62
Clothianidin Techn (98.2%)	48.253	313.64
Total	100.000	650.00

Example 3

Preparation of Another Seed Treatment Formulation

5 The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 3.

Liquid Vehicle Preparation

10 Water 1 is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution appears clear. Then, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company) are added. The mixture is stirred for about 10 minutes. Then, Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are
15 added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

Mill Base Preparation

Clothianidin Technical (98.2% purity, supplied by Sumitomo Chemical Company, Ltd.) is added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes to "wet-out" clothianidin particles. The resulting crude dispersion is then placed in the input funnel of a horizontal bead mill (Eiger Laboratory Mini Mill, Model M250). High wear resistant zirconium silica beads of about 0.8mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 11 minutes at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.0 micron, with 90% of the particle below 4 microns, is acceptable.

Finishing Formulation

The mill-base is removed from the mill and transferred to a one liter bottle. The yield is recorded. To the mill base, Dur-O-Set Elite Ultra (25135A) (a polymer emulsion, ethylene vinyl acetate copolymer, from Celanese) is added at the amount in Table 3 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for about 15 minutes. Then, micronized polyethylene wax, MPP 611XF (a wax from Micro Powders Inc.) is added at the amount in Table 3 after adjustment for the yield. The mixture is stirred at high sheer for about 15 minutes. In a separate container, 0.22 g of Kelzan ® (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in water 2 using a Waring blender. While stirring the mill base with a laboratory mixer, Kelzan solution is added to the vortex in an amount adjusted proportionally to the yield from the mill.

As a result, a 5 pounds per gallon suspension concentrate of clothianidin suitable for application to seeds is prepared. The formulation contains about 0.098% LMW surfactant (from Stepfac ® TSP PE-K). The formulation also contains 0.411% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.36% PVA (from Celvol ® 24-203), a 3.3-to-1 ratio of PVA to graft copolymer.

33

Some properties of the resulting formulation are as follows: 48.0% clothianidin content; specific gravity is 1.248; pH is 5.7; viscosity is 187 cP at 50s-1 (pumping shear) and 8590 cps at 0.3s-1 (at rest, settling shear).

TABLE 3

Ingredient	% in Formulation	Weight (grams)
Water 1	28.892	187.80
Laponite RD	0.151	0.98
Celvol 24-203 (24%s)	5.655	36.76
Propylene glycol	4.298	27.94
Sorbitol Soln (70%)	6.140	39.91
Tersperse 2500 (35%s)	1.174	7.63
Stepfac TSP PE-K (40%s)	0.244	1.59
Surfynol 104PG	0.063	0.41
Kelzan CC	0.034	0.22
Dur-O-Set Elite Ultra (25135A)	2.824	18.36
Water 2	1.344	8.74
MPP 611XF	0.301	1.96
Clothianidin Techn (98.2%)	48.880	317.72
Total	100.000	650.00

5

Example 4

Preparation of Another Seed Treatment Formulation

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 4.

10 Van Gel B Premix4

The Van Gel B ® Granules (from RT Vanderbilt Co.), 2.28 grams, are added to 54.72g of water. The mixture is stirred at 800 rpms for 2 hours at room temperature to hydrate the clay. The 4% premix is used below as indicated.

Liquid Vehicle Preparation

The weights are given in Table 4, Column B. Water is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, the Van Gel B Premix4, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac ® TSP PE-K, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

Mill Base Preparation

Clothianidin Technical (98.1% purity, supplied by Sumitomo Chemical Company, Ltd.) is added (Table 6, Column B) to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes at high speed to "wet-out" clothianidin particles. The resulting crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 2 hours at 3,000-3,500 rpms, and room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.0 microns, with 90% of the particle below 4 microns, was obtained.

EP Diluent Preparation

The weights are given in Table 4, Column D. Water is added to a one-liter stainless steel beaker. While stirring, the Van Gel Premix4, propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Legend ® MK, and the Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is placed under the Dispermat ® AE-C equipped with a small dissolver blade. The rpms are increased until a vortex forms in the mixture, then the Kelzan CC is dusted into the mixture. Mix at 2000rpms for 50 minutes to dissolve the Kelzan CC. The "EP Diluent" is now ready for use.

Final Formulation

In a two-liter beaker, while mixing, the 545.71 grams of "Mill Base" are diluted with 570.29 grams of "EP Diluent". The mixture is stirred for 1 hour to complete the formulation. A 2.13 pounds (a.i.) per gallon suspension concentrate of clothianidin suitable for seed application is obtained. The formulation contains about 0.15% LMW surfactant (from Stepfac ® TSP PE-K). The formulation also contains 0.364% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 0.245% PVA (from Celvol ® 24-203), a 1-to-1.5 ratio of PVA to graft copolymer.

TABLE 4

Column	A	B	C	D	A+C	B+D
Ingredient	% by wt in Formulation from Mill Base	Weight in Mill Base (g)	% by wt in Formulation from EP Diluent	Weight in EP Diluent (g)	% by wt in Final Formulation	Weight (g) in Final Formulation
Water	19.196	214.22	43.422	484.58	62.617	698.81
Van Gel B Premix4	1.719	19.19	3.301	36.84	5.020	56.02
Celvol 24-203 (24% <i>s</i>)	1.019	11.37	0.000	0.00	1.019	11.37
Propylene glycol	1.044	11.65	2.005	22.37	3.049	34.03
Sorbitol Soln (70%)	1.044	11.65	2.005	22.37	3.049	34.03
Tersperse 2500 (35% <i>s</i>)	1.041	11.62	0.000	0.00	1.041	11.62
Stepfac TSP PE-K (40% <i>s</i>)	0.372	4.15	0.000	0.00	0.372	4.15
Surfynol 104PG	0.036	0.40	0.068	0.76	0.104	1.16
Kelzan CC	0.000	0.00	0.298	3.33	0.298	3.33
Legend MK	0.000	0.00	0.002	0.03	0.002	0.03
Clothianidin Techn (98.1%)	23.427	261.45	0.000	0.00	23.427	261.45
Total	48.899	545.71	51.101	570.29	100.000	1116.00

10

Example 5

Example 5 is the same as Example 3, except that the post milling additions of a polymer emulsion and slip agent, Dur-O-Set Elite Ultra and MPP 611XF respectively, are not made. They are replaced by water. The Kelzan CC amount is also increased from 0.034% to 0.045% to maintain the viscosity.

15

Example 6

Preparation of Another Seed Treatment Formulation

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 5.

Kelzan CC 1.5% solution

In a separate container, 0.9 g of Kelzan ® CC (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in 59.1 g water using a Waring blender. This 1.5% solution is added in two places during the formulation preparation, first (1) to the liquid vehicle, and secondly (2) to finish the formulation after milling.

Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), glycerol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The 1.5% Kelzan CC I solution (in water) and the Michem Lube ® ML 156P (a carnauba wax emulsion from Michelman Inc. are then added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

Mill Base Preparation

Clothianidin Technical (98.2% purity, supplied by Sumitomo Chemical Company, Ltd.) is added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes to “wet-out” clothianidin particles. The resulting crude dispersion is then placed in the input funnel of a horizontal bead mill (Eiger Laboratory Mini Mill, Model M250). High wear resistant zirconium silica beads of about 0.8mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 11 minutes at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.0 micron, with 90% of the particle below 4 microns, is acceptable.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the mill and transferred to a one liter bottle. The yield is recorded. To the mill base, Water 2, Kelzan CC 2 (1.5% soln), and Legend MK are added at the amount in Table 5 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for about 60 minutes. As a result, a 5 pounds per gallon (a.i.) suspension concentrate of clothianidin suitable for application to seeds is prepared. Some properties of the resulting formulation are as follows: 47.8% clothianidin content; specific gravity is 1.265; pH is 6.16; viscosity is 185 cP at 50s-1 (pumping shear). The formulation contains about 0.098% LMW surfactant (from Stepfac ® TSP PE-K). The formulation also contains 0.411% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.36% PVA (from Celvol ® 24-203), a 3.3-to-1 ratio of PVA to graft copolymer.

TABLE 5

Ingredient	% by Wt in Formulation	Weight (g)
Water 1	24.148	304.27
Kelzan CC 1 (1.5%soln)	0.333	4.20
ML 156P	2.996	37.75
Celvol 24-203 (24%s)	5.654	71.24
Glycerol	4.298	54.15
Sorbitol Soln (70%)	6.140	77.37
Tersperse 2500 (35%s)	1.174	14.79
Stepfac TSP PE-K (40%s)	0.244	3.08
Surfynol 104PG	0.063	0.79
Water 2	1.875	23.62
Kelzan CC 2 (1.5%soln)	4.349	54.80
Legend MK	0.050	0.63
Clothianidin Techn (98.2%ai)	48.677	613.33
Total	100.00	1260.0

Seed Safety

To determine the effect of the formulations on germination, the formulations of Example 1 and Example 2 were coated on canola seed at a rate that deposited 400 g a.i. on 100 kilograms of seed along with a fungicide commonly used commercially. The seeds were stored, periodically sampled, and a "cold test" was

performed to determine rate of germination. The procedure is well known to those familiar with the art. In brief, seeds are placed in soil or paper towels lined with soil and exposed to cold (10°C) for a specified period, during which stress from imbibition, temperature, and microorganisms occurs. Following the cold treatment, the seeds are placed under favorable growth conditions and allowed to germinate. The percent of seeds that germinate are then measured. The results for the formulations of Example 1 and 2 are given below in Table 6. Neither formulation decreases the germination rate compared to the fungicide control alone, indicating that these formulations are safe on canola seeds over the 0, 3, 6 and 12 month storage times of the study. Tables 7 and 8 demonstrate the safety of the formulations of Examples 3 and 5 on both inbred and hybrid corn seed.

TABLE 6
Canola Seed Safety Study Over Time – Cold Test Germination (%)

Treatment	0 Month	3 Months	6 Months	12 Months
Fungicide CK (FC)	85	86	90	95
FC + Cruiser® 5FS @ 400	74	73	85	91
FC + Poncho® 600 @ 400	84	83	88	96
FC + Example 1 @ 400	84	83	87	93
FC + Example 2 @ 400	88	73	87	97
LSD (0.05)	8.846	14.71	6.592	3.394

Fungicide Check (FC) = Maxim® 4FS + Dividend 3FS + Apron® XL @ 1.8 + 25 + 7. All application rates equal the number of gms.a.i./100 KG seed.

TABLE 7
Saturated Cold Germination Results – Corn Inbred Seed Safety Study

Treatment	0 Month	3 Months	6 Months	12 Months
FC1 ¹	96	90	93	83
FC1 + Poncho® 1250 system ²	90	83	86	66

<u>FC1 + Example 3 @ 1.25³</u>	<u>97</u>	<u>91</u>	<u>95</u>	<u>86</u>
<u>FC1 + Example 5 @ 1.25</u>	<u>95</u>	<u>92</u>	<u>91</u>	<u>80</u>
<u>FC2⁴</u>	<u>96</u>	<u>92</u>	<u>94</u>	<u>80</u>
<u>FC2 + Cruiser® @ 1.25</u>	<u>90</u>	<u>84</u>	<u>74</u>	<u>57</u>
<u>FC2 + Example 5 @ 1.25</u>	<u>96</u>	<u>94</u>	<u>93</u>	<u>81</u>
<u>LSD (0.05)</u>	<u>3.631</u>	<u>4.131</u>	<u>4.814</u>	<u>7.806</u>

¹FC1 = Fungicide Check 1 (Maxim® 4FS + Trilex® FL + Apron® XL + Seed Colorant (2.5 + 5 + 3 gms.a.i./100 KG seed + 16 mls. colorant/100 KG seed.

²Poncho® 1250 system refers to Poncho® 600 @ 1.25 mg.a.i./kernel + Precise™ Seed Finisher 1007 polymer @ .6 fl.oz./cwt. Seed.

5 ³All Example rates were applied at 1.25 mg.a.i./kernel

⁴FC2 = Fungicide Check 2 (Maxim® 4FS + Dynasty® + Apron® XL + Seed Colorant (2.5 + 1 + 3 gms.a.i./100 KG seed + 16 mls. colorant/100 KG seed.

10 Table 7 shows that the formulations of Examples 3 and 5 of this invention have germination rates after 3 months that are equal to or better than the fungicide controls alone, and their absolute germination rates are 10% higher than the commercial neonicotinoids formulations at the same use rates, clothianidin in Poncho® and thiamethoxam in Cruiser®. The seed safety pattern of Examples 3 and 5 provides significant protection to corn inbred seed stored over time and
 15 continues through the 6 and 12 month germination evaluations, as portrayed in Table 7. Additionally, the same treatments applied to hybrid corn seed demonstrate the same trend of the formulations of Examples 3 and 5 that provide increased seed safety over time, as shown in Table 8, at 0, 6, and 12 months.

20

TABLE 8

Saturated Cold Germination Results – Corn Hybrid Seed Safety Study

<u>Treatment</u>	<u>0 Month</u>	<u>6 Months</u>	<u>12 Months</u>
<u>FC1¹</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>96</u>
<u>FC1 + Poncho® 1250 system²</u>	<u>93</u>	<u>96</u>	<u>93</u>
<u>FC1 + Example 3 @ 1.25³</u>	<u>97</u>	<u>98</u>	<u>94</u>

FC1 + Example 5 @ 1.25	<u>98</u>	<u>99</u>	<u>97</u>
FC2⁴	<u>97</u>	<u>99</u>	<u>94</u>
FC2 + Cruiser® @ 1.25	<u>94</u>	<u>94</u>	<u>90</u>
FC2 + Example 5 @ 1.25	<u>97</u>	<u>98</u>	<u>96</u>
LSD (0.05)	<u>2.385</u>	<u>2.610</u>	<u>3.256</u>

¹FC1 = Fungicide Check 1 (Maxim® 4FS + Trilex® FL + Apron® XL + Seed Colorant (2.5 + 5 + 3 gms.a.i./100 KG seed + 16 mls. colorant/100 KG seed.

²Poncho® 1250 system refers to Poncho® 600 @ 1.25 mg.a.i./kernel + Precise™ Seed Finisher 1007 polymer @ .6 fl.oz./cwt. Seed.

5 ³All Example rates were applied at 1.25 mg.a.i./kernel

⁴FC2 = Fungicide Check 2 (Maxim® 4FS + Dynasty® + Apron® XL + Seed Colorant (2.5 + 1 + 3 gms.a.i./100 KG seed + 16 mls. colorant/100 KG seed.

TABLE 9

10 **Seed Safety Profile in Hybrid Corn: Saturated Cold Test Results (%
Germination)**

Treatment	0 Month	3 Months	6 Months	12 Months
FC	85	81	67	84
FC + Poncho® 1250 ¹	78	64	62	68
FC + Poncho® 1250 system ²	86	77	71	69
FC + Example 1 ³	82	72	67	No Seed ⁴
FC + Example 1 + PSF 1007	89	74	63	81
FC + Example 2	79	72	68	80
LSD (0.05)	9.829	10.390	7.939	6.550

¹Poncho® 1250 is Poncho® 600 applied at 1.25 mg.a.i./kernel

²Poncho® 1250 system refers to Poncho® 600 @ 1.25 mg.a.i./kernel + Precise™ Seed Finisher (PSF) 1007 polymer @ .6 fl.oz./cwt. Seed.

15 ³All Example rates were applied at 1.25 mg.a.i./kernel

⁴No Seed indicates seed sample supply was depleted.

In Table 9, the formulations of Examples 1 and 2 of this invention are equivalent to or better than the commercial standard (Poncho® 1250) up to 1 year; at which point,

the formulations of the Examples have germination rates about 10% higher than the commercial standard (in absolute numbers).

TABLE 10

Insect Protection to Corn Seedlings Against Southern Corn Billbug
(*Sphenophorus callosus*)

5

Treatment and Application Rate	Plant Count (05.09.07)	Plants Damaged (05.09.07)	Plant Count (05.14.07)	Plants Damaged (05.14.07)	Yield (Bu/A) (09.05.07)
Untreated	299.3	44.0	280.0	86.3	89
Poncho® 600 @ 1.25 mg.a.i./seed	266.3	13.5	263.0	11.8	112
Example 5 @ 1.25 mg.a.i./seed	277.0	1.3	276.3	9.0	114
Example 3 @ 1.25 mg.a.i./seed	280.0	1.5	277.5	9.0	124
Counter® 15G @ 2 lbs./A	307.0	18.5	280.0	42.5	88
LSD (P=.05)	14.94	22.15	15.32	26.77	24.6
Standard Deviation	10.16	15.06	10.42	18.20	16.7
CV	3.55	140.1	3.78	79.58	15.13
Bartlett's X2	7.398	58.893	5.248	37.213	1.937
P(Bartlett's X2)	0.389	0.001*	0.63	0.0018	0.963

Table 10 shows that the formulations of Examples 5 and 3 of this invention are equivalent to or better than the commercial standard (Poncho®) in providing insect protection to corn seedlings against the Southern corn billbug (*Sphenophorus callosus*) insect.

10

TABLE 11

Wireworm Protection to Winter Wheat Seed and Seedlings

Treatment	Seedling Stands (October 30, 2006)
Untreated Check	13.750
Gauche® 600 FS @ 5 gms.a.i./100 KG seed	15.500
Gauche® 600 FS @ 31 gms.a.i./100 KG seed	17.250
Example 1 @ 5 gms.a.i./100 KG seed	17.000
Example 1 @ 30 gms.a.i./100 KG seed	17.250
LSD (.05)	1.3973

Table 11 provides evidence of the formulation of Example 1 providing insect protection to seed and seedlings when grown in fields infested with wireworms. The formulation of Example 1 tested at 5 and 30 gms.a.i./100 KG seed provided efficacy equal to or better than the commercial control neonicotinoid insecticide, Gaucho®, which contains the active ingredient, imidacloprid.

TABLE 12
Potato Seed-Piece Application: Protection Against Wingless Aphids

Treatment and Rate	Wingless Aphids/2 plants
Untreated Check	4.0
Cruiser® 5FS @ 0.16 fl.oz./cwt. seed	1.0
Admire® 2E @ 0.64 fl.oz./cwt. seed	3.0
Example 4 @ .4 fl.oz./cwt. seed	1.3
Example 4 @ .6 fl.oz./cwt. seed	0.8

Table 12 shows that application of the formulation of Example 4 to plant propagules such as potato seed-pieces provides long-term protection to plant parts. The formulation of Example 4 applied at comparable rates to commercial controls Cruiser® (thiomethoxam) and Admire® (imidacloprid) gave similar or better protection against wingless aphids.

Example 7

Preparation of another seed treatment formulation

The amounts and the percent composition of the formulation ingredients are listed in Table 13.

Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a 1.2 liter stainless steel beaker. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution clears. Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Atlox ®

4913, Rhodasurf® BC 610, and Surfynol® 104PG (50% solution of Surfynol® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature.

Mill Base Preparation

- 5 Clothianidin technical is added to the liquid vehicle while stirring. The mixture is stirred for about 20 minutes. The crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 2 hours at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. The milling is completed when a median particle size of 1.4 microns, with 90% of the particle below 5 microns, is achieved.
- 10

Finishing Formulation

- The mill base is removed from the mill and transferred to a 1 liter jar. The yield is recorded. To the mill base, a pre-dissolved solution of Kelzan CC, Legend MK, and water 2 are added in the amounts listed in Table 13 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for one hour. A 5 pounds (clothianidin) per gallon suspension concentrate suitable for application to seeds is obtained. The formulation contains about 0.095% wetting agent (from Rhodasurf® BC610), 0.278% graft copolymer (from Atlox® 4913), and about 1.4% PVA (from Celvol® 24-203), a 5-to-1 PVA to graft copolymer ratio.
- 15
- 20

TABLE 13

Ingredient	% in Formula tion	Weight (grams)
Water 1	28.152	189.16
Laponite RD	0.095	0.64
Celvol 24-203 (24%s)	5.935	39.88
Propylene glycol	4.511	30.31
Sorbitol Soln (70%)	7.834	52.64
Atlox 4913 (35%s)	0.793	5.33
Rhodasurf BC 610 (100%s)	0.095	0.64
Surfynol 104PG	0.067	0.45
Kelzan CC	0.027	0.18
Legend MK	0.000	0.00017
Water 2	3.234	21.73
Clothianidin Techn (98.2%)	49.256	330.96
Total	100.000	671.92

Example 8

Preparation of another seed treatment formulation

5 The amounts and the percent composition of the formulation ingredients are listed in Table 14.

Liquid Vehicle Preparation

10 Water 1 is added to a 1.2 liter stainless steel beaker. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution clears. A 10% solution of Celvol ® V 03/240 dissolved in water is added, and stirred for 10 minutes. The propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac® TSP PE-K, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20
15 minutes at room temperature.

Mill Base Preparation

- Clothianidin technical is added to the liquid vehicle while stirring. The mixture is stirred for about 20 minutes. The crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system).
- 5 Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 2 hours at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. The milling is completed when a median particle size of 1.4 microns, with 90% of the particle below 5 microns, is achieved.

Finishing Formulation

- 10 The mill base is removed from the mill and transferred to a 1 liter jar. The yield is recorded. To the mill base, a pre-dissolved solution of Kelzan CC, Legend MK, and water 2 are added in the amounts listed in Table 14 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for one hour. A 5 pounds (clothianidin) per gallon suspension concentrate suitable for application to seeds is obtained. The
- 15 formulation contains about 0.096% wetting agent (from Stepfac ® TSP PE-K), 0.406% graft copolymer (from Tersperse ® 2500), and about 1.36% PVA (from Celvol ® V 03/240), a 3.3-to-1 PVA to graft copolymer ratio.

46

TABLE 14

Ingredient	% in Formula tion	Weight (grams)
Water 1	23.056	149.864
Laponite RD	0.150	0.975
Celvol V 03/240 (10%s)	13.580	88.27
Propylene glycol	2.120	13.78
Sorbitol Soln (70%)	9.090	59.085
Tersperse 2500 (35%s)	1.160	7.54
Stepfac TSP PE-K (40%s)	0.240	1.56
Surfynol 104PG	0.063	0.4095
Kelzan CC	0.033	0.2145
Legend MK	0.001	0.0065
Water 2	2.167	14.0855
Clothianidin Techn (98.2%)	48.340	314.21
Total	100.000	650.00

Example 9

Preparation of another seed treatment formulation

- 5 The amounts and the percent composition of the formulation ingredients are listed in Table 15.

Liquid Vehicle Preparation

- 10 Water 1 is added to a 1.2 liter stainless steel beaker. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution clears. Celvol ® 09-523, propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Tersperse® 4894, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature.

15 Mill Base Preparation

Clothianidin technical is added to the liquid vehicle while stirring. The mixture is stirred for about 20 minutes. The crude dispersion is then placed in a

basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 2 hours at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. The milling is completed when a median particle size of 1.4 microns, with 90% of the particle below 5 microns, is achieved.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the mill and transferred to a 1 liter jar. The yield is recorded. To the mill base, a 2.5% aqueous solution of Kelzan CC, Legend MK (added 130 ppm), Airflex 1082, and Michem Lube 156 are added in the amounts listed in Table 15 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for one hour. A 5 pounds (clothianidin) per gallon suspension concentrate suitable for application to seeds is obtained. The formulation contains about 0.067% wetting agent (from Tersperse ® 4894), 0.3% graft copolymer (from Tersperse ® 2500), and about 0.6% PVA (from Celvol ® 09-523), a 2-to-1 PVA to graft copolymer ratio.

TABLE 15

Ingredient	% in Formula tion	Weight (grams)
Water I	27.66	190.2
Laponite RD	0.14	1.0
Celvol 09-523 (9.5% <i>s</i>)	5.81	40.0
Propylene glycol	4.41	30.3
Sorbitol Soln (70%)	7.66	52.6
Tersperse 2500 (35% <i>s</i>)	0.83	5.7
Tersperse 4894 (88% <i>s</i>)	0.08	0.52
Surfynol 104PG	0.07	0.45
Kelzan CC (2.5% <i>soln</i>)	1.06	7.3
Legend MK	0.00	0.0
Airflex 1082	2.84	19.5
Michem Lube 156 Kosher	1.32	9.1
Clothianidin Techn (98.2%)	48.14	331.0
Total	100.000	687.55

Example 10

Preparation of another seed treatment formulation

The amounts and the percent composition of the formulation ingredients are listed in Table 16.

5 Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a 1.2 liter stainless steel beaker. While stirring, Van Gel ES is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 60 minutes to hydrate the Van Gel. Celvol ® 24-203, glycerol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac® TSP PE-K, and Surfynol
10 ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature.

Mill Base Preparation

Clothianidin technical is added to the liquid vehicle while stirring. The
15 mixture is stirred for about 20 minutes. The crude dispersion is then placed in the input funnel of a horizontal bead mill (Eiger Laboratory Mini Mill, Model M250). High wear resistant zirconium silica beads of about 0.8mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 15 minutes at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. The milling is completed when a
20 median particle size of 1 micron, with 90% of the particle below 4 microns, is achieved.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the mill and transferred to a 2 liter beaker. The yield is recorded. To the mill base, a pre-dissolved solution of Kelzan CC and
25 Legend MK in water 2 is added in the amounts listed in Table 16 after adjustment for the yield. The Michem Lube 156P is then added in the amount listed after adjusted for yield. The mixture is stirred for one hour. A 5 pounds (clothianidin)

per gallon suspension concentrate suitable for application to seeds is obtained. The formulation contains about 0.098% wetting agent (from Stepfac ® TSP PE-K), 0.411% graft copolymer (from Tersperse ® 2500), and about 1.36% PVA (from Celvol ® 24-203), a 3.3-to-1 PVA to graft copolymer ratio.

TABLE 16

Ingredient	% in Formula tion	Weight (grams)
Water 1	27.550	345.75
Van Gel ES	0.150	1.88
Celvol 24-203 (24%s)	5.655	70.97
Glycerol	4.298	53.94
Sorbitol Soln (70%)	6.140	77.06
Tersperse 2500 (35%s)	1.174	14.73
Stepfac TSP PE-K (40%s)	0.244	3.06
Surfynol 104PG	0.063	0.79
Kelzan CC	0.045	0.56
Legend MK	0.050	0.63
Water 2	2.955	37.09
Michem Lube 156P	3.000	37.65
Clothianidin Techn (98.2%)	48.676	610.88

5

Example 11

Preparation of an Aqueous Seed Treatment Formulation

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 17.

10 Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution appears clear. Then, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels
15 Midland Company) are added. The mixture is stirred for about 10 minutes. Then,

Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

Mill Base Preparation

5 Ethaboxam Technical (98.5% purity, supplied by Sumitomo Chemical Company) is added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes at high speed to "wet-out" ethaboxam particles. The resulting crude dispersion is then placed in the input funnel of a horizontal bead mill (Eiger Laboratory Mini Mill, Model M250). High
10 wear resistant zirconium silica beads of about 0.8mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 6 minutes at 3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 0.8 micron, with 90% of the particle below 4 microns, is acceptable.

Finishing Formulation

15 The mill base is removed from the mill and transferred to a two liter beaker. The yield is recorded. In a separate container, the Kelzan ® (Xanthan gum from CP Kelco) and the Legend MK are pre-dissolved in water 2 using a Waring blender to form the Kelzan solution. While stirring the mill base with a laboratory mixer, the Kelzan solution is added to the vortex in an amount adjusted proportionally to the
20 yield from the mill.

 As a result, a 3.6 pound (a.i.) per gallon suspension concentrate of ethaboxam suitable for application to seeds is prepared. The formulation contains about 0.053% LMW surfactant (from Stepfac TSP PE-K). The formulation also contains 0.224% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.11% PVA
25 (from Celvol 24-203), a 5.0:1 ratio of PVA to graft copolymer. Some properties of the resulting formulation are as follows: 39.8% ethaboxam content; specific gravity is 1.108; pH is 7.2; viscosity is 107 cP at 50s-1 (pumping shear).

TABLE 17

Ingredient	% by Weight in Formulation	Weight (g)
Water	43.088	477.160
Laponite RD	0.149	1.650
Celvol 24-203 (24%s)	4.629	51.261
Propylene glycol	3.514	38.917
Sorbitol Soln (70%)	5.020	55.592
Tersperse 2500(35%s)	0.640	7.082
Stepfac TSP PE-K (40%s)	0.133	1.473
Surfynol 104PG	0.053	0.589
Water	2.247	24.885
Kelzan CC	0.099	1.095
Legend MK	0.001	0.014
Ethaboxam Techn (98.5%)	40.426	447.681
Total	100.000	1107.4

Example 12

Preparation of an Aqueous Seed Treatment Formulation

5 The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 18.

Liquid Vehicle Preparation

10 Water 1 is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Laponite ® RD is dusted into the vortex. The mixture is stirred for about 30 minutes or until the solution appears clear. Then, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company) are added. The mixture is stirred for about 10 minutes. Then, Tersperse ® 2500, Soprophor FLK, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are
15 added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23°C).

Mill Base Preparation

Metconazole Technical (98.7% purity, supplied by Kureha Corporation) is added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes at high speed to "wet-out" metconazole particles. The
5 resulting crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 4 hours at 3,000-3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.6 microns, with 90% of the particle below 5.5 microns, was
10 obtained.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the mill and transferred to a two liter beaker. The yield is recorded. In a separate container, the Kelzan ® (Xanthan gum from CP Kelco) and the Legend MK are added to water 2 and dissolved using a Waring
15 blender to form the Kelzan solution. While stirring the mill base with a laboratory mixer, the Kelzan solution is added to the vortex in an amount adjusted proportionally to the yield from the mill.

As a result, a 3.6 pound (a.i.) per gallon suspension concentrate of metconazole suitable for application to seeds is prepared. The formulation contains
20 about 0.079% LMW surfactant (from Soprophor ® FLK). The formulation also contains 0.33% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.64% PVA (from Celvol ® 24-203), a 5.0:1 ratio of PVA to graft copolymer.

TABLE 18

Ingredient	% in Formulation	Weight (g)
Water 1	33.870	372.57
Laponite RD	0.153	1.69
Celvol 24-203 (24% _s)	6.839	75.23
Propylene glycol	5.198	57.17
Sorbitol Soln (70%)	7.426	81.68
Tersperse 2500 (35%)	0.947	10.41
Soprophor FLK (40%)	0.197	2.17
Surfynol 104PG (50%)	0.077	0.84
Water 2	4.707	51.78
Kelzan CC	0.045	0.49
Legend MK	0.007	0.08
Metconazole (98.7% _{a.i.})	40.528	445.81
<i>Total</i>	100.000	1100

Example 13Preparation of Another Seed Treatment Formulation

- 5 The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 19.

The preparation is the same as Example 12. The weights for the components referenced in the three steps - The Liquid Vehicle Preparation, Mill Base Preparation, and Finishing Formulation - are taken from Table 19. The wetting agent is Stepfac TSP PE-K, which replaces the Soprophor FLK.

10

SA

TABLE 19

Ingredient	% in Formulation	Weight (g)
Water 1	34.594	385.73
Laponite RD	0.150	1.67
Celvol 24-203 (24%s)	5.654	63.04
Propylene glycol	4.301	47.95
Sorbitol Soln (70%)	6.143	68.50
Tersperse 2500 (35%)	0.979	10.91
Stepfac TSP PE-K (40%)	0.600	6.68
Surfynol 104PG (50%)	0.073	0.82
Michem Lube 156	2.791	31.12
Water 2	4.085	45.55
Kelzan CC	0.100	1.12
Legend MK	0.004	0.05
Metconazole (98.7%a.i.)	40.527	451.89
Total	100.000	1115.04

The finished formulation from Example 13 is a 3.7 pound (a.i.) gallon, or 446 grams (active ingredient) per liter, suspension concentrate of metconazole that is suitable for application to seeds. The formulation contains 40% metconazole by weight that mills to a median particle size of 1.3 microns (10^{-6} meters), and has a density of 1.11g/cm³.

The formulation contains about 0.24% LMW surfactant (from Stepfac ® TSP PE-K). The formulation also contains 0.342% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.36% PVA (from Celvol ® 24-203), a 4:1 ratio of PVA to graft copolymer.

Example 14

Preparation of Another Seed Treatment Formulation

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 20.

Kelzan CC 1.5% solution

SS

In a separate container, 1.11 g of Kelzan ® CC (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in 72.89 g water using a Waring blender. This 1.5% solution is added in two places during the formulation preparation, first (1) to the liquid vehicle, and secondly (2) to finish the formulation after milling.

5 Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a one liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), glycerol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The 1.5% Kelzan CC 1 solution (in water) and the Michem Lube ® ML 156P (a carnauba wax emulsion from Michelman Inc. are then added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

Mill Base Preparation

15 Metconazole Technical (98.7% purity, supplied by Kureha Corporation) is added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes at high speed to "wet-out" metconazole particles. The resulting crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 20 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 4 hours at 3,000-3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.5 microns, with 90% of the particle below 5.5 microns, was obtained.

Finishing Formulation

25 The mill base is removed from the mill and transferred to a two liter beaker. The yield is recorded. To the mill base, Water 2, Kelzan CC 2 (1.5% soln), and Legend MK are added at the amount in Table 20 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for about 60 minutes. A 40% Metconazole suspension concentrate

56

is obtained that is suitable for application to seeds. The formulation contains about 0.21% LMW surfactant (from Stepfac ® TSP PE-K). The formulation also contains 0.35% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.36% PVA (from Celvol ® 24-203), a 3.9:1 ratio of PVA to graft copolymer.

5

TABLE 20

Ingredient	% by Wt in Formulation	Weight (g)
Water 1	31.660	351.93
Kelzan CC 1 (1.5%sdn)	0.331	3.68
ML 156P	2.803	31.16
Celvol 24-203 (24%s)	5.650	62.84
Glycerol	4.300	47.80
Sorbitol Soln (70%)	6.140	68.28
Tersperse 2500 (35%s)	1.003	11.14
Stepfac TSP PE-K (40%s)	0.525	5.83
Surfynol 104PG	0.073	0.82
Water 2	0.605	6.72
Kelzan CC 2 (1.5%sdn)	6.330	70.31
Legend MK	0.050	0.56
Metconazole Techn (98.7%ai)	40.530	450.44
Total	100.00	1111.5

Example 15

Preparation of a Seed Treatment Formulation containing both insecticide and fungicide

10

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 21.

Kelzan CC 2.7% solution

15

In a separate container, 2.7 g of Kelzan ® CC (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in 97.3 g water using a Waring blender. This 2.7% solution is added in two places during the formulation preparation, first (1) to the liquid vehicle, and secondly (2) to finish the formulation after milling.

Sf

Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a two liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, sorbitol (70% solution from Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, 5 Tersperse ® 4894, and Surfynol ® 104PG (50% solution of Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added. The 2.7% Kelzan CC 1 solution (in water) and the Michem Lube ® ML 156P (a carnauba wax emulsion from Michelman Inc.) are then added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

10 Mill Base Preparation

Clothianidin Technical (98.8% purity, supplied by Sumitomo Chemical Company) and Flutolanil Technical (98.7% purity, supplied by Gowan Company of Yuma, Arizona USA) are added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes at high speed to 15 "wet-out" the particles of technical. The resulting crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 4 hours at 3,000-3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.74 microns, with 90% of 20 the particle below 5.0 microns, was obtained.

Finishing Formulation

The mill base is removed from the mill and transferred to a 2 liter beaker. The yield is recorded. To the mill base, Water 2, Kelzan CC 2 (2.7% soln), and Legend MK are added at the amount in Table 21 after adjustment for the yield. The 25 mixture is stirred for about 60 minutes. A 40.5% suspension concentrate in total technicals (24.3% clothianidin and 16.2% flutolanil) is obtained that is suitable for application to seeds. The formulation contains about 0.21% LMW surfactant (from Tersperse ® 4894). The formulation also contains 0.42% graft copolymer (from

Tersperse ® 2500) and about 1.37% PVA (from Celvol ® 24-203), a 3.26:1 ratio of PVA to graft copolymer.

TABLE 21

Ingredients	% by Weight in Formulation	Weight (g)
Water 1	31.448	373.60
Kelzan CC 1 (2.7% soln)	0.185	2.20
Michem Lube ML 156P (25%s)	3.994	47.45
Celvol 24-203 (24% s)	5.70	67.72
Propylene glycol	4.29	50.97
Sorbitol (70% soln)	6.12	72.71
Tersperse 2500 (35%s)	1.20	14.26
Tersperse 4894 (88%s)	0.239	2.84
Surfynol 104PG	0.085	1.01
Clothianidin (98.8%ai)	24.63	292.60
Flutolanil (98.7%ai)	16.44	195.31
Water 2	2.12	25.19
Legend MK	0.059	0.70
Kelzan CC 2 (2.7%soln)	3.49	41.46
Total	100.0	1,188

5

Example 16

Preparation of a Seed Treatment Formulation containing both an insecticide and a fungicide in the form of a suspension concentrate along with an auxiliary fungicide dissolved in its vehicle.

10

The amounts and the % composition of the formulation ingredients are listed in Table 22.

Kelzan CC 2.0% solution

In a separate container, 2.0 g of Kelzan ® CC (Xanthan gum from CP Kelco) is pre-dissolved in 98.0 g water using a Waring blender. This 2.0% solution is added in two places during the formulation preparation, first (1) to the liquid vehicle, and secondly (2) to finish the formulation after milling.

15

59

Liquid Vehicle Preparation

Water 1 is added to a two liter stainless steel beaker, with stirring. While stirring, Celvol ® 24-203 (a 24% PVA solids solution), propylene glycol, urea, Tersperse ® 2500, Tersperse ® 4894, and Surfynol ® 104PG (50% solution of
5 Surfynol ® 104 in propylene glycol from Air Products and Chemicals, Inc.) are added.

The Metalaxyl Technical (99% purity, supplied LG Life Sciences) is then added. While stirring, the mixture is heated to 55C and held until the metalaxyl dissolves. The solution is then cooled to 23C. The 2% Kelzan CC 1 solution (in
10 water) and the Michem Lube ® ML 156P (a carnauba wax emulsion from Michelman Inc.) are then added. The mixture is stirred for about 20 minutes at room temperature (23° C).

Mill Base Preparation

Clothianidin Technical (98.8% purity, supplied by Sumitomo Chemical
15 Company) and Metconazole Technical (98.7% purity, supplied by Kureha Corporation) are added to the liquid vehicle, with stirring. After the addition is complete, the mixture is stirred for about 20 minutes at high speed to "wet-out" the particles of technical. The resulting crude dispersion is then placed in a basket mill (Dispermat ® AE-C equipped with TML-1 basket milling system). Zirconium oxide
20 beads of about 1.2mm-1.7mm size are used as the grinding media. The mixture is milled for about 4 hours at 3,000-3,500 rpm. Room temperature is maintained during the milling. A median particle size of 1.38 microns, with 90% of the particle below 5.25 microns, was obtained.

Finishing Formulation

25 The mill base is removed from the mill and transferred to a 2 liter beaker. The yield is recorded. To the mill base, Water 2, Kelzan CC 2 (2% soln), and Legend MK are added at the amount in Table 22 after adjustment for the yield. The mixture is stirred for about 60 minutes. A 35% suspension concentrate in total

technicals (34.1% clothianidin 0.21% Metconazole, and 0.68% metalaxyl) is obtained that is suitable for application to seeds. The formulation contains about 0.21% LMW surfactant (from Tersperse ® 4894). The formulation also contains 0.469% graft copolymer (from Tersperse ® 2500) and about 1.53% PVA (from
5 Celvol ® 24-203), a 3.27:1 ratio of PVA to graft copolymer.

TABLE 22

Ingredients	% by Weight in Formulation	Weight (g)
Water 1	36.679	440.15
Kelzan CC 1 (2% soln)	0.28	3.36
Michelman ML 156P (25%s)	4.58	54.96
Celvol 24-203 (24% s)	6.39	76.68
Propylene glycol	4.86	58.32
Urea	4.86	58.32
Tersperse 2500 (35%s)	1.34	16.08
Tersperse 4894 (88%s)	0.237	2.84
Surfynol 104PG	0.083	1.00
Metalaxyl (99%ai)	0.69	8.28
Clothianidin (98.8%ai)	34.52	414.24
Metconazole (98.7%ai)	0.22	2.64
Water 2	0.47	5.64
Legend MK	0.051	0.612
Kelzan CC 2 (2%soln)	4.74	56.88
Total	100.0	1,200

61

In the Claims:

1. An aqueous pesticide formulation comprising a) at least one pesticidal agent; b) polyvinyl alcohol (PVA); c) a graft copolymer; and d) a plasticizer.
2. The formulation of claim 1, wherein the pesticidal agent is an insecticide.
- 5 3. The formulation of claim 2, wherein the insecticide is a neonicotinoid.
4. The formulation of claim 3, wherein the neonicotinoid is clothianidin.
5. The formulation of claim 1, wherein the pesticidal agent is a fungicide.
6. The formulation of claim 5, wherein the fungicide is a triazole.
7. The formulation of claim 6, wherein the triazole is metconazole.
- 10 8. The formulation of claim 5, wherein the fungicide is ethaboxam.
9. The formulation of claim 1, wherein the plasticizer comprises a blend of a liquid plasticizer and a solid plasticizer.
10. The formulation of claim 1 further comprising a polymer emulsion.
11. The formulation of claim 10, wherein the polymer emulsion is based on an
15 ethylene vinyl acetate copolymer.
12. The formulation of claim 1, wherein the graft copolymer is comb-branched.
13. The formulation of claim 1, wherein the formulation further comprises up to about 0.25% by weight of the total formulation of a low molecular weight surfactant.
14. The formulation of claim 1, wherein the plasticizer is water-miscible.

- 62
15. The formulation of claim 9, wherein the liquid plasticizer comprises an alkyl glycol or polyol selected from the group consisting of propylene glycol, glycerol, dipropylene glycol, diethylene glycol, and triethylene glycol.
- 5 16. The formulation of claim 9, wherein the solid plasticizer comprises a polyol selected from the group consisting of sorbitol, trimethylol propane, glucose, methyl glucoside, and urea.
17. The formulation of claim 1 wherein
the amount of the pesticidal agent is from about 20% to about 50% by weight of the total formulation;
- 10 the amount of the blend of PVA and the graft copolymer is from about 1.0% to about 3.0% by weight of the total formulation;
- the PVA to the graft copolymer ratio is from about 10-to-1 to about 1-to-2 parts by weight; and
- 15 the amount of the plasticizer is from about 5.0% to about 15.0% by weight of the total formulation.
18. The formulation of claim 17, wherein the plasticizer is a mixture of solid and liquid plasticizers having a ratio of from about 3-to-1 to about 1-to-3 parts by weight.
19. The formulation of claim 17, further comprising a polymer emulsion.
- 20 20. The formulation of claim 17, further comprising a wetting agent.
21. The formulation of claim 20, wherein the wetting agent is a low molecular weight surfactant.
22. The formulation of claim 17, further comprising one or more formulation modifiers.

63

23. The formulation of claim 22, wherein the formulation modifiers are selected from the group consisting of organic thickeners, inorganic thickeners, wax slip agents, defoamers, and antifoams.
24. The formulation of claim 1, wherein the PVA has an average molecular weight from about 12,500 g/mole to about 125,000 g/mole.
25. An aqueous formulation comprising a) at least one pesticidal agent; b) polyvinyl alcohol (PVA); c) a graft copolymer; and d) a plasticizer, wherein:
- a) the amount of the pesticidal agent is from about 35% to about 50% by weight of the total formulation;
 - b) the amount of the blend of PVA and the graft copolymer is from about 1.0% to about 3.0% by weight of the total formulation;
 - c) the PVA to graft copolymer ratio is from about 5-to-1 to about 1.5-to-1 parts by weight; and
 - d) the amount of the plasticizer is from about 7.0% to about 12.0% by weight of the total formulation.
26. The formulation of claim 26 that further comprises about 3% by weight of a wax slip agent.
27. A formulation comprising (as 100% active materials);
- a. about 0.07 to 0.25% by weight of the total formulation of a thickener;
 - b. about 1.1 to 1.4% by weight of the total formulation of PVA;
 - c. about 3.5 to 4.4% by weight of the total formulation of propylene glycol or glycerol;
 - d. about 3.5 to 4.4% by weight of the total formulation of sorbitol;
 - e. about 0.2 to 0.4% by weight of the total formulation of a graft copolymer;
 - f. about 0.1% by weight of the total formulation of a wetting agent;
 - g. about 0.03 to 0.1% by weight of the total formulation of a defoamer;

64

- h. about 0 to 0.1% by weight of the total formulation of a preservative;
- i. about 40.0 to 48.0% by weight of the total formulation of a pesticide;
- and
- j. the balance of the formulation is water to total 100% by weight.

5 28. The formulation of claim 27 that further comprises about 3% by weight of a wax slip agent.

29 The formulation of claim 27 or 28 that further comprises about 3% by weight of a polymer emulsion.

30. A method of protecting seeds from pests comprising applying to the seeds an
10 effective amount of the formulation of claims 1 through 29.

31. The method of claim 30, wherein the blend of PVA and the graft copolymer provides a protective layer between the pesticidal agent and the seeds, thereby prolonging shelf life.

32. The method of claim 30, wherein the plasticizer is used to control the drying
15 rate of the formulation.

69

FORMULACIONES PARA EL TRATAMIENTO DE SEMILLAS Y MÉTODOS DE USO

Campo de la Invención

La presente invención se relaciona, en general, con formulaciones acuosas para el tratamiento de las semillas que protegen al material de propagación de plantas contra el ataque de las plagas, y sus métodos de uso.

Antecedentes de la Invención

La práctica de tratamiento de las semillas u otro material de propagación de plantas con formulaciones pesticidas es muy conocida. Se aplican insecticidas y fungicidas a las semillas para protegerlas de las plagas a través de las etapas tempranas de desarrollo de las plantas en la tierra. Por lo general se utilizan dos tipos de formulaciones pesticidas: polvos humectables y fluidos acuosos.

Los tratamientos comerciales de las semillas requieren equipamiento especializado para aplicar correctamente los tratamientos o para tratar grandes volúmenes de semillas. El equipamiento de tratamiento de semillas (o tratadora de semillas) combina formulaciones existentes en el comercio para preparar mezclas aguadas de pesticidas. Entre los ejemplos de tratadoras de semillas se incluyen Gustafson Accu-Treat ® RH-24, Accu-Coat ® HC 3000, y demás. Habitualmente se formula una formulación pesticida comercial en forma de concentrado en suspensión. También se utiliza una tratadora de semillas para agregar adherentes, aglutinantes, polímeros y/o colorantes a la suspensión de pesticida para mejorar su maniobrabilidad y seguridad. Los aditivos reducen la formación de polvo y los colorantes alertan a los trabajadores agrícolas sobre el tratamiento químico.

El número de aditivos y la cantidad de pesticida por semilla que se puede utilizar en aplicaciones de semillas está limitado por las técnicas de revestimiento y secado disponibles con el equipamiento comercial de tratamiento de semillas. Cada cultivo puede adsorber sólo una cantidad limitada

de fluido, más allá de la cual las semillas no se pueden secar y/ni manipular correctamente en el equipamiento de procesamiento de semillas ni en el equipamiento para plantar.

Más aun, numerosas formulaciones existentes contienen elevadas concentraciones de tensioactivos de bajo peso molecular (LMW). Estos tensioactivos LMW se agregan por lo general a fin de estabilizar la dispersión del pesticida, y para producir una suspensión estable para bombear para facilitar el uso mediante una tratadora. Uno de los problemas asociados con los tensioactivos LMW es que se sabe que aumenta el stress de las semillas y pueden reducir la germinación.

Otro problema del uso de mezclas de pesticidas, polímeros, colorantes y otros aditivos ad hoc es la necesidad de múltiples aplicaciones para depositar y secar las cantidades convenientes de pesticidas y aditivos sobre las semillas. Son necesarias múltiples aplicaciones para la adhesión correcta.

Además de llevar mucho tiempo, con frecuencia no se conoce y es problemática. A menudo se necesitan materiales de carga tales como talco, para reducir la fitotoxicidad o mejorar las propiedades de secado y manipulación de las semillas. Como resultado, se dificulta la manipulación y se reduce la eficacia biológica del tratamiento de las semillas.

Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de una formulación con todo incluido no fitotóxica y eficaz que adhiera los pesticidas a las semillas y elimine la necesidad de agregar otros aglutinantes o polímeros a la mezcla aplicada por una tratadora de semillas. Lo ideal es que se pueda procesar esa formulación en flujo continuo en una aplicación de un solo pase en sin materiales de carga ni polvos antibloqueantes.

Síntesis de la Invención

Todos los porcentajes en peso y relaciones entre los componentes en las descripciones de las composiciones de la presente invención e refieren a 100 % del material activo, a menos que se indique lo contrario.

GA

La presente invención da a conocer una formulación acuosa que comprende a) por lo menos un agente pesticida, b) alcohol polivinílico (PVA), c) un copolímero de injerto y d) un plastificante. El agente pesticida puede ser un insecticida o un fungicida. Más específicamente, el plastificante habitualmente comprende una mezcla de plastificantes líquidos y sólidos.

En una realización, el plastificante es miscible en agua. También puede comprender un glicol o un poliol.

En una realización preferida, la relación del plastificante líquido a plastificante sólido es de aproximadamente 3-a-1 a aproximadamente 1-a-3, siendo la relación más preferida de 1,5-a-1 a aproximadamente 1-a-1,5 partes en peso.

En otra realización, la formulación comprende además una emulsión polimérica compatible con el PVA. La emulsión polimérica se puede basar en un copolímero de acetato de etileno y vinilo.

En otra realización, el copolímero de injerto está ramificado en peine.

En otra realización, la formulación comprende no más de aproximadamente 0,25 % en peso de la formulación de un tensioactivo de bajo peso molecular (LMW).

En otra realización, la invención presenta un método para el tratamiento de las semillas que comprenden la aplicación de una composición de la presente invención a las semillas a tratar.

En una realización preferida, la formulación comprende de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 % en peso de la formulación total de un agente pesticida, de aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 3,0 % en peso de la formulación total de un agente pesticida, de aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 3,0 % en peso de la formulación total de una combinación de PVA-copolímero de injerto, donde la relación de PVA a copolímero de injerto es de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente

1 a 2 partes en peso y la cantidad de plastificante es de aproximadamente 5,0 % a aproximadamente 15,0 % en peso de la formulación total.

En una realización preferida, la formulación comprende de aproximadamente 35 % a aproximadamente 50 % en peso de la formulación total de un agente pesticida, de aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 3,0 % en peso de la formulación total de PVA-copolímero de injerto, donde la relación de PVA a copolímero de injerto es de aproximadamente 5 a 1 a aproximadamente 1,5 a 1 parte en peso y de aproximadamente 7,0 % a aproximadamente 12,0 % en peso de plastificante de la formulación total.

En la realización más preferida, una formulación comprende de aproximadamente 0,07 – 0,25 % en peso de la formulación total de un espesante, de aproximadamente 1,1 – 1,4 % en peso de la formulación total de PVA; de aproximadamente 3,5 – 4,4 % en peso de la formulación total de propilenglicol o glicerol; de aproximadamente 3,5 – 4,4 % en peso de la formulación total de sorbitol; de aproximadamente 0,2 – 0,4 % en peso de la formulación total de un copolímero de injerto; aproximadamente 0,1 % en peso de la formulación total de un agente humectante; aproximadamente 0,03 – 0,1 % en peso de la formulación total de un desespumante; de aproximadamente 0 a 0,1 % en peso de la formulación total de un conservante y uno de (1) aproximadamente 48,0 % en peso de la formulación total de clotianidina o (2) aproximadamente 40 % en peso de la formulación total de etaboxam o metconazol; el resto de la formulación consiste en agua hasta completar el 100 % en peso.

En otra realización preferida, la formulación comprende además aproximadamente 0,07 % de un espesante orgánico en peso de la formulación total, ningún espesante inorgánico y aproximadamente 3% de una emulsión o dispersión deslizante de cera (el porcentaje en peso es el material "como se presenta" habitualmente aproximadamente 20 a 55% de sólidos en agua).

En otra realización preferida, la formulación comprende además aproximadamente 3.0 % en peso de la formulación total de una emulsión

polimérica (el porcentaje en peso es el material "como se presenta" habitualmente aproximadamente 30 a 60% de sólidos en agua).

En otra realización, la formulación comprende además aproximadamente 0,1% de la formulación total de un agente humectante. En una realización preferida, el agente humectante es un tensioactivo LMW.

En otra realización, la formulación comprende además de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1,0 % en peso de la formulación total de otros modificadores de la formulación.

En una realización preferida, el PVA tiene un peso molecular de aproximadamente 12.500 g/mol a aproximadamente 125.000 g/mol.

En otra realización, la invención se relaciona con un método para proteger a las semillas de las plagas, que comprende aplicar a las semillas una cantidad efectiva de las formulaciones reivindicadas.

En otra realización, la invención se relaciona con un método para proteger a las semillas de las plagas, que comprende aplicar a las semillas una cantidad efectiva de las formulaciones reivindicadas, donde el alcohol polivinílico (PVA) y el copolímero de injerto producen una capa protectora entre los agentes pesticidas y las semillas. La capa protectora prolonga la vida útil para la venta de la semilla.

En una realización preferida, la capa protectora forma una membrana.

En otra de las realizaciones, el plastificante se utiliza para controlar la velocidad de secado de la formulación.

Las realizaciones descritas son simplemente realizaciones ilustrativas de los conceptos de la invención aquí descrita y no se las debe considerar restrictivas, a menos que se indique lo contrario.

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención se relaciona, en general, con formulaciones que comprenden a) por lo menos un agente pesticida, b) alcohol polivinílico (PVA); c) un copolímero de injerto y d) un plastificante.

Los solicitantes han descubierto que los copolímeros de injerto funcionan de manera sinérgica con el alcohol polivinílico (PVA) para producir un concentrado en suspensión con alta carga de uno o más insecticidas y/o uno o más fungicidas, que se caracteriza por su baja viscosidad y excelente estabilidad. La sinergia es importante, ya que ni el PVA solo ni los copolímeros de injerto solos pueden producir suspensiones sumamente cargadas de viscosidad o estabilidad comparable.

Los términos "material de propagación de plantas" y "semillas" se utilizan de manera intercambiable en toda la memoria descriptiva.

Las formulaciones de la presente invención se pueden utilizar para preparar concentrados en suspensión de insecticidas, fungicidas y sus mezclas. Las formulaciones descriptas se pueden utilizar "como se presentan" o mezcladas con otros aditivos, o diluidas en agua. Se las puede aplicar a las semillas por sí solas o con otros pesticidas o aditivos.

Las formulaciones de la presente invención son no fitotóxicas.

Se pasa a describir ahora, en forma más detallada, los diversos componentes de las formulaciones dadas a conocer.

Agentes Pesticidas

Los agentes pesticidas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención son químicamente estables en agua a un pH en el rango de 4 a 7 o de 7 a 9, y preferentemente en todo un rango de pH de 4 a 9. Tienen baja solubilidad en agua, normalmente inferior a 5000 partes por millón (ppm) y preferentemente inferior a 700 ppm a 20°C. En una realización preferida, los agentes pesticidas son sólidos con puntos de fusión superiores a 80°C y, en una realización más preferida, sus puntos de fusión son superiores a 100° C.

Los agentes pesticidas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención incluyen insecticidas entre los que se incluyen, aunque no a modo de limitación, insecticidas neonicotinoides tales como clotianidina, imidacloprid, tiametoxam, acetamiprid, y tiacloprid; insecticidas antibióticos tales como abamectina, emamectina benzoato y espinosinas A y B; insecticidas de carbamato tales como bendiocarb, carbarilo, carbofurano, pirimicarb, isoprocarb, metiocarb, tiodicarb; insecticidas piretroides tales como acrinatrina, deltametrina; insecticidas de fenilpirazol tales como etiprol, fipronil; insecticidas organoclorados tales como endosulfán; insecticidas de organofósforo tales como cumafós, insecticidas de diamida como clorantraniliprol, flubendiamida; insecticidas de benzoilurea tales como bistriflurón, clofluazurón, diflubenzurón, flucicloxurón, hexaflumurón, novalurón, teflubenzurón, triflumurón; reguladores del crecimiento de insectos tales como buprofezin y clases similares de insecticidas.

Los agentes pesticidas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención incluyen, aunque no a modo de limitación, fungicidas antibióticos tales como antimicina A1; fungicidas de estobilurina tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo; fungicidas de carbamato como bentiavalicarb-isopropilo, carbendazim, dietofencarb, iprovalicarb, tiofanato-metilo; fungicidas de dicarboximida tales como captafol, captán, farboxadona, folpet, iprodiona, procimidona, vinclozolina; fungicidas de triazol tales como bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol; fungicidas amídicos como boscalid, carboxina, carpropamid, diciclotet, etaboxam, fenfuram, fenhexamid, flusulfamida, flutolanil, furametpir, mepronil, ofurace, oxadixyl, piracarbolid, tifulzamida, tiadinil, zoxamida; fungicidas aromáticos tales como cloroneb, clorotalonil, fungicidas de imidazol tales como ciazofamid, fenamidona, triazoxida; los fungicidas alifáticos de nitrógeno tales como cimoxanil; fungicidas de morfolina tales como dimethomorf; fungicidas de pirimidina tales como ferimzona, mepanipirim, nuarimol, pirimetanil; fungicidas de pirrol tales como

fenpiclonil, fludioxonil; fungicidas de piridina tales como fluazinam, fluopicolida; fungicidas de bencimidazol tales como fuberidazol, tiabendazol; fungicidas de ditiocarbamato tales como mancozeb, maneb, thiram, ziram; fungicidas de quinolina tales como quinoxifeno; fungicidas aromáticos tales como quitozeno; fungicidas misceláneos (no clasificados) tales como diclomezina, ditianón, pencicurón, piroquilón, tricilazol; 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida y tipos de fungicidas relacionados.

Los términos "insecticidas" y "fungicidas" se utilizan en sentido amplio y se pretende que cubran todos los compuestos activos contra insectos y hongos. Los compuestos pueden pertenecer a una amplia gama de clases de compuestos. Los agentes pesticidas utilizados en una formulación preparada de acuerdo con la presente invención pueden ser una combinación de los insecticidas y fungicidas seleccionados para controlar un número de plagas, insectos y/u hongos, por medio del uso de una formulación. Más aun, se contempla que una formulación preparada de acuerdo con la presente invención puede contener además agentes pesticidas auxiliares que no e adaptan a los requisitos expuestos en la presente invención, siempre que estos agentes pesticidas auxiliares sean compatibles con dicha formulación, según determinación mediante pruebas de compatibilidad muy conocidas por las personas con capacitación normal en la técnica. Por ejemplo, los agentes pesticidas hidrosolubles se pueden disolver en el vehículo acuoso utilizado en la formulación sin afectar la suspensión de los agentes pesticidas primarios que constituyen el tema de la presente invención. Otro ejemplo de agente pesticida auxiliar es un agente pesticida encapsulado, donde un líquido hidrosoluble o un insecticida y/o fungicida de bajo punto de fusión está envuelto por una coraza sólida o incrustado en una matriz sólida y luego agregado a una formulación descrita en la presente invención.

También se pueden emplear mezclas de insecticidas y fungicida en la presente invención. Las mezclas son influenciadas por numerosos factores tales como el cultivo, la región geográfica, el espectro de plagas y la presión, así como la prevalencia de resistencia a los pesticidas. Las mezclas de fungicidas

contienen habitualmente por lo menos un fungicida de amplio espectro que otorgue por lo menos cierto control sobre numerosos tipos de hongos que pueden estar presentes. Los fungicidas de triazol tales como metconazol y los fungicidas de organofosfatos tales como tolclofos-metilo son ejemplos de fungicidas de amplio espectro. Es probable que una mezcla de fungicidas contenga asimismo un fungicida activo en oomicetes. Los oomicetes, también conocidos como mohos acuáticos, se asemejan a los hongos e históricamente aún se los clasifica con los hongos. Los fungicidas amídicos tales como metalaxil y etaboxam son ejemplos de fungicidas con actividad contra oomicetes. También se pueden agregar otros fungicidas para reforzar el control de hongos específicos que afectan un cultivo específico o aportan un modo de acción diferente. Esto es ventajoso en el control de la resistencia a los fungicidas, que es una inquietud importante. El uso de premezclas de fungicidas que controlan la misma plaga con diferentes modalidades de acción puede prevenir el desarrollo de resistencia. El flutalonil es un ejemplo de nuevo fungicida utilizado para mejorar el control de los hongos Rhizoctonia y confiere un modo de acción diferente del de los fungicidas tradicionales de estrobilurina. Los neonicotinoides se han impuesto como fungicidas sistémicos sumamente eficaces para tratamientos de las semillas. Los pesticidas preferidos en la actualidad para las mezclas son insecticidas neonicotinoides tales como clotianidina; fungicidas de triazol tales como metconazol y fungicidas amídicos tales como etaboxam.

Entre las mezclas representativas de ese tipo se incluyen:

- clotianidina / metconazol;
- Neonicotinoides / etaboxam;
- Neonicotinoides / 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida;
- Neonicotinoides / tolclofos-metilo;
- metconazol / etaboxam;
- metconazol / 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida;

etaboxam / 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida;
 etaboxam / tolclofos-metilo;
 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida / tolclofos-metilo;
 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida / metalaxil;
 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida / mefenoxam y
 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-N-metilacetamida / ipconazol.

Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero sintético hidrosoluble. En el comercio existen numerosos grados diferentes de PVA. Si bien en la presente invención se puede emplear la mayoría de los polímeros de PVA existentes, los grados preferidos de PVA tienen grados de viscosidad "ultra baja", "Baja" y "Mediana". Habitualmente se los clasifica por la viscosidad de soluciones de PVA al 4 %. La viscosidad de estos grados de PVA es por lo general de entre aproximadamente 2,5 cP (centipoise) a aproximadamente 32 cP a 20°C. Los grados más preferidos son los grados "Ultra Bajo" y "Bajo".

Los PVAs cubiertos por la presente invención tienen pesos moleculares promedio de aproximadamente 12.500 g/mol a aproximadamente 125.000 g/mol. Cada grado del polímero tiene una distribución de pesos moleculares. El peso molecular medio se define como el peso molecular multiplicado por la fracción en peso de las moléculas que tienen ese peso, sumado a todos los pesos de la distribución, dividido por el peso total. Además, los polímeros de PVA pueden ser totalmente (98-100%), medianamente (90-98%), o parcialmente (70-90%) hidrolizados. Los polímeros de PVA parcialmente hidrolizados son los más preferidos. También se pueden emplear grados modificados o especiales de PVA. Los PVA en el rango de viscosidades antes descripto se pueden carboxilar o sulfonar para introducir ciertas propiedades

aniónicas que mejoran la viscosidad y la potencia dispersante. Estos grados de PVA tienen sencillamente algunos grupos carboxílicos (grupo $-\text{CO}_2\text{X}$) o grupos sulfónicos (grupo $-\text{SO}_3\text{X}$) agregados a la cadena del PVA, donde X puede ser H o un metal alcalino.

Entre los ejemplos de PVAs adecuados se incluyen, aunque no a modo de limitación, Celvol® 203 (marca de Celanese Ltd.), Celvol® 205, Celvol® 502, Celvol® 513, Celvol® 518, Celvol® 523, Celvol® 103, Celvol® 305, Celvol® 310, Celvol® 325, Celvol® 418, Celvol® 425 y Erkol V 03/240, comercializados por Celanese Ltd. Entre los ejemplos de grados especiales de PVA se cuentan los productos Gohseran (sulfonado) de Nippon Gohsei (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd).

Copolímeros de injerto

Un copolímero de injerto es un material que tiene las cadenas poliméricas de una composición química que se ramifica de una cadena principal de un polímero con una composición química diferente. Los copolímeros de injertos que se pueden emplear de acuerdo con la presente invención incluyen, aunque no a modo de limitación, los polímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato, metacrilato o metil metacrilato que tienen cadenas de otro polímero, por ejemplo un poliéster tal como polietilenglicol, que se proyecta desde la cadena principal del polímero de acrilato.

En una realización preferida, los copolímeros de injerto son polímeros ramificados en peine con una cadena principal del polímero de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato, metacrilato o metil metacrilato, y ramificaciones hidrófilas de polietilenglicol (PEG), que se proyectan desde esta cadena principal. En las representaciones bidimensionales, las ramificaciones de PEG se dibujan perpendiculares a la cadena principal del polímero de acrilato (habitualmente lineal) y se asemejan a los dientes de un peine, dando así origen a la descripción "ramificado en peine". Los copolímeros de injerto ramificados en peine utilizados en la presente invención son materiales de propiedad

el término "significativa", los solicitantes se refieren a una concentración de más de aproximadamente 0,25 % en peso de tensioactivo LMW en la formulación. Se sabe que los tensioactivos LMW, especialmente los tensioactivos no iónicos, alteran las capas lipofílicas protectoras, que regulan la captación de humedad, que rodean a la semilla. La alteración de estas capas lipofílicas permite una captación muy rápida de la humedad tras la plantación, lo que puede dar lugar a una reducción de la germinación. Es menos probable que los dispersantes poliméricos hidrosolubles de alto peso molecular descritos en la presente solicitud degraden estas capas protectoras. Además, muchos tensioactivos LMW son fitotóxicos por naturaleza.

En consecuencia, las formulaciones de la presente invención requieren sólo cantidades traza de tensioactivos LMW, que tienen por fin la humectación de la película y la cobertura de la semilla. Por lo general, se necesita sólo aproximadamente 0,1% o menos en peso de tensioactivo LMW para obtener una buena humectación en una formulación que comprende hasta 50 % del agente pesticida. Con fines comparativos, los concentrados en suspensión de la técnica anterior requieren típicamente de 1 % a 20 % en peso de tensioactivos LMW.

En tercer lugar, los materiales poliméricos hidrosolubles empleados en las formulaciones dan lugar a una captación más lenta y al desplazamiento del agente pesticida en las semillas. En las formulaciones de la técnica anterior, con frecuencia se utilizan tensioactivos LMW para aumentar la captación y el desplazamiento del agente pesticida al interior de las semillas.. Sin embargo, la captación rápida puede exacerbar la toxicidad que el tensioactivo o el agente pesticida pueda poseer, dando lugar a una reducción de la germinación.

Otra ventaja de las formulaciones de la presente invención es que mejoran la adhesión del agente pesticida a las semillas. La combinación PVA-copolímero de injerto es una buena formadora de película con gran capacidad adhesiva. En numerosas aplicaciones, esta cualidad sola ya es suficiente para fijar el agente pesticida a las semillas e impedir que se desprenda durante la

exclusiva; por lo tanto, los solicitantes no conocen los detalles específicos atinentes a su composición y elaboración.

Entre los copolímeros de injerto ramificados en peine adecuados se incluyen, aunque no a modo de limitación, Tersperse® 2500 (aproximadamente un copolímero de injerto de aproximadamente 35% en solución comercializado por Huntsman Corp.), Atlox® 4913 (un copolímero de injera aproximadamente al 35% comercializado por Croda Uniqema.), Ethacryl P ® (una solución de copolímero de injerto al 35–45% comercializada por Lyondell Chemical Co.), y demás.

Combinaciones PVA–copolímero de injerto

La combinación sinérgica de PVA y copolímero de injerto es una mezcla de estos dos polímeros, donde las proporciones relativas de PVA y el copolímero de injerto abarcan desde una relación de aproximadamente 10 a 1 (PVA a copolímero de injerto) a una relación de aproximadamente 1 a 2 (PVA a copolímero de injerto) partes en peso.

En una realización preferida, la relación de PVA a copolímero de injerto es de aproximadamente 5 a 1 a aproximadamente 1,5 a 1 parte en peso.

En las formulaciones preferidas de la presente invención, la concentración total de la combinación de polímeros es de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 3,0 % en peso del total de la formulación.

El uso de la combinación de PVA–copolímero de injerto ofrece numerosas ventajas.

En primer lugar, la combinación de polímeros reviste el agente pesticida utilizado en la formulación y produce una capa protectora entre el agente pesticida y la semilla. Esta capa protectora reduce la fitotoxicidad que pueda tener el agente pesticida.

En segundo lugar, la combinación de polímeros elimina la necesidad de tensioactivos de bajo peso molecular (LMW). En este contexto, cuando utilizan

manipulación típica de la semilla. Por lo tanto, no hay necesidad de que la tratadora de semillas agregue polímeros.

Por añadidura, la combinación PVA-copolímero de injerto es muy hidrosoluble y segura sobre las semillas. Las semillas revestidas con la película formada por las formulaciones de la presente invención pueden ser fácilmente rehidratadas por la humedad del suelo. La película no funciona como factor limitante en el transporte de humedad a las semillas. Las capas lipofílicas normales de las semillas se conservan y siguen siendo el factor de control en la captación de humedad por las semillas. En consecuencia, se mantiene una buena germinación de las semillas y la adhesión del revestimiento.

Más aun, la combinación PVA-copolímero de injerto es compatible con los sistemas dispersantes empleados en numerosas emulsiones poliméricas comerciales. Esta compatibilidad permite la incorporación de las emulsiones poliméricas directamente en la formulación de tratamiento de las semillas en el punto de elaboración sin pérdida de la estabilidad.

Plastificantes

Los plastificantes que se pueden utilizar en las formulaciones de la presente invención comprenden preferentemente una mezcla de plastificantes líquidos y plastificantes sólidos. En el presente contexto, el término "plastificante" se utiliza para referirse a una sustancia que se utiliza para modificar la película producida por las formulaciones, para permitir un secado más rápido y para impartir mayor sensibilidad a la humedad sin necesidad de una adherencia que pueda deteriorar el flujo de la semilla en el equipo de manipulación y plantación.

El plastificante modifica las propiedades físicas de la película polimérica depositada sobre una superficie. La pegajosidad y la potencia de adhesión son las propiedades de especial interés. El efecto de los plastificantes líquidos sobre la película es normalmente opuesto al impartido por el plastificante sólido. El plastificante líquido normalmente aumenta la pegajosidad y el plastificante sólido normalmente la reduce. Se puede utilizar una mezcla de plastificantes líquidos y

sólidos para mitigar o cancelar los efectos de un plastificante individual, dando lugar así al uso de concentraciones mucho mayores de una mezcla de plastificantes líquidos-sólidos en comparación con uno líquido. De esta manera, se puede extender la película de PVA mediante la mezcla de plastificantes para producir una masa más envolvente, más voluminosa que separa al agente o agentes pesticidas de la superficie de la semilla sin introducir pegajosidad ni degradar excesivamente las demás propiedades físicas de la película.

En las formulaciones de la presente invención, los plastificantes líquidos funcionan como humectantes. Habitualmente son miscibles en agua y funcionan como componente de evaporación más lenta del vehículo líquido agua-poliol en las formulaciones, retardando la velocidad de secado sobre la aplicación. La naturaleza higroscópico de estos materiales, al combinarlos con agua, también reduce la velocidad de pérdida de agua, lo que a su vez reduce la velocidad de secado. Por lo tanto, se puede utilizar el plastificante para controlar la velocidad de secado de la formulación.

Los plastificantes líquidos que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención son generalmente alquil glicoles o polioles de bajo peso molecular (dioles o trioles), donde el grupo alquilo tiene una longitud de 2 a 6 carbonos. Entre los ejemplos específicos se incluyen, aunque no a modo de limitación (por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol) propilenglicol, dipropilenglicol, butandiol, hexilenglicol y demás. Los glicoles preferidos en la actualidad son propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol y trimetilenglicol.

En las formulaciones de la presente invención, los plastificantes sólidos son por lo general miscibles en agua. Más aun, se pueden elegir plastificantes sólidos que se incorporen al revestimiento para reducir la pegajosidad en seco de la película final. Si un plastificante sólido microcristaliza dentro de la película, se pueden introducir microfracturas a la película y aumentar así su permeabilidad a la humedad. De esa manera se evita la reducción o retardo de la germinación por la formulación.

Los plastificantes sólidos que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención son generalmente polioles, ureas, ácidos mono o dicarboxílicos y sus sales. En general, los plastificantes sólidos adecuados tienen un punto de fusión de más de 50° C y son solubles en agua hasta aproximadamente 9 % a 0° C. En una realización preferida, los plastificantes sólidos son solubles en agua hasta aproximadamente 15% a 0° C. Entre los ejemplos específicos de plastificantes sólidos adecuados se incluyen, aunque no a modo de limitación, sorbitol, manitol, xilitol, trimetilol propano, sacáridos (por ejemplo, glucosa, sacarosa, fructosa, maltosa, metil glucósido, maltodextrina), urea, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico y demás. Los plastificantes sólidos preferidos hoy en día son sorbitol, trimetilol propano, glucosa, metil glucósido y urea.

En una realización preferida, la relación del plastificante líquido al plastificante sólido es de aproximadamente 3 a 1 a aproximadamente 1 a 3 partes en peso. Más aun, se puede utilizar la cantidad total de plastificante y la relación del plastificante líquido al plastificante sólido para controlar la velocidad de secado de las formulaciones, su sensibilidad a la humedad y la pegajosidad de la película depositada.

Emulsiones poliméricas

Cuando los requisitos de adhesión son elevados o cuando se pretende una gran cobertura, se pueden agregar emulsiones poliméricas (o látexes) con base de polivinil acetato y/o copolímeros de acetato de etileno y vinilo para mejorar la adhesión y el aspecto de las semillas.

Una ventaja de las formulaciones de la presente invención es que sue tienen "todo incluido", es decir, que permiten la adición de emulsiones poliméricas en el punto de elaboración de las formulaciones, a diferencia de la adición en el sitio de aplicación. De esa manera, no se sacrifica la estabilidad del envase y no se afecta de manera adversa la captación de humedad de las semillas.

Las emulsiones poliméricas que se pueden utilizar en las formulaciones de la presente invención son estabilizadas por el PVA y, por consiguiente, son compatibles con el PVA. Las emulsiones poliméricas se pueden agregar a las formulaciones sin causar un "shock dispersante" que pueda dar lugar a un aumento perjudicial de la viscosidad y la gelificación. Más aun, dado que los agentes estabilizadores para la formulación de de suspensiones y emulsiones poliméricas o látex son similares, no se desprende ningún dispersante de la partícula de látex ni de la partícula de agente pesticida al mezclarlos entre sí. Como resultado, se obtiene una mezcla estable de baja viscosidad. Esta mezcla puede depositar los agentes pesticidas y los polímeros sobre las semillas sin necesidad de componentes adicionales.

Además, las emulsiones poliméricas pueden ser de utilidad para prevenir la formación de una barrera de humedad perjudicial que rodea a las semillas. Normalmente, las películas de dispersiones de látex que contienen cantidades suficientes de PVA son redispersables en agua. Sin embargo, cuando hay Tensioactivos LMW presentes en las formulaciones de tratamiento de semillas, sus micelas absorben el PVA, agotando la cantidad de PVA disponible para envolver al látex, la emulsión polimérica o las partículas de agente pesticida. Por consiguiente, se puede formar una película permanente, que no se puede volver a dispersar, que sirve como barrera para la humedad. Una combinación de PVA-copolímero de injerto forma una capa protectora alrededor de las partículas de látex. Esta capa protectora puede formar luego una membrana que inhibe la formación de la película o, por otro lado, se puede redispersar. De esa manera, no se forma una barrera permanente a la humedad. Por lo tanto, las formulaciones de la presente invención pueden anular o mitigar los efectos adversos de los Tensioactivos LMW sobre la estabilidad de la dispersión y la germinación de las semillas que se pueden ver en las formulaciones de la técnica anterior.

Los ejemplos específicos de emulsiones poliméricas que se pueden usar en la presente invención incluyen, aunque no a modo de limitación, coemulsiones poliméricas de homopolímero de acetato de vinilo, vinil acetato

acrílico, estireno y butadieno, estireno acrílico o etileno y vinil acetato en agua, y demás. Por lo general contienen de 30 a 60 % de sólidos, con un tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm (nanómetros) a aproximadamente 1000 nm.

En una realización preferida, las emulsiones poliméricas emplean PVA como coloide protector. También se puede utilizar emulsiones poliméricas estabilizadas con coloides protectores que son compatibles con el PVA (por ejemplo, dextrina). En algunos casos, el coloide protector es no especificado o es de una marca registrada. Estos materiales deben ser evaluados individualmente para determinar su estabilidad en la formulación y la seguridad para las semillas con estudios de germinación.

Las emulsiones poliméricas existentes en el comercio que se pueden utilizar incluyen, aunque no a modo de limitación, Atlox Semkote (Croda Uniqema.) y Airflex® 1082 (Air Products and Chemicals, Inc.).

En una realización preferida, se utilizan las emulsiones poliméricas "Dur-O-Set"® (Celanese Ltd.).

Agentes humectantes y Otros Aditivos

En una realización de la presente invención, las formulaciones incluyen agentes humectantes. La mayoría de los agentes humectantes existentes en el comercio se pueden utilizar para los fines de la presente invención.

La concentración de los agentes humectantes debe ser la concentración mínima necesaria para obtener una humectación y formación de película favorables. Cuando se agregan agentes humectantes adecuados, la formulación se debería humedecer y formar una película satisfactoria. Normalmente, los agentes humectantes adecuados son funcionales a razón de 0,1 % o menos en peso de la formulación total.

Entre los ejemplos de agentes humectantes adecuados se incluyen, aunque no a modo de limitación, los ésteres de fosfato poliaril alcoxilados y sus

sales de potasio (por ejemplo, Soprophor® FLK (40% de sólidos) elaborado por Rhodia, Inc. y Stepfac® TSP PE-K (40% de sólidos) elaborado por Stepan Company, etc). Otros agentes humectantes adecuados incluyen dioctil sulfosuccinatos de sodio (por ejemplo, Geroxon® SDS elaborado por Rhodia, Inc., Aerosol® OT elaborado por Citec Industries), y alcoholes etoxilados (por ejemplo, Trideth-6; Rhodasurf® BC 610 elaborado por Rhodia, Inc., Tersperse® 4894 (aproximadamente 88% de sólidos) elaborado por Huntsman Corp.).

En otra realización, las formulaciones de la presente invención contienen los aditivos típicos empleados en formulaciones similares para mejorar las propiedades de envasado y acarreo.

Entre algunos de los aditivos típicos se cuentan:

espesantes inorgánicos y orgánicos (habitualmente agregados para reducir la sedimentación en el envase, como en el caso de Van Gel B de R.T. Vanderbilt Co.);

arcillas (por ejemplo, bentonita, attapulgita);

esmeclitas sintéticas (por ejemplo, Laponite® RD);

espesantes orgánicos (por ejemplo, Kelzan CC (goma de xántano) elaborado por CP Kelco, Viscarins® (carrageenina) elaborado por FMC Biopolymer Corp., los polímeros Carbopol® elaborados por Noveon Corp. y Cellosize® (hidroxietil celulosa) elaborado por Dow Chemical Company);

Agentes deslizantes antibloqueantes (por ejemplo MPP 611XF (una cera micronizada comercializada por Micro Powders Inc.) o Michem Lube 156 (una emulsión de cera comercializada por Michelman Inc));

antiespumantes (por ejemplo, Surfynol®104PG (una solución al 50% de tetrametil-5-decino-4,7-diol en propilenglicol) elaborado por Air Products and Chemicals, Inc., Agnique DFM® 111S (emulsión de silicona) y

conservantes (por ejemplo, Proxel ® GXL elaborado por Arch Chemicals, Inc. y Legend ® MK elaborado por Rohm and Haas Company).

Además, se puede añadir un colorante a las formulaciones descriptas para marcar las semillas indicando que han sido revestidas con pesticidas.

Realizaciones Representativas

Todos los porcentajes son en peso y las relaciones entre los componentes, en las realizaciones representativas, se consignan con respecto a 100 % del material activo, a menos que específicamente se indique lo contrario.

En una realización preferida, una formulación de la presente invención comprende:

de 20 a 50 % en peso de la formulación total de a agente pesticida;

1.0 a 3,0 % en peso de la formulación total de a PVA-copolímero de injerto combinación, donde la relación de PVA a copolímero de injerto ratio es de aproximadamente 10 a 1 (PVA a copolímero de injerto) a aproximadamente 1 a 2 (PVA a copolímero de injerto) partes en peso;

5.0 a 15 % en peso de la formulación total de la combinación de un plastificante líquido y un plastificante sólido, donde la relación de plastificante líquido a sólido plastificante es de aproximadamente 3 a 1 a aproximadamente 1 a 3 partes en peso;

0 a 5.0 % en peso de la formulación total de un agente deslizante o dispersión de cera (el porcentaje en peso es del material "como se presenta" habitualmente de aproximadamente 20 a 50% de sólidos en agua);

0 a 5.0 % en peso de la formulación total de una emulsión polimérica (el porcentaje en peso es del material "como se presenta" habitualmente de aproximadamente 30 a 60% de sólidos en agua);

0.0 a 0,25 % en peso de la formulación total de un Tensioactivo LMW u otro agente humectante;

0,1 a 1,0 % en peso de la formulación total de otros modificadores de formulación tales como espesantes orgánicos e inorgánicos, desespumantes y antiespumantes y

el resto de la formulación es agua hasta completar un total de 100 % en peso.

En una realización más preferida, la formulación es igual a la anterior, excepto que la cantidad de agente pesticida es de aproximadamente 35% a aproximadamente 50 % en peso de la formulación total; la relación de PVA a copolímero de injerto es de aproximadamente 5 a 1 a aproximadamente 1,5 a 1 parte en peso, y la cantidad de plastificante es de aproximadamente 7,0% a aproximadamente 12,0 % en peso de la formulación total.

La invención se relaciona asimismo con un método para aplicar las formulaciones a las semillas. Las técnicas de aplicación del tratamiento a las semillas son muy conocidas por las personas con capacitación normal en la técnica, y se las puede utilizar fácilmente en el contexto de la presente invención. Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar en forma de suspensión o remojo. También se puede utilizar el revestimiento en película y encapsulación. Los procesos de revestimiento son muy conocidos en la técnica y emplean las técnicas de revestimiento, encapsulación, inmersión, etc. El método de aplicación de las composiciones de la presente invención puede ser variado y se pretende que la invención incluya cualquier técnica que una persona capacitada en la técnica deba utilizar.

La invención se relaciona asimismo con un método para proteger las semillas contra las plagas, que comprende aplicar a las semillas cantidades efectivas de las formulaciones de la presente invención.

En una realización preferida, la invención se relaciona con un método para la protección de las semillas contra las plagas, mediante el cual la

combinación de PVA–copolímero de injerto produce una capa protectora entre los agentes pesticidas y las semillas. En otra realización preferida, la capa protectora forma una membrana.

La frase “cantidad efectiva” de la formulación se refiere a una cantidad suficiente de la formulación para producir el efecto pretendido. En general, la formulación se emplea en cantidades que no inhiban la generación de las semillas y no causen daño fitotóxico a las mismas. La cantidad de la formulación puede variar dependiendo de los cultivos específicos y de otros factores. Es de competencia absoluta de la persona con capacitación en la materia determinar la cantidad necesaria de la formulación.

Los dos métodos de aplicación más comunes son el tratamiento con una suspensión y el tratamiento directo. Existe un equipamiento especializado para el tratamiento de semillas para cada uno de estos métodos. Las tratadoras directas dosifican la formulación directamente sobre la semilla sin dilución. Las tratadoras con suspensión dosifican una suspensión diluida en agua preparada con la formulación de tratamiento de las semillas. Se pasa a explicar este último caso en forma más detallada para ilustrar el método de aplicación.

En el caso del tratamiento con suspensión, se diluye una cantidad conocida de la formulación, que contiene el agente pesticida, a un volumen específico y luego se aplica esta suspensión a una cantidad fija de semillas. La cantidad total del volumen de suspensión (en mililitros) empleada por 1 kg de semillas se denomina coeficiente de suspensión. Este es fijo y se lo determina según el tipo de semilla y el equipamiento empleado. La siguiente Tabla A presenta los coeficientes de suspensión típicos para el tratamiento de las semillas de un número de cultivos. La cantidad (gramos) de agente pesticida necesario para 1 kg de semillas se denomina tasa de aplicación. Esta tasa de aplicación se determina en forma experimental, y es la cantidad de agente pesticida necesaria para controlar la plaga problemática. En los tratamientos de las semillas, esta tasa de aplicación puede variar entre 0,001 gramo del ingrediente activo (i.a.) por 1 kg de semillas y 5 g del i.a./1 kg de semillas, dependiendo de la efectividad inherente como pesticida del ingrediente activo.

Dada una tasa de aplicación objetivo, se puede calcular el volumen necesario de la formulación para administrar la tasa de aplicación estipulada mediante el uso de carga de la formulación, es decir, dividiendo la tasa de aplicación por los gramos de agente pesticida en un litro de la formulación. A continuación se resta este volumen de "formulación necesaria" del coeficiente de suspensión total para determinar la cantidad de agua necesaria para la dilución. La mezcla en suspensión, también denominada mezcla de aplicación, es entonces simplemente el volumen de "formulación necesaria" para 1 kg de semillas, diluido con agua para dar el volumen total de suspensión necesario para 1 kg de semilla, el coeficiente de suspensión. Luego se puede escalar la cantidad total de suspensión preparada a la cantidad real de semillas a tratar.

Por ejemplo, si se desea tratar 0,5 kg de semillas de maíz del campo mediante la aplicación de 0,6 g de i.a. por 1 kg de semillas (la tasa de aplicación) y uno cuenta con una formulación para el tratamiento de semillas (A) que contiene 48 % del ingrediente activo (i.a.) con una densidad de la formulación de 1,25 gramos/ml, el tratamiento con suspensión tiene lugar de la siguiente manera. De la Tabla A, se deduce que se debería emplear un coeficiente de suspensión de 9,4 mililitros por 1 kg de semillas. Tomando en cuenta las propiedades de la formulación (A), se calcula que la carga debe ser de 600 g de i.a. por litro ($= 0,48 * 1,250 \text{ g/l} = 600 \text{ g de i.a./l}$). Para aplicar 0,6 g del i.a. por cada kg de semillas, se necesitan 0,001 lo 1 ml de la formulación ($= 0,6 \text{ g i.a.} / 600 \text{ g i.a./l}$) por cada kg de semillas. La mezcla para aplicación (mezcla en suspensión) para 1 kg de semillas es simplemente 1 ml de la formulación (A) diluida con 8,4 ml de agua ($1 \text{ ml} + 8,4 \text{ ml} = 9,4 \text{ ml}$). Para tratar 0,5 kg de semillas, se aplicarían 4,7 ml ($= 9,4 \text{ ml/kg de semillas} * 0,5 \text{ kg de semillas}$) de la mezcla para aplicación.

En el caso de aplicaciones pequeñas, se puede utilizar una tratadora Hege 11 (Fabricada por Wintersteiger Inc de Salt Lake City UT). Esta tratadora fue utilizada para todos los tratamientos citados en la presente invención. En este equipamiento, se colocan las semillas (0,5 kg del maíz de campo del ejemplo anterior) en un recipiente que está equipado con un disco rotatorio en el

fondo. Se pone en marcha la unidad y las semillas fluyen en un movimiento circular alrededor de los laterales del recipiente, propulsadas por el disco rotatorio. La tratadora está equipada asimismo con un disco centrífugo más pequeño situado en el interior del recipiente, por encima del disco del fndo y en el plano de flujo de las semillas. Se introduce la mezcla de aplicación (4,7 ml del ejemplo anterior) por medio de una pipeta sobre el disco, que rocía la mezcla de aplicación hacia el exterior para revestir las semillas que se arremolinas alrededor del recipiente. Al cabo de 30 a 40 segundos, se detiene la unidad y se la evacua. Las semillas ya han sido tratadas con 0,6 g del i.a. por kg y están listas para su plantación. El equipamiento comercial puede variar en cuanto al diseño del método de dosificación, aunque el principio operativo básico es el mismo. Se dosifica un volumen fijo de la mezcla de aplicación sobre un peso de semillas dado.

TABLA A

Coeficientes de suspensión		
Cultivo	Coeficiente de suspensión (onza fluida/peso semillas)	Coeficiente de suspensión (ml/kg de semillas)
Maíz dulce	19,4	12,6
Maíz de campo	14,4	9,4
Sorgo	14,2	9,2
Soja	8	5,2
Algodón	27	17,6
Porotos	7,1	4,6
Arvejas	8,5	5,5
Lentejas	8,5	5,5
Arroz	32	20,8
Cebada	10,8	7
Trigo	16	10,4
Alfalfa	19,6	12,6
Girasol	16	10,4
Maíz	12	7,8
Remolacha azucarera	72	46,8
Garbanzos	7,1	4,6

En el presente contexto, todos los valores numéricos relacionados con las cantidades, porcentajes en peso y demás, se definen como “aproximadamente” o “alrededor de” cada valor específico, más o menos 10%. Por ejemplo, la frase “por lo menos 5 % en peso” se ha de interpretar como “por lo menos de 4,5 % a 5,5 % en peso.” Por lo tanto, las cantidades dentro del 10 % de los valores reivindicados están abarcados en el alcance de las reivindicaciones.

Los siguientes ejemplos tienen por fin ilustrar la presente invención e indicar a las personas con capacitación normal en la técnica la manera de preparar y utilizar la invención. No se pretende que sean limitantes de manera alguna.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Preparación de una Formulación Acuosa para el tratamiento de SEmillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 1.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Mientras se agita, se espolvorea Laponite ® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante 30 minutos o hasta que la solución luzca translúcida. A continuación, se agrega Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24% de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70% comercializada por Archer Daniels Midland Company). Se agita la mezcla durante aproximadamente 10 minutos. Seguidamente, se agrega Tersperse ® 2500, Tersperse ® 4894 y Surfynol ® 104PG (solución al 50% de Surfynol ® 104 en propilenglicol comercializado por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 20 minutos. Toda acción de mezclado se realiza a temperatura ambiente.

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Clotianidina Técnico (98,2% de pureza, provista por Sumitomo Chemical Company, Ltd.) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos para humedecer a fondo las partículas de clotianidina. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en un molino de canasta (Dispermat® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm–1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 3 horas a 3.000–4.000 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de entre 1,0 micrón y 1,5 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5 micrones.

Formulación de Terminación

Se retira la base de molienda del molino de canasta y se la transfiere a una botella de un litro. Se registra el rendimiento. En un recipiente separado, se disuelven previamente 0,17 g de Kelzan® (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en 33,83 g de agua 2. Mientras se agita la base de molienda con una mezcladora de laboratorio, se agrega la solución de Kelzan al vórtice en una cantidad ajustada proporcionalmente a la producción del molino.

Como resultado de ello, se prepara un concentrado en suspensión de clotianidina de 5 libras por galón (0,116 kg/l), adecuada para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,06% de Tensioactivo LMW (de Tersperse® 4894). La formulación contiene además 0,272% de copolímero de injerto (de Tersperse® 2500) y aproximadamente 1,4% de PVA (de Celvol® 24–203), una relación de 5 a 1 de PVA a copolímero de injerto.

Otras propiedades de la formulación obtenida son las siguientes: contenido de clotianidina de 47,4 %, gravedad específica de 1,269; el pH es 6,6; la viscosidad es de 160 cP a 50s–1 (corte de bombeo) y 2500 cP a 0,5s–1 (en reposo, corte de sedimentación). La viscosidad de bajo corte depende de la cantidad de espesante (es decir, Kelzan).

TABLA 1

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	27,544	179,04
Laponita RD	0,151	0,98
Celvol 24—203 (24 %s)	4,814	37,79
Propilenglicol	4,419	28,72
Sol. Sorbitol (al 70 %)	7,675	49,89
Tersperse 25(35 %s)	0,777	5,05
Tersperse 4894 (88 %s)	0,070	0,45
Surfynol 104 PG	0,065	0,42
Kelzan CC	0,027	0,17
Agua 2	5,205	33,83
Clotianidina Techn (98,2 %)	48,253	313,64
Total	100,00	650,00

Ejemplo 2

Preparación de Otra formulación para el Tratamiento de las Semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 2.

Preparación del Vehículo Líquido and Preparación de la Base de Molienda

Igual a la del Ejemplo 1.

Formulación de Terminación

Se retira la base de molienda del molino de canasta y se la transfiere a una botella de un litro. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega Airflex ® 1082 (una emulsión polimérica, copolímero de acetato de vinilo y etileno comercializado por Air Products and Chemicals, Inc.) en la cantidad indicada en la Tabla 2 después de realizar los ajustes según el rendimiento. Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 15 minutos. A continuación, se agrega ua emulsión de cera, Michem Lube ® 156 Kosher (una emulsión de cera carnauba comercializada por Michelman Inc.), en la cantidad indicada en la Tabla 2 después de realizar los ajustes según el rendimiento. Se agita la mezcla durante aproximadamente 15 minutos. En un recipiente separado, se

disuelve previamente 0,17 g de Kelzan ® (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en agua 2. Mientras se agita la base de molienda con una mezcladora de laboratorio, se agrega la solución de Kelzan al vórtice en una cantidad ajustada proporcionalmente a la producción del molino.

Como resultado de ello, se prepara un concentrado en suspensión de clotianidina de 5 libras por galón (0,116 kg/l), adecuada para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,06% de Tensioactivo LMW (de Tersperse ® 4894). La formulación contiene además 0,272% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,4% de PVA (de Celvol ® 24–203), una relación de 5 a 1 de PVA a copolímero de injerto.

Algunas propiedades de la formulación obtenida son las siguientes: contenido de clotianidina de 47,4 %, gravedad específica de 1,269; el pH es 6,7; la viscosidad es de 193 cP a 50s–1 (corte de bombeo) y 6200 cP a 0,5s–1 (en reposo, corte de sedimentación).

TABLA 2

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	27,546	179,05
Laponita RD	0,151	0,98
Celvol 24—203 (24 %s)	4,814	37,79
Propilenglicol	4,419	28,72
Sol. Sorbitol (al 70 %)	7,675	49,89
Tersperse 2500 (35 %s)	0,777	5,05
Tersperse 4894 (88 %s)	0,070	0,45
Surfynol 104 PG	0,065	0,42
Kelzan CC	0,027	0,17
Airflex 1082	2,843	18,48
Agua 2	1,034	6,72
Michem Lub. 156 Kosher	1,327	8,62
Clotianidina Techn (98,2 %)	48,253	313,64
Total	100,00	650,00

Ejemplo 3

Preparación de Otra formulación para el Tratamiento de las Semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 3.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Mientras se agita, se espolvorea Laponite ® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante 30 minutos o hasta que la solución luzca traslúcida. A continuación, se agrega Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24% de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70% comercializada por Archer Daniels Midland Company). Se agita la mezcla durante aproximadamente 10 minutos. Seguidamente, se agrega Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K y Surfynol ® 104PG (solución al 50% de Surfynol ® 104 en propilenglicol comercializado por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (23° C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Clotianidina Técnico (98,2% de pureza, provista por Sumitomo Chemical Company, Ltd.) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos para humedecer a fondo las partículas de clotianidina. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en el embudo de entrada de un molino de perlas horizontales (Eiger Laboratory Mini Mill, Modelo M250) Se utilizan perlas de sílice y zirconio resistentes al alto corte de un tamaño de aproximadamente 0,8 mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 11 minutos a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 1,0 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 4 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a una botella de un litro. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega Dur-O-

Set Elite Ultra (25135A) (una emulsión polimérica, copolímero de etileno y vinil comercializado por Celanese) en la cantidad consignada en la Tabla 3 después de ajustarla según la producción. Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 15 minutos. Luego se agrega la cera de polietileno micronizada, MPP 611XF (una cera de Micro Powders Inc.) en la cantidad indicada en la Tabla 3 después de ajustarla según la producción. Se agita la mezcla a alto corte durante aproximadamente 15 minutos. En un recipiente separado, se disuelve previamente 0,22 g de Kelzan ® (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en agua 2 utilizando una licuadora Waring. Mientras se agita la base de molienda con una mezcladora de laboratorio, se agrega la solución de Kelzan al vórtice en una cantidad ajustada proporcionalmente a la producción generada por el molino.

Como resultado de ello, se prepara un concentrado en suspensión de clotianidina de 5 libras por galón (0,116 kg/l), adecuada para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,098 % de Tensioactivo LMW (de Stepfac ® TSP PE-K). La formulación contiene además 0,411% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,36% de PVA (de Celvol ® 24-203), una relación de 3,3 a 1 de PVA a copolímero de injerto.

Algunas propiedades de la formulación obtenida son las siguientes: contenido de clotianidina de 48,0%, la gravedad específica es de 1,248; el pH es 5,7; la viscosidad es de 187 cP a 50s⁻¹ (corte de bombeo) y 8590 cP a 0,5s⁻¹ (en reposo, corte de sedimentación).

TABLA 3

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	28,892	187,80
Laponita RD	0,151	0,98
Celvol 24—203 (24 %s)	5,655	36,76
Propilenglicol	4,298	27,94
Sol. Sorbitol (al 70 %)	6,140	39,91
Tersperse 2500 (35 %s)	1,174	7,63
Stepfac TSP PE-K (40 %s)	0,244	1,59

95

Surfynol 104 PG	0,063	0,41
Kelzan CC	0,034	0,22
Dur-O-Set Elite Ultra (25135-A)	2,824	18,36
Agua 2	1,344	8,74
MPP 611 XF	0,301	1,96
Clotianidina Techn (98,2 %)	48,880	317,72
Total	100,00	650,00

Ejemplo 4

Preparación de Otra formulación para el Tratamiento de las Semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 4.

Premezcla Van Gel B 4

Se agregan los gránulos de Van Gel B ® (comercializados por RT Vanderbilt Co.), a razón de 2,28 gramos, a 54,72 g de agua. Se agita la mezcla a 800 rpm por espacio de 2 horas a temperatura ambiente para hidratar la arcilla. Se utiliza la siguiente mezcla al 4 % de la manera indicada.

Preparación del Vehículo Líquido

Los pesos están consignados en la Tabla 4, Columna B. Se agrega agua a un vaso de laboratorio de acero inoxidable de un litro, con agitación. Mientras se agita, se agrega la premezcla Van Gel B Premix4, Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70 % comercializada por Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac ® TSP PE-K y Surfynol ® 104PG (solución al 50% de Surfynol ® 104 en propilenglicol provista por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (23° C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Clotianidina Técnico (98,1% de pureza, provista por Sumitomo Chemical Company, Ltd.) (Tabla 6, Columna B) al vehículo líquido, con

agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos para humedecer a fondo las partículas de clotianidina. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en un molino de canasta (Dispermat ® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm–1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 2 horas a 3.000–3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 1,0 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 4 micrones.

Preparación del Diluyente de EP

Los pesos están indicados en la Tabla 4, Columna D. Se agrega agua a un vaso de laboratorio de acero inoxidable de un litro. Mientras se agita, se agrega la premezcla Van Gel Premix4, propilenglicol, sorbitol (solución al 70% comercializada por Archer Daniels Midland Company), Legend ® MK, y el Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol de Air Products and Chemicals, Inc.). Se coloca la mezcla bajo el Dispermat ® AE-C equipado con una pequeña pala de disolución. Se aumentan las rpm hasta que se forma un vórtice en la mezcla, luego se espolvorea el Kelzan CC en la mezcla. E mezcla a 2000 rpm por espacio de 50 minutos para disolver el Kelzan CC. El "Diluyente EP" ya está listo para usar.

Formulación Final

En un vaso de dos litros, con agitación, se diluyen los 45,71 gramos de la "Base de Molienda" con 570,29 gramos de "Diluyente EP". Se agita la mezcla por espacio de 1 hora para completar la formulación. Se obtiene un concentrado en suspensión de 2,13 libras (i.a.) por galón (0,25 kg/l) de clotianidina adecuado para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,15% de Tensioactivo LMW (de Stepfac ® TSP PE-K). La formulación contiene además 0,364% de copolímero de injerto (de Tersperse ®

2500) y aproximadamente 0,245% de PVA (de Celvol ® 24–203), una relación de 1 a 1,5 de PVA a copolímero de injerto.

TABLA 4

Columna	A	B	C	D	A+C	B+D
Ingrediente	Base	Mil Base (g)	% en peso en formulación de Diluyente EP	Peso en Diluyente de EP (g)	% en peso en formulación final	Peso (g) en formulación final
Agua	19,196	214,22	43,422	484,58	62,617	698,81
Van Gel B Prem ix4	1,719	19,19	3,301	36,84	5,020	56,02
Celvol 24–203 (24% <i>s</i>)	1,019	11,37	0,000	0,00	1,019	11,37
Propilenglicol	1,044	11,65	2,005	22,37	3,049	34,03
Sol. Sorbitol (al 70 %)	1,044	11,65	2,005	22,37	3,049	34,03
Transperse 2500 (35% <i>s</i>)	1,041	11,62	0,000	0,00	1,041	11,62
Step fac TSP PE–K (40 % <i>s</i>)	0,372	4,15	0,000	0,00	0,372	4,15
Sulfinol 104P G	0,036	0,40	0,068	0,76	0,104	1,16
Kelzan CC	0,000	0,00	0,298	3,33	0,298	3,33
Legend MK	0,000	0,00	0,002	0,03	0,002	0,03
Clotianidina Tecn (98,1 %)	23,427	281,45	0,000	0,00	23,427	281,45
Total	48,899	545,71	51,101	570,29	100,00	1116,00

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 es igual al Ejemplo 3, excepto ue no se efectúan las adiciones de una emulsión polimérica y un agente deslizante, Dur–O–Set Elite Ultra y MPP 611XF respectivamente, con posterioridad a la molienda. Se los reemplaza con agua. También se incrementa la cantidad de Kelzan CC amount de 0,034% a 0,045% para mantener la viscosidad.

Ejemplo 6

Preparación de Otra formulación para el Tratamiento de las Semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 5.

Solución de Kelzan CC al 1,5%

En un recipiente separado, se disuelve previamente 0,9 g de Kelzan ® CC (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en 59,1 g de agua empleando una licuadora Waring. Se introduce esta solución al 1,5% en dos lugares durante la preparación de la formulación, en primer lugar (1) al vehículo líquido, y en segundo lugar (2) para terminar la formulación después de la molienda.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Mientras se agita, se agrega Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), glicerol, sorbitol (solución al 70% comercializada por Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol comercializada por Air Products and Chemicals, Inc.). A continuación se agrega la solución de Kelzan CC 1 al 1,5 % (en agua) y el Michem Lube ® ML 156P (una emulsión de cera carnauba de Michelman Inc. Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (23° C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Clotianidina Técnico (98,2% de pureza, provista por Sumitomo Chemical Company, Ltd.) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos para humedecer a fondo las partículas de clotianidina. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en el embudo de entrada de un molino de perlas horizontales (Eiger Laboratory Mini Mill, Modelo M250) Se utilizan perlas resistentes al alto corte, de sílice y zirconio, de un tamaño de aproximadamente 0,8 mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 11 minutos a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de

partícula de 1,0 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 4 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a una botella de un litro. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega agua 2, Kelzan CC 2 (sol. al 1,5%) y Legend MK en la cantidad indicada en la Tabla 5 después de realizar los ajustes según el rendimiento. Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 60 minutos. Como resultado de ello, se prepara un concentrado en suspensión de clotianidina de 5 libras por galón (0,116 kg/l), adecuada para la aplicación a las semillas. Algunas de las propiedades de la formulación obtenida son las siguientes: contenido de clotianidina 47,8 %, la gravedad específica es de 1,265, el pH 6,16, la viscosidad es de 185 cP a 50s–1 (corte de bombeo). La formulación contiene aproximadamente 0,098% de Tensioactivo LMW (de Stepfac ® TSP PE–K). La formulación contiene además 0,411% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,36% de PVA (de Celvol ® 24–203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 3,3 a 1.

TABLA 5

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	24,148	304,27
Kelzan CC 1 (sol al 1,5 %)	0,333	4,20
ML 156P	2,996	37,75
Celvol 24—203 (24 %s)	5,654	71,24
Glicerol	4,298	54,15
Sol. Sorbitol (al 70 %)	6,140	77,37
Tersperse 2500 (35 %s)	1,174	14,79
Stepfac TSP PE–K (40 %s)	0,244	3,08
Surfynol 104 PG	0,063	0,79
Agua 2	1,875	23,62
Kelzan CC 2 (sol. al 1,5 %)	4,349	54,80
Legend MK	0,050	0,63
Clotianidina Techn (98,2 %)	48,677	613,33
Total	100,00	1260,0

Seguridad para las Semillas

Para determinar el efecto de las formulaciones sobre la germinación, se aplicaron las formulaciones del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 sobre semillas de canola en una proporción suficiente para depositar 400 g del i.a. sobre 100 kilogramos de semillas junto con un fungicida utilizado normalmente en el comercio. Se almacenaron las semillas, se realizó un muestreo periódico de las mismas y se llevó a cabo una "prueba fría" para determinar la tasa de germinación. El procedimiento es muy conocido por las personas con capacitación normal en la técnica. En pocas palabras, se colocan las semillas en la tierra o sobre toallas de papel forradas con tierra y se las expone al frío (10°C) durante un período de tiempo estipulado, durante el cual tiene lugar el stress producido por embebimiento, temperatura y microorganismos. Con posterioridad al tratamiento en frío, se colocan las semillas en condiciones de cultivo favorables y se las deja germinar. Se mide el porcentaje de semillas que germinan. Los resultados correspondientes a las formulaciones de los Ejemplos 1 y 2 están consignados a continuación, en la Tabla 6. Ninguna de esas formulaciones reduce la tasa de germinación en comparación con el control de fungicida solo, lo que indica que estas formulaciones son inocuas para las semillas de canola en los plazos de almacenamiento de 0, 3, 6 y 12 meses del estudio. Las Tablas 7 y 8 demuestran la seguridad de las formulaciones de los Ejemplos 3 y 5 tanto en semillas de maíz endogámico como híbrido.

TABLA 6
Estudio de la Seguridad para Semillas de Canola en el Tiempo – % de Germinación en la Prueba Fría

Tratamiento	0 Mes	3 Meses	6 Meses	12 Meses
Fungicida CK (FC)	85	86	90	95
FC + Cruiser® 5FS @ 400	74	73	85	91
FC + Poncho® 600 @ 400	84	83	88	96
FC + Ejemplo 1 @ 400	84	83	87	93

FC + Ejemplo 2 @ 400	88	73	87	97
LSD (0,05)	8,846	14,71	6,592	3,394

Fungicida Control (FC) = Maxim® 4FS + Dividend 3FS + Apron® XL @ 1,8 + 25 + 7. Todas las tasas de aplicación son iguales al número de gramos de i.a./100 kg de semillas.

TABLA 7
Resultados de la Germinación en Frio Saturada – Estudio de la Seguridad para Semillas de Maíz Endogámico

<u>Tratamiento</u>	<u>0 Mes</u>	<u>3 Meses</u>	<u>6 Meses</u>	<u>12 Meses</u>
<u>FC1¹</u>	<u>96</u>	<u>90</u>	<u>93</u>	<u>83</u>
<u>Sistema FC1 + Poncho® 1250²</u>	<u>90</u>	<u>83</u>	<u>86</u>	<u>66</u>
<u>FC1 + Ejemplo 3 @ 1,25³</u>	<u>97</u>	<u>91</u>	<u>95</u>	<u>86</u>
<u>FC1 + Ejemplo 5 @ 1,25</u>	<u>95</u>	<u>92</u>	<u>91</u>	<u>80</u>
<u>FC2⁴</u>	<u>96</u>	<u>92</u>	<u>94</u>	<u>80</u>
<u>FC2 + Cruiser® @ 1,25</u>	<u>90</u>	<u>84</u>	<u>74</u>	<u>57</u>
<u>FC2 + Ejemplo 5 @ 1,25</u>	<u>96</u>	<u>94</u>	<u>93</u>	<u>81</u>
<u>LSD (0,05)</u>	<u>3,631</u>	<u>4,131</u>	<u>4,814</u>	<u>7,806</u>

¹FC1 = Fungicida Control 1 (Maxim® 4FS + Trilex® FL + Apron® XL + Colorante de Semillas (2,5 + 5 + 3 g de i.a./100 kg de semillas + 16 ml de colorante/100 kg de semillas).

²Sistema Poncho® 1250 se refiere a Poncho® 600 @ 1,25 mg de i.a./grano + polímero Precise™ Seed Finisher 1007 @ .6 onzas fluidas/cwt (hundredweight, 100 libras/45,5 kg (0,17 l/cwt)).

³Todas las tasas de los Ejemplos se aplican a razón de 1,25 mg de i.a./grano

⁴FC2 = Fungicida Control 2 (Maxim® 4FS + Dynasty® + Apron® XL + Colorante de semillas (2,5 + 1 + 3 g de i.a./100 kg de semillas + 16 ml de colorante/100 kg de semillas).

La Tabla 7 demuestra que las formulaciones de los Ejemplos 3 y 5 de la presente invención tienen tasas de germinación al cabo de 3 meses iguales o

mejores que los controles de fungicida solo, y sus tasas de germinación absolutas son 10 % más elevadas que las formulaciones neonicotinoides comerciales en las mismas proporciones de uso, la clotianidina de Poncho® y el tiametoxam de Cruiser®. El patrón de seguridad para las semillas de los Ejemplos 3 y 5 ofrece una protección considerable a las semillas de maíz endogámico almacenado en el tiempo y continúa hasta el final de las evaluaciones de germinación de 6 y 12 meses, como se detalla en la Tabla 7. Además, los mismos tratamientos aplicados a la semilla de maíz híbrido demuestran la misma tendencia de las formulaciones de los ejemplos 3 y 5, que confieren mayor seguridad a las semillas con el tiempo, como se ilustra en la Tabla 8, a los 0, 6 y 12 meses.

TABLA 8
Resultados de la Germinación Saturada en Frío – Estudio de seguridad
para las Semillas de Maíz Híbrido

<u>Tratamiento</u>	<u>0 Mes</u>	<u>6 Meses</u>	<u>12 Meses</u>
<u>FC1¹</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>96</u>
<u>Sistema FC1 + Poncho®</u> <u>1250²</u>	<u>93</u>	<u>96</u>	<u>93</u>
<u>FC1 + Ejemplo 3 @ 1,25³</u>	<u>97</u>	<u>98</u>	<u>94</u>
<u>FC1 + Ejemplo 5 @ 1,25</u>	<u>98</u>	<u>99</u>	<u>97</u>
<u>FC2⁴</u>	<u>97</u>	<u>99</u>	<u>94</u>
<u>FC2 + Cruiser® @ 1,25</u>	<u>94</u>	<u>94</u>	<u>90</u>
<u>FC2 + Ejemplo 5 @ 1,25</u>	<u>97</u>	<u>98</u>	<u>96</u>
<u>LSD (0,05)</u>	<u>2,385</u>	<u>2,610</u>	<u>3,256</u>

¹FC1 = Fungicida control 1 (Maxim® 4FS + Trilex® FL + Apron® XL + Colorante de semillas (2,5 + 5 + 3 g de i.a./100 kg de semillas + 16 ml. ccolorante/100 kg de semillas.

²Sistema Poncho® 1250 se refiere a Poncho® 600 @ 1,25 mg de i.a./grano + polímero Precise™ Seed Finisher 1007 @ 6 onzas fluidas/cwt (0,17 l/cwt).

³Todas las tasas del Ejemplo se aplicaron a razón de 1,25 mg de i.a./grano

⁴FC2 = Fungicida control 2 (Maxim® 4FS + Dynasty® + Apron® XL + Colorante de semillas (2.5 + 1 + 3 g de i.a./100 kg de semillas + 16 ml. colorante/100 kg de semillas.

TABLA 9
Perfil de Seguridad de las Semillas en el Maíz Híbrido: Resultados de la Prueba Fría Saturada (% de Germinación)

Tratamiento	0 Mes	3 Meses	6 Meses	12 Meses
FC	85	81	67	84
FC + Poncho® 1250 ¹	78	64	62	68
Sistema FC + Poncho® 1250 ²	86	77	71	69
FC + Ejemplo 1 ³	82	72	67	Falta de semillas ⁴
FC + Ejemplo 1 + PSF 1007	89	74	63	81
FC + Ejemplo 2	79	72	68	80
LSD (0,05)	9,829	10,390	7,939	6,550

1Poncho® 1250 es Poncho® 600 applied at 1,25 mg de i.a./grano
² Sistema Poncho® 1250 se refiere a Poncho® 600 @ 1,25 mg de i.a./grano + polímero Precise™ Seed Finisher 1007 @ 6 onzas fluidas/cwt (0,17 l/cwt).
³ Todas las tasas del Ejemplo se aplicaron a razón de 1,25 mg de i.a./grano
⁴ **Falta de semillas indica que la provisión de muestras de semilla se había agotado.**

El la Tabla 9, las formulaciones de los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención son equivalentes o mejores que el standard comercial (Poncho® 1250) hasta un año, punto en el cual las formulaciones de los Ejemplos tienen tasas de germinación 10 % mayores que el standard comercial (en números absolutos).

TABLA 10
Protección de los Plantines de Maíz contra el Escarabajo del Maíz del Sur
(*Sphenophorus callosus*)

Tratamiento y Tasa de Aplicación	Número de plantas (09.05.07)	Plantas dañadas (09.05.07)	Número de plantas (14.05.07)	Plantas dañadas (14.05.07)	Rendimiento (Bu/A) (05.09.07)
Sin tratar	299,3	44,0	280,0	86,3	89
Poncho® 600 @ 1,25 mg i.a./semilla	266,3	13,5	263, 0	11,8	112
Ejemplo 5 @ 1,25 mg i.a./semilla	277,0	1,3	276,3	9,0	114
Ejemplo 3 @ 1,25 mg i.a./semilla	280,0	1,5	277,5	9,0	124
Counter® 15G @ 2 lbs./A	307,0	18,5	280,0	42,5	88
LSD (P=,05)	14,94	22,15	15,32	26,77	24,6
Desviación	10,16	15,06	10,42	18,20	16,7
Sandard	3,55	140,1	3,78	79,58	15,13
CV	7,398	58,893	5,248	37,213	1,937
Bartlett's X2	0,389	0,001*	0,63	0,0018	0,963
P(Bartlett's X2)					

La Tabla 10 demuestra que las formulaciones de los Ejemplos 5 y 3 de la presente invención son equivalentes o mejores que el standard comercial (Poncho®) en cuanto a la protección insecticida de los plantines de maíz contra el insecto escarabajo del maíz del Sur (*Sphenophorus callosus*).

TABLA 11
Protección de las Semillas y Plantines de Trigo invernal contra los
Gusanos de Alambre

Tratamiento	Establecimiento de los plantines (30 de octubre, 2006)
Ccontrol sin tratar	13,750
Gaucho® 600 FS @ 5 g de i.a./100 kg de semillas	15,500
Gaucho® 600 FS @ 31 g de i.a./100	17,250

103

kg de semillas	
Ejemplo 1 @ 5 g de i.a./100 kg de semillas	17,000
Ejemplo 1 @ 30 g de i.a./100 kg de semillas	17,250
LSD (.05)	1,3973

La Tabla 11 ofrece evidencia de que la formulación del Ejemplo 1 confiere protección insecticida a las semillas y plantines cuando se los cultiva en campos infestados con gusanos de alambre. La formulación del Ejemplo 1, evaluada a razón de 5 y 30 g de i.a./100 kg de semillas, produjo una eficacia igual o mejor que la del insecticida neonicotinoide control comercial, Gaucho®, que contiene el ingrediente activo, imidacloprid.

TABLA 12
Aplicación por partes a Semillas de Papa: Protecciónn Contra Áfidos sin Alas

Tratamiento y tasa	Áfidos sin alas/2 plantas
Control sin tratamiento	4,0
Cruiser® 5FS @ 0,16 onzas fl (4,73 ml)/cwt semillas	1,0
Admire® 2E @ 0.64 onzas fl (18,92 ml)/cwt semillas	3,0
Ejemplo 4 @ .4 onzas fl (118,2 ml)/cwt semillas	1,3
Ejemplo 4 @ .6 onzas fl (0,177 l)/cwt semillas	0,8

La Tabla 12 demuestra que la aplicación de la formulación del Ejemplo 4 a los propágulos de plantas tales como trozos de semillas de papa confiere protección a largo plazo a las partes de las plantas. La formulación del Ejemplo 4 aplicada en proporciones comparables a los controles comerciales Cruiser® (tiometoxam)

y Admire® (imidacloprid) otorgaron una protección similar o mejor contra los áfidos sin alas.

Ejemplo 7

Preparación de otra formulación para el tratamiento de semillas

En la Tabla 13 se enumeran las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce agua 1 en un vaso de laboratorio de acero inoxidable para 1,2 litro. Con agitación, se espolvorea Laponite® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante aproximadamente 30 minutos o hasta que la solución toma aspecto límpido. Se agrega Celvol® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Atlox® 4913, Rhodasurf® BC 610 y Surfynol® 104PG (solución al 50 % de Surfynol® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente.

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega clotianidina técnica al vehículo líquido con agitación. Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se coloca la dispersión cruda en un molino de canasta (Dispermat® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm-1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 2 horas a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 1,4 micrones, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un frasco de 1 litro. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrga una s previamente disuelta de Kelzan CC, Legend MK, y agua 2 en las cantidades consignadas en la Tabla 13 después de realilzar lo ajustes de acuerdo con la producción. Se agita la mezcla por espacio de una hora. Se obtiene un concentrado en su de 5 libras (clotianidina) por galón (0,116 kg/l), adecuado para la aplicación a semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,095% de agente humectante (provisto por Rhodasurf ® BC610), 0,278% de copolímero de injerto (provisto por Atlox ® 4913) y aproximadamente 1,4% de PVA (comercializado por Celvol ® 24–203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 5 a 1.

TABLA 13

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	28,152	189,16
Laponita RD	0,085	0,64
Celvol 24—203 (24 %s)	5,935	39,88
Propilenglicol	4,511	30,31
Sol. Sorbitol (al 70 %)	7,834	52,64
Atlox 4913 (35 %s)	0,793	5,33
Rhodasulf BC 610 (100 %s)	0,095	0,64
Surfynol 104 PG	0,067	0,45
Kelzan CC	0,027	0,18
Legend MK	0,000	0,00017
Agua 2	3,234	21,73
Clotianidina Techn (98,2 %)	49,256	330,96
Total	100,00	671,92

Ejemplo 8

Preparación de otra formulación para el tratamiento de semillas

En la Tabla 14 se enumeran las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce agua 1 en un vaso de laboratorio de acero inoxidable para 1,2 litro. Con agitación, se espolvorea Laponite ® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante aproximadamente 30 minutos o hasta que la solución toma aspecto límpido. Se agrega una solución al 10 % de Celvol ® V 03/240 disuelta en agua y se agita por espacio de 10 minutos. Se agrega el propilenglicol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac® TSP PE-K, y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente.

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega clotianidina técnica al vehículo líquido con agitación. Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se coloca la dispersión cruda en un molino de canasta (Dispermat ® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm-1,7 mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 2 horas a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 1,4 micrones, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un frasco de 1 litro. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega una solución previamente disuelta de Kelzan CC, Legend MK, y agua 2 en las cantidades consignadas en la Tabla 14 después de realizar lo ajustes de acuerdo con la producción. Se agita la mezcla por espacio de una hora. Se obtiene un concentrado en suspensión de 5 libras (clotianidina) por galón (0,116 kg/l), adecuado para la aplicación a semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,096% de agente humectante (de Stepfac ® TSP PE-K), 0,406% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente

1,36% de PVA (de Celvol ® V 03/240), una relación de PVA a copolímero de injerto de 3,3 a 1.

TABLA 14

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	23,056	149,864
Laponita RD	0,150	0,975
Celvol v O3/240 10 %s)	13,580	88,27
Propilenglicol	2,120	13,78
Sol. Sorbitol (al 70 %)	9,090	59,085
Tersperse 2500 (35 %s)	1,160	7,54
Stepfac TSP PE-K (40 %s)	0,240	1,56
Surfynol 104 PG	0,063	0,4095
Kelzan CC	0,033	0,2145
Legend MK	0,001	0,0065
Agua 2	2,167	14,0855
Clotianidina Techn (98,2 %)	48,340	314,21
Total	100,00	650,00

Ejemplo 9

Preparación de otra formulación para el tratamiento de semillas

En la Tabla 15 se enumeran las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce agua 1 en un vaso de laboratorio de acero inoxidable para 1,2 litro. Con agitación, se espolvorea Laponite ® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante aproximadamente 30 minutos o hasta que la solución toma aspecto límpido. Se agrega Celvol ® 09-523, propilenglicol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Tersperse® 4894 y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente,

Preparación de la Base de Molienda

lll

Se agrega clotianidina técnica al vehículo líquido con agitación. Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se coloca la dispersión cruda en un molino de canasta (Dispermat® AE–C equipado con una disposición de molienda en canasta TML–1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm–1,7 mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 2 horas a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 1,4 micrones, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un frasco de 1 litro. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega una solución acuosa al 2,5% de Kelzan CC, Legend MK (agregado a 130 ppm), Airflex 1082, y Michem Lube 156 en las cantidades indicadas en la Tabla 15 después de realizar los ajustes según la producción. Se agita la mezcla por espacio de una hora. Se obtiene un concentrado en suspensión de 5 libras (clotianidina) por galón (0,116 kg/l), adecuado para la aplicación a semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,067% de agente humectante (de Tersperse® 4894), 0,3% de copolímero de injerto (de Tersperse® 2500) y aproximadamente 0,6% de PVA (de Celvol® 09–523), una relación de PVA a copolímero de injerto de 2 a 1.

TABLA 15

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	27,66	190,2
Laponita RD	0,14	1,0
Celvol v O9 523 (9,5 %s)	5,81	40,0
Propilenglicol	4,41	30,3
Sol. Sorbitol (al 70 %)	7,66	52,6
Tersperse 2500 (35 %s)	0,83	5,7
Terseperse 4894 (88 %s)	0,08	0,52
Surfynol 104 PG	0,07	0,45
Kelzan CC (sol al 2,5 %)	1,06	7,3
Legend MK	0,00	0,0
Airflex 1082	2,84	19,5
Michem Lube 156 Kosher	1,32	9,1

332

Clotianidina Techn (98,2 %)	48,14	331,0
Total	100,00	687,55

Ejemplo 10

Preparación de otra formulación para el tratamiento de semillas

En la Tabla 16 se enumeran las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce agua 1 en un vaso de laboratorio de acero inoxidable para 1,2 litro. Con agitación, se espolvorea Van Gel ES en el vórtice. Se agita la mezcla durante aproximadamente 60 minutos para hidratar el Van. Se agrega Celvol ® 24–203, glicerol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac® TSP PE–K y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente.

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega clotianidina técnica al vehículo líquido con agitación. Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en el embudo de entrada de un molino de perlas horizontales (Eiger Laboratory Mini Mill, Modelo M250) Se utilizan perlas resistentes al alto corte, de sílice y zirconio, de un tamaño de aproximadamente 0,8 mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 15 minutos a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 1 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 4 micrones.

113

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un vaso de laboratorio de 2 litros. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega una solución previamente disuelta de al 2,5% de Kelzan CC y Legend MK en agua 2 en las cantidades indicadas en la Tabla 16 después de realizar los ajustes según la producción. Seguidamente se agrega Michem Lube 156P en la cantidad consignada una vez realizado el ajuste según la producción. Se agita la mezcla por espacio de una hora. Se obtiene un concentrado en suspensión de 5 libras (clotianidina) por galón (0,116 kg/l), adecuado para la aplicación a semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,098% de agente humectante (de Stepfac ® TSP PE-K), 0,411 % de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,36% de PVA (de Celvol ® 24-203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 3,3 a 1.

TABLA 16

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	27,550	345,75
Val Gel ES	0,150	1,88
Celvol 24-203 (24 %s)	5,655	70,97
Glicerol	4,298	53,94
Sol. Sorbitol (al 70 %)	6,140	77,06
Tersperse 2500 (35 %s)	1,174	14,73
Stepfac TSP PE-K (40 %s)	0,244	3,06
Surfynol 104 PG	0,063	0,79
Kelzan CC	0,045	0,56
Legend MK	0,050	0,63
Agua 2	2,955	37,09
Michem Lube 156P	3,000	37,65
Clotianidina Techn (98,2 %)	48,676	37,65

Ejemplo 11

Preparación de una Formulación para Tratamiento de Semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 17.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Con agitación, se espolvorea Laponite® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante aproximadamente 30 minutos o hasta que la solución toma aspecto límpido. A continuación, se agrega Celvol® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Se agita la mezcla durante aproximadamente 10 minutos. Seguidamente se adicionan Tersperse® 2500, Stepfac® TSP PE-K y Surfynol® 104PG (solución al 50 % de Surfynol® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.) Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. a temperatura ambiente (23°C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Etaboxam Técnico (98,5% de pureza, provisto por Sumitomo Chemical Company) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos para humedecer a fondo las partículas de etaboxam. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en el embudo de entrada de un molino de perlas horizontales (Eiger Laboratory Mini Mill, Modelo M250) Se utilizan perlas resistentes al alto corte, de sílice y zirconio, de un tamaño de aproximadamente 0,8 mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 11 minutos a 3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Es aceptable una mediana de tamaño de partícula de 0,8 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 4 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un vaso de laboratorio de dos litros. Se registra el rendimiento. En un recipiente separado,

113

se disuelven previamente Kelzan ® (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) y el Legend MK en agua 2 empleando una licuadora Waring para formar la solución de Kelzan. Mientras se agita la base de molienda con una mezcladora de laboratorio, se agrega la solución de Kelzan al vórtice en una cantidad ajustada proporcionalmente a la producción del molino.

Como resultado, se prepara un concentrado en suspensión de etaboxam de 0,43 kg/l (3,6 libra por galón) (i.a.) adecuado para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,053% de Tensioactivo LMW (de Stepfac TSP PE-K). La formulación contiene además 0,224% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,11% de PVA (del Celvol 24-203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 5,0:1. Las siguientes son algunas propiedades de la formulación así obtenida: contenido de etaboxam, 39,8%; la gravedad específica es de 1,108; el pH es 7.2; la viscosidad es de 107 cP a 50s-1 (corte de bombeo).

TABLA 17

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua	43,088	477,160
Laponita RD	0,149	1,650
Celvol 24-203 (24 %s)	4,629	51,261
Propilenglicol	3,514	38,917
Sol. Sorbitol (al 70 %)	5,020	55,592
Tersperse 2500 (35 %s)	0,640	7,082
Stepfac TSP PE-K (40 %s)	0,133	1,473
Surfynol 104 PG	0,053	0,589
Agua	2,247	24,885
Kelzan CC	0,099	1,095
Legend MK	0,001	0,014
Etaboxam Techn (98,5 %)	40,426	447,681
Total	100,000	1107,4

Ejemplo 12

Preparación de una Formulación Acuosa para Tratamiento de Semillas

118

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 18.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Con agitación, se espolvorea Laponite® RD en el vórtice. Se agita la mezcla durante aproximadamente 30 minutos o hasta que la solución toma aspecto límpido. A continuación, se agrega Celvol® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Se agita la mezcla durante aproximadamente 10 minutos. Seguidamente se adicionan Tersperse® 2500, Soprophor FLK y Surfynol® 104PG (solución al 50 % de Surfynol® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.) Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos. a temperatura ambiente (23°C)

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega al vehículo líquido Metconazol Técnico (98,7% de pureza, provisto por Kureha Corporación), con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos para humedecer a fondo las partículas de metconazol. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en un molino de canasta (Dispermat® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm-1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 4 horas a 3.000-3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Se obtiene una mediana de tamaño de partícula de 1,6 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5,5 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un vaso de laboratorio de dos litros. Se registra el rendimiento. En un recipiente separado, se agrega el Kelzan® (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) y el

fff

Legend MK al agua 2 y se los disuelve utilizando una licuadora Waring para formar la solución de Kelzan. Mientras se agita la base de molienda con una mezcladora de laboratorio, se agrega la solución de Kelzan al vórtice en una cantidad ajustada proporcionalmente a la producción del molino.

Como resultado, se prepara un concentrado en suspensión de etaboxam de 0,43 kg/l (3,6 libra por galón) (i.a.) adecuado para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,0079% de Tensioactivo LMW (de Soprophor ® FLK). La formulación contiene además 0,33% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,64% de PVA (del Celvol 24–203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 5,0:1.

TABLA 18

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	33,870	372,57
Laponita RD	0,153	1,69
Celvol 24–203 (24 %s)	6,839	75,23
Propilenglicol	5,198	57,17
Sol. Sorbitol (al 70 %)	7,426	81,68
Tersperse 2500 (35 %s)	0,947	10,41
Soprophor FLK (40 %)	0,197	2,17
Surfynol 104 PG (50 %)	0,077	0,84
Agua 2	4,707	51,78
Kelzan CC	0,045	0,49
Legend MK	0,007	0,08
Metconazol (98,7 % i.a.)	40,528	445,81
Total	100,000	1100

Ejemplo 13

Preparación de Otra formulación para el tratamiento de semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 19.

La preparación es igual a la del Ejemplo 12. Los pesos correspondientes a los componentes a que se hace referencia en las tres etapas – La Preparación

del Vehículo Líquido, la Preparación de la Base de Molienda y la Formulación de Terminación – son los estipulados en la Tabla 19. El agente humectante es Stepfac TSP PE–K que reemplaza al Soprophor FLK.

TABLA 19

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	34,594	385,73
Laponita RD	0,150	1,67
Celvol 24–203 (24 %s)	5,654	63,04
Propilenglicol	4,301	47,95
Sol. Sorbitol (al 70 %)	6,143	68,50
Tersperse 2500 (35 %s)	0,979	10,91
Stepfac TSP PE–K (40 %)	0,600	6,68
Surfynol 104 PG (50 %)	0,073	0,82
Lub. Michem 156	2,791	31,12
Agua 2	4,085	45,55
Kelzan CC	1,100	1,12
Legend MK	0,004	0,05
Metconazol (98,7 % i.a.)	40,527	451,89
Total	100,000	1115,04

La formulación acabada del Ejemplo 13 es un concentrado en suspensión de 3,7 libras por galón (i.a.) (0,44 kg/l) or 446 gramos (ingrediente activo) por litro, que es adecuado para ser aplicado a las semillas. La formulación contiene 40% de metconazol en peso que se muele hasta una mediana de tamaño de partícula de 1.3 micrones (10^{-6} metros), y tiene una densidad de 1,11g/cm³.

The formulación contiene aproximadamente 0,24% de Tensioactivo LMW (de Stepfac ® TSP PE–K). La formulación contiene además 0,342% de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,36% de PVA (del Celvol ® 24–203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 4:1.

Ejemplo 14

Preparación de Otra formulación para el tratamiento de semillas

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 20.

Solución de Kelzan CC al 1,5%

En un recipiente separado, se disuelve previamente 1,11 g de Kelzan ® CC (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en 72,89 g de agua usando una licuadora Waring. Se introduce esta solución al 1,5% en dos puntos durante la preparación de la formulación: en primer lugar (1) al vehículo líquido, y en segundo lugar (2) a la terminación de la formulación posterior a la molienda.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Con agitación, se agrega Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), glicerol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Stepfac TSP PE-K, y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.) A continuación se agrega la solución de Kelzan CC 1 al 1,5 % y la Michem Lube ® ML 156P (una emulsión de cera carnauba de Michelman Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (23° C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Metconazol Técnico (98,7% de pureza, provisto por Kureha Corporación) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a alta velocidad para humedecer a fondo las partículas de metconazol. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en un molino de canasta (Dispermat ® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm-1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 4 horas a 3.000-3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Se obtiene una mediana de tamaño de partícula de 1,5 micrón, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5,5 micrones

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un vaso de laboratorio de dos litros. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega agua2 Kelzan CC 2 (sol. al 1,5 %) y Legend MK en las cantidades indicadas en la Tabla 20 después de realizar los ajustes según la producción. Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 60 minutos.. Se obtiene un concentrado en suspensión de Metconazol al 40 % que es, adecuado para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,21 % de Tensioactivo LMW (de Stepfac ® TSP PE-K) La formulación contiene asimismo 0,35 % de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,36% de PVA (de Celvol ® 24-203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 3,9 a 1

TABLA 20

Ingrediente	% incluido en la formulación	Peso (gramos)
Agua 1	31,660	351,93
Kelzan CC 1 (sol. 1,5 %)	0,331	3,68
ML 156P	2,803	31,16
Celvol 24-203 (24 %s)	5,650	62,84
Glicerol	4,300	47,80
Sol. Sorbitol (al 70 %)	6,140	68,28
Tersperse 2500 (35 %s)	1,003	11,14
Stepfac TSP PE-K (40 %)	0,525	5,83
Surfynol 104 PG	0,073	0,82
Agua 2	0,605	6,72
Kelzan CC 2 (sol 1,5 %)	6,330	70,31
Legend MK	0,050	0,56
Metconazol (98,7 % i.a.)	40,530	450,44
Total	100,000	1111,15

Ejemplo 15

Preparación de una formulación para el tratamiento de semillas que contiene un insecticida y un fungicida

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 21.

Solución de Kelzan CC al 2,7%

En un recipiente separado, se disuelven previamente 2,7 g de Kelzan ® CC (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en 97,3 g de agua usando una licuadora Waring. Se introduce esta solución al 2,7% en dos puntos durante la preparación de la formulación: en primer lugar (1) al vehículo líquido, y en segundo lugar (2) a la terminación de la formulación posterior a la molienda.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de un litro, con agitación. Con agitación, se agrega Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), propilenglicol, sorbitol (solución al 70% de Archer Daniels Midland Company), Tersperse ® 2500, Tersperse ® 4894 y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.) A continuación se agrega la solución de Kelzan CC 1 al 2,7 % (en agua) y la Michem Lube ® ML 156P (una emulsión de cera carnauba de Michelman Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (23° C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Clotianidina Técnico (9,8% de pureza, provista por Sumitomo Chemical Company) y Flutolanil Técnico (98,7% de pureza, provisto por Gowan Company de Yuma, Arizona USA) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a alta velocidad para humedecer a fondo las partículas del producto técnico. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en un molino de canasta (Dispermat ® AE-C equipado con una disposición de molienda en canasta TML-1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm-1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 4 horas a 3.000-3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Se obtiene una mediana de tamaño

de partícula de 1,74 micrones, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5,0 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un 2 vaso de 2 litros. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega agua 2 Kelzan CC 2 (sol. al 2,7 %) y Legend MK en las cantidades indicadas en la Tabla 21 después de realizar los ajustes según la producción. Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 60 minutos.. Se obtiene un concentrado en suspensión de productos técnicos totales al 40,5 % (24,3 % de clotianidina y 16,2 % de flutolanil) que es adecuado para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,21 % de Tensioactivo LMW (de Tersperse ® 4894) La formulación contiene asimismo 0,42 % de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,37% de PVA (de Celvol ® 24-203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 3,26 a 1

TABLA 21

Ingredientes	% en peso de la formulación	Peso (g)
Agua 1	31,448	373,60
Kelzan CC 1 (sol. al 2,7%)	0,185	2,20
Michem Lube ML 156P (25% s)	3,994	47,45
Celvol 24-203 (24% s)	5,70	67,72
Propilenglicol	4,29	50,97
Sorbitol (sol. al 70%)	6,12	72,71
Tersperse 2500 (35 %s)	1,20	14,26
Tersperse 4894 (88 %s)	0,239	2,84
Surfynol 104PG	0,085	1,01
Clotianidina (98,8% de i.a.)	24,63	292,60
Flutolanil (98,7% de i.a.)	16,44	195,31
Agua 2	2,12	25,19
Legend MK	0,059	0,70
Kelzan CC 2 (sol. al 2,7%)	3,49	41,46
Total	100,0	1,188

Ejemplo 16

Preparación de una formulación para el tratamiento de semillas que contiene tanto un insecticida como un fungicida en forma de concentrado en suspensión junto con un fungicida auxiliar disuelto en su vehículo

Las cantidades y la composición porcentual de los ingredientes de la formulación están enumeradas en la Tabla 22.

Solución de Kelzan CC al 2,0%

En un recipiente separado, se disuelven previamente 2,0 g de Kelzan ® CC (Goma de xántano comercializada por CP Kelco) en 98.0 g agua usando una licuadora Waring. . Se introduce esta solución al 2,0% en dos puntos durante la preparación de la formulación: en primer lugar (1) al vehículo líquido; y en segundo lugar (2) a la terminación de la formulación posterior a la molienda.

Preparación del Vehículo Líquido

Se introduce Agua 1 en un vaso de acero inoxidable de dos litros, con agitación. Con agitación, se agrega Celvol ® 24-203 (una solución de PVA con 24 % de sólidos), propilenglicol, urea, Tersperse ® 2500, Tersperse ® 4894 y Surfynol ® 104PG (solución al 50 % de Surfynol ® 104 en propilenglicol provisto por Air Products and Chemicals, Inc.)

A continuación se agrega el Metalaxil Técnico (99% de pureza, provisto por LG Life Sciences). Mientras se sigue agitando, se calienta la mezcla a 55°C y se la mantiene hasta la disolución del Metalaxil. Seguidamente se enfría la solución a 23°C. A continuación se agrega la solución de Kelzan CC 1 al 2 % (en agua) y la Michem Lube ® ML 156P (una emulsión de cera carnauba de Michelman Inc.). Se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (23° C).

Preparación de la Base de Molienda

Se agrega Clotianidina Técnica (98,8% de pureza, provista por Sumitomo Chemical Company) y Metconazol Técnico (98,7% de pureza, provisto por Kureha Corporación) al vehículo líquido, con agitación. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a alta velocidad para humedecer a fondo las partículas del producto técnico. A continuación se coloca la dispersión cruda así obtenida en un molino de canasta (Dispermat ® AE–C equipado con una disposición de molienda en canasta TML–1). Se utilizan perlas de óxido de zirconio de un tamaño de aproximadamente 1,2 mm–1,7mm como medio de molienda. Se muele la mezcla durante aproximadamente 4 horas a 3.000–3.500 rpm. Se mantiene la temperatura ambiente durante la molienda. Se obtiene una mediana de tamaño de partícula de 1,38 micrones, donde 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 5,25 micrones.

Formulación de Terminación

La base de molienda es retirada del molino y transferida a un vaso de 2 litros. Se registra el rendimiento. A la base de molienda, se agrega agua 2 Kelzan CC 2 (sol. al 2 %) y Legend MK en las cantidades indicadas en la Tabla 22 después de realizar los ajustes según la producción. Se agita la mezcla por espacio de aproximadamente 60 minutos. Se obtiene un concentrado en suspensión de productos técnicos totales al 35 % (34,1 % de clotianidina, 0,21 % de Metconazol y 0,68 % de Metalaxil) que es adecuado para la aplicación a las semillas. La formulación contiene aproximadamente 0,21 % de Tensioactivo LMW (de Tersperse ® 4894) La formulación contiene asimismo 0,469 % de copolímero de injerto (de Tersperse ® 2500) y aproximadamente 1,53% de PVA (de Celvol ® 24–203), una relación de PVA a copolímero de injerto de 3,27 a 1

TABLA 22

Ingredientes	% en peso presente en la formulación	Peso (g)
Agua 1	36,679	440,15
Kelzan CC 1 (2% soln)	0,28	3,36

128

Michelman ML 156P (25% <i>s</i>)	4,58	54,96
Celvol 24-203 (24% <i>s</i>)	6,39	76,68
Propilenglicol	4,86	58,32
Urea	4,86	58,32
Tersperse 2500 (35% <i>s</i>)	1,34	16,08
Tersperse 4894 (88% <i>s</i>)	0,237	2,84
Surfynol 104PG	0,083	1,00
Metaxil (99% de i.a.)	0,69	8,28
Clotianidina (98,8% de i.a.)	34,52	414,24
Metconazol (98,7% de i.a.)	0,22	2,64
Agua 2	0,47	5,64
Legend MK	0,051	0,612
Kelzan CC 2 (sol. al 2%)	4,74	56,88
Total	100,0	1,200

REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descripto y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma en que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo.

1. Una formulación de pesticida acuoso que comprende a) por lo menos un agente pesticida, b) alcohol polivinílico (PVA); c) un copolímero de injerto y d) un plastificante.
2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el agente pesticida es un insecticida.
3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 2, en la cual el insecticida es un neonicotinoide.
4. La formulación de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el neonicotinoide es clotianidina.
5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el agente pesticida es un fungicida.
6. La formulación de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el fungicida es un triazol.
7. La formulación de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual el triazol es metconazol.
8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el fungicida es etaboxam.

9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el plastificante comprende una mezcla de un plastificante líquido y un plastificante sólido.
10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 que además comprende una emulsión polimérica.
11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la emulsión polimérica tiene una base de copolímero de etileno y vinil acetato.
12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el copolímero de injerto está ramificado en peine.
13. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la formulación comprende además hasta aproximadamente 0,25 % en peso de la formulación total de un tensioactivo de bajo peso molecular.
14. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el plastificante es miscible en agua.
15. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en la cual el plastificante líquido comprende un alquil glicol o poliol seleccionado del grupo que consiste en propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.
16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en la cual el plastificante sólido comprende un poliol seleccionado del grupo que consiste en sorbitol, trimetilol propano, glucosa, metil glucósido y urea.
17. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual
la cantidad del agente pesticida es de aproximadamente 20% a aproximadamente 50 % en peso de la formulación total;

la cantidad de la combinación de PVA y el copolímero de injerto es de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 3,0 % en peso de la formulación total;

la relación de PVA al copolímero de injerto es de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente 1 a 2 partes en peso; y

la cantidad de plastificante es de aproximadamente 5,0% a aproximadamente 15,0 % en peso de la formulación total.

18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, en la cual el plastificante es una mezcla de plastificantes sólidos y plastificantes líquidos en una relación de aproximadamente 3 a 1 a aproximadamente 1 a 3 partes en peso.

19. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende una emulsión polimérica.

20. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende un agente humectante.

21. La formulación de acuerdo con la reivindicación 20, en la cual el agente humectante es un tensioactivo de bajo peso molecular.

22. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende uno o más modificadores de la formulación.

23. La formulación de acuerdo con la reivindicación 22, en la cual los modificadores de la formulación son seleccionados del grupo que consiste en espesantes orgánicos, espesantes inorgánicos, agentes deslizantes de cera, desespumantes y antiespumantes.

24. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el PVA tiene un peso molecular medio de aproximadamente 12.500 g/mol a aproximadamente 125.000 g/mol.

25. Una formulación acuosa que comprende a) por lo menos un agente pesticida; b) alcohol polivinílico (PVA); c) un copolímero de injerto y d) un plastificante, en la cual:

- a) la cantidad del agente pesticida es de aproximadamente 35% a aproximadamente 50 % en peso de la formulación total;
- b) la cantidad de la combinación de PVA y el copolímero de injerto es de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 3,0 % en peso de la formulación total;
- c) la relación de PVA a copolímero de injerto es de aproximadamente 5 a 1 a aproximadamente 1,5 a 1 partes en peso y
- d) la cantidad de plastificante es de aproximadamente 7,0% a aproximadamente 12,0 % en peso de la formulación total.

26. La formulación de acuerdo con la reivindicación 26 que además comprende aproximadamente 3 % en peso un agente deslizante de cera.

27. Una formulación que comprende (en términos de 100% de materiales activos);

- a. de aproximadamente 0,07 a 0,25 % en peso de la formulación total de un espesante;
- b. de aproximadamente 1,1 a 1,4 % en peso de la formulación total de PVA;
- c. de aproximadamente 3,5 a 4,4 % en peso de la formulación total de propilenglicol o glicerol;
- d. de aproximadamente 3,5 a 4,4 % en peso de la formulación total de sorbitol;
- e. de aproximadamente 0,2 a 0,4 % en peso de la formulación total de un copolímero de injerto;
- f. aproximadamente 0,1 % en peso de la formulación total de un agente humectante;
- g. de aproximadamente 0,03 a 0,1 % en peso de la formulación total de un desespumante;

h. de aproximadamente 0 a 0,1 % en peso de la formulación total de un conservante;

i. de aproximadamente 40,0 a 48,0 % en peso de la formulación total de un pesticida y

j. el resto de la formulación consiste en agua hasta totalizar 100 % en peso.

28. La formulación de acuerdo con la reivindicación 27 que además comprende aproximadamente 3 % en peso de un agente deslizante de cera.

29. La formulación de acuerdo con la reivindicación 27 o 28 que además comprende aproximadamente 3 % en peso of una emulsión polimérica.

30. Un método para proteger a las semillas de las plagas, que comprende aplicar a las semillas una cantidad efectiva de la formulación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 29 inclusive.

31. El método de acuerdo con la reivindicación 30, en el cual la combinación de PVA y el copolímero de injerto produce una capa protectora entre el agente pesticida y las semillas, prolongando así la vida útil para la venta.

32. El método de acuerdo con la reivindicación 30, en el cual el plastificante se utiliza para controlar la velocidad de secado de la formulación.

RESUMEN

La presente invención se relaciona, en general, con formulaciones acuosas para el tratamiento de semillas, que comprenden un agente pesticida, un alcohol polivinílico (PVA), un copolímero de injerto y un plastificante. En una realización de la invención, se emplean emulsiones poliméricas compatibles con el PVA. La presente invención se relaciona asimismo con los usos de las composiciones descritas para proteger a las semillas de las plagas.

132

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 08/13262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - A01N 25/26 (2008.04) USPC - 504/100 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) IPC(8) - A01N 25/26 (2008.04) USPC - 504/100 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 practicable, search terms used) PubWest (PGPB,USPT,EPAB,JPAB), Google Search Terms Used: pva, polyvinylalcohol, graft, pesticide, insecticide, fungicide, seed, plasticizer, emulsion, polyol, glycol, sorbitol, aqueous, formulation, wax, slip, agent, seed, polymer												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	WO 2005/048707 A1 (Kang et al.) 2 June 2005 (02.06.2005) para [4], [32], [34], [36], [38], [43] and [45]	1-29										
Y	US 2007/0275985 A1 (Gebauer et al.) 29 November 2007 (29.11.2007) para [0184] and [0225]	1-29										
Y	US 2005/0159063 A1 (Hill et al.) 21 July 2005 (21.07.2005) para [0097]	11										
Y	US 2007/0275101 A1 (Lu et al.) 29 November 2007 (29.11.2007) para [0111] and [0112]	16, 27, 28, 29										
Y	US 2006/0240983 A1 (Yamaguchi) 26 October 2006 (26.10.2006) para [0062]	24										
Y	US 4,981,756 A (Chu et al.) 1 January 1991 (01.01.1991) col 4, ln 28-36	26, 28										
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐												
* Special categories of cited documents: <table border="0"><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"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</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"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</td></tr><tr><td>"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)</td><td>"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</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 12 January 2009 (12.01.2009)		Date of mailing of the international search report 02 FEB 2009										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/13262

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 30-32
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

123

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: A01N 025/026	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) VALENT U.S.A. CORPORATION	
(30) Prioridad	(31) Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	60/991,976	03/12/2007	US
	60/991,969	03/12/2007	US
	60/991,985	03/12/2007	US
		(72) Inventor(es) KAREN S. ARTHUR Y OTROS	
		(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 03/07/2010		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 11/06/2009	
Fecha de presentación de la solicitud: 02/12/2008		N° publicación: WO 2009/073164 A1	
No. de solicitud PCT/US2008/013262			
(54) Titulo: FORMULACIONES PARA EL TRATAMIENTO DE SEMILLAS Y MÉTODOS DE USO			

Reivindicación(es):

- 1. Una formulación de pesticida acuoso que comprende a) por lo menos un agente pesticida, b) alcohol polivinílico (PVA); c) un copolímero de injerto y d) un plastificante.
- 2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el agente pesticida es un insecticida.
- 3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 2, en la cual el insecticida es un neonicotinoide.
- 4. La formulación de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el neonicotinoide es clotianidina.
- 5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el agente pesticida es un fungicida.
- 6. La formulación de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el fungicida es un triazol.
- 7. La formulación de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual el triazol es metconazol.
- 8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el fungicida es etaboxam.
- 9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el plastificante comprende una mezcla de un plastificante líquido y un plastificante sólido.
- 10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 que además comprende una emulsión polimérica.
- 11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la emulsión polimérica tiene una base de copolímero de etileno y vinil acetato.
- 12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el copolímero de injerto está ramificado en peine.
- 13. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la formulación comprende además hasta

- aproximadamente 0,25 % en peso de la formulación total de un tensioactivo de bajo peso molecular.
- 14. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el plastificante es miscible en agua.
 - 15. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en la cual el plastificante líquido comprende un alquil glicol o poliol seleccionado del grupo que consiste en propilenglicol, glicerol, dipropilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.
 - 16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en la cual el plastificante sólido comprende un poliol seleccionado del grupo que consiste en sorbitol, trimetilol propano, glucosa, metil glucósido y urea.
 - 17. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual la cantidad del agente pesticida es de aproximadamente 20% a aproximadamente 50 % en peso de la formulación total; la cantidad de la combinación de PVA y el copolímero de injerto es de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 3,0 % en peso de la formulación total; la relación de PVA al copolímero de injerto es de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente 1 a 2 partes en peso; y la cantidad de plastificante es de aproximadamente 5,0% a aproximadamente 15,0 % en peso de la formulación total.
 - 18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, en la cual el plastificante es una mezcla de plastificantes sólidos y plastificantes líquidos en una relación de aproximadamente 3 a 1 a aproximadamente 1 a 3 partes en peso.
 - 19. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende una emulsión polimérica.
 - 20. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende un agente humectante.

135

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 37,742

FECHA : MAYO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067278- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:59:34

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 138

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175527310	10/05/2010	61,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		87 SOL RENOVACION REGISTRO CON RECAR	1,090,000.00
		TOTAL :	\$ 1,090,000.00

SON: UN MILLON NOVENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

CO 10.17707-841-001-2

136

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 37,767
FECHA : MAYO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067278- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:59:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 138

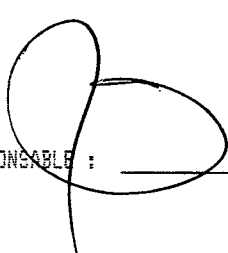
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175527310	10/05/2010	61,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	5,000.00
		TOTAL :	\$ 5,000.00

SON: CINCO 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.

C010: 17707 - 841-001-2

137

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 37,768

FECHA : MAYO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067278- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:59:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 138

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175527310	10/05/2010	61,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5,000.00
		TOTAL :	\$ 5,000.00

SON: CINCO 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.

0010, 17707-841-001-2

138

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 40,395
FECHA : MAYO 19 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067278- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:59:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 138

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	132664652	18/05/2010	27,147,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL
			TOTAL : \$ 26,000.00

SON: VEINTISEIS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0020. 19707 - 841- 001-2



No. 10-067278-00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:59:34
Tra. 11 PATENTE IYI
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 138

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 D.C.,
2020

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
VALENT U.S.A CORPORATION

REFERENCIA	Radicación No.	10 067278
	Solicitud internacional	PCT/US2008/013262
	Fecha inicio fase nacional	03/07/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	0 9 4 0 1

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 el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)

3. 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.

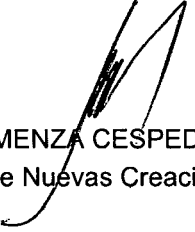
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud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

Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 067278

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


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 30 Jul 2010
adpa11