



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-455333

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO *"Formulación de insecticidas en forma de una emulsión del tipo de aceite en agua".*

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL *A01N 25/02*

71. SOLICITANTE *Bayer CropScience S.A.*

DOMICILIO *Lyon, Francia*

74. APODERADO *Justino Hollmann Prestepo*

22. BOGOTÁ, D. C. *29 de Mayo de 2003*



03 045533 00

TITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 03045533 00000000

Folios: 56

Fecha (IMP): 2003-05-29 12:12:00

Trámite : 014 PCT-PATENT 379 FASE NNCI 411 PRESENTAC
Inventor: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **Bayer CropScience S.A.**

Dirección: **55 Avenue René Cassin
69009 Lyon, Francia**

Nacionalidad o Domicilio: **Lyon, Francia**
Lugar de Constitución: **Francia**

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO**

Dirección: **Cra. 11A No. 94-76-Of. 308**

Teléfono: **6161948** Fax: **6163976**
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☒

Cual _____

Número **2.878.023** TP **5903**

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **TARANTA, Claude**

Dirección: **Fuchstanzweg 4.**

Nacionalidad o Domicilio **65760 Eschborn, Alemania**

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP01/13658**

Fecha **Noviembre 23 de 2001**

Publicación Internacional No. **WO 02/43488 A1**

Fecha **Junio 6 de 2002**

⑥ Título (54)

**"FORMULACION DE INSECTICIDAS EN FORMA DE UNA EMULSION DEL TIPO
DE ACEITE EN AGUA".**

⑦

Clasificación Internacional (51) **A01N 25/02**

⑧ Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Europa

(32) Fecha

Diciembre 1, 2000

(31) Número de Solicitud

00126276.5

⑨

Comprobante de pago No. **37,355**

Fecha **Mayo 27 de 2003**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

**Continuación enumeración del nombre de los Inventores, con
Su correspondiente dirección, código postal y domicilio:**

<u>Nombre</u>	<u>Dirección</u>	<u>Domicilio</u>
MANSSUR, Peter ✓	Nansenstrasse 30,	65203 Wiesbaden, Alemania
BOURGOGNE, Michel ✓	Wachenheimer Strasse 23,	65835 Liederbach, Alemania
HENRIET, Michel ✓	Talstrasse 6,	65719 Hofheim, Alemania

Otros anexos que se acompañan a la solicitud.

Copia del formulario de solicitud PCT (Formulario PCT/RO/101). En el Campo No. VIII, número 5 consta que el documento de prioridad fue presentado con este formulario.

Copia del formulario PCT/IB/306 en el cual consta el cambio de nombre de Aventis CropScience GmbH por Bayer CropScience GmbH.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03043533 00000000 Folios: 56
Fecha (AMB): 2003-05-29 12:13:00
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 37,355
FECHA : MAYO 27 DE 2003

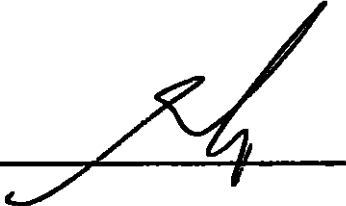
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	11724165	27/05/2003	1,983,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

GENERAL POWER OF ATTORNEY
G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA

The undersigned Dr. Rudolf Weißert, acting on behalf of and representing of Bayer CropScience S.A. domiciled in, 55, avenue René Cassin, F-69009 Lyon, Francia, hereby appoint(s) GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO and/or LUIS PATIÑO LEYVA, domiciled in Bogotá D.C., Republic of Colombia, as our true and legal attorney with the necessary powers:

1) To apply to the administrative, judicial and police authorities of the Republic of Colombia, in any instance or appeal, for obtaining registration of patents, utility models, industrial designs and models, commercial ensigns and names, trademarks, slogans, health licenses, copyrights and domain names as well as their assignments, extensions, renewals and changes of name; 2) To prepare, apply for, obtain, execute and register contracts, licenses, authorizations and registrations of any kind; 3) To intervene as plaintiff or defendant, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public officer or authority in any judicial, administrative or police action, such as: action dealing with commercial ensigns and names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions; recovery actions, actions arising from obtainment and working of license agreements; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages, complaints or remarks on all sort of industrial property matters; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measure or appeal related to intellectual property matters.

To this effect, I (we) hereby authorize him to file applications, make descriptions, protests, amendments, oppositions, cancellations, appeals and claims; to pay taxes, quotas and liens as provided by Law; to waive or abandon granted rights or rights in process of being granted, to receive all kind of documents and securities; to issue the respective releases and, in general, to take, before said authorities, pertinent steps to the above mentioned purposes and take all measures they may deem advisable to protect my (our) interests, with all other necessary legal faculties, and I (we) hereby declare as good and valid whatever the attorneys should do to my (our) benefit.

This power comprises the authority to ratify or confirm on my (our) behalf any action, as well as the faculty of receiving, desisting, transacting, compromising, substituting and revoking substitutions, taking notifications, and appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed in Frankfurt on this 01st day of April 2003

Bayer CropScience S.A.


Dr. Rudolf Weißert
Authorized Signature

G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA

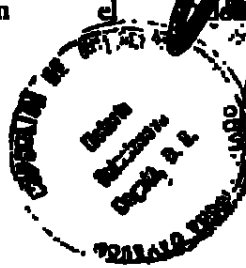
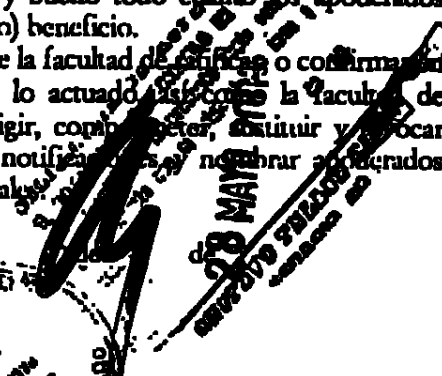
Yo (nosotros), obrando en nombre propio y representación de Bayer CropScience S.A. con domicilio en, 55, avenue René Cassin, F-69009 Lyon, Francia, nombro(amos) a GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO y/o LUIS PATIÑO LEYVA, con domicilio en Bogotá D.C., República de Colombia, Cra 11ª No 94-76, Oficina 308, apoderado verdadero y legal, con poder especial, amplio y suficiente:

1) Para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, dibujos y modelos industriales, registro de marcas, registro de lemas comerciales, depósito de nombres y enseñas comerciales, registros sanitarios, derechos de autor y nombres de dominio así como sus traspasos, prórrogas, renovaciones y cambios de nombre; 2) Elaborar, tramitar, solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar contratos, licencias, autorizaciones y registros de cualesquiera clases; 3) Intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso y ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía, tales como acciones derivadas de nombre o enseña comerciales; acciones reivindicatorias; acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal, demandas penales y civiles; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos, u observaciones a cualquier asunto sobre propiedad intelectual; al ejercicio de medidas cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad intelectual.

A este efecto, lo facultamos para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la Ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores dando al descargo respectivo, y en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las facultades necesarias, y por este documento desde ahora declaro(amos) válido y bueno todo cuanto los apoderados hicieren en mi (nuestro) beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de recibir, desistir, transigir, comprometer, substituir y revocar sustituciones, recibir notificaciones, y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en el

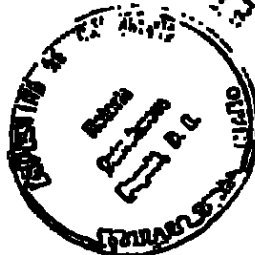


GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA

The undersig



6

Firmado en el de de



SECRET

Nummer 127 der Urkundenrolle für das Jahr 2003
Die vorstehende vor mir anerkannte Unterschrift von

Herrn Dr. Rudolph Weißert
dienstansässig: Bayer CropScience GmbH
Patent- und Lizenzabteilung
65926 Frankfurt/M.
-von Person bekannt-

beglaubige ich hiermit amtlich.

In meiner Eigenschaft als Notar bestätige ich die Unterschriftsberechtigung des Herrn Dr. Weißert für die Bayer CropScience SA, 69009 Lyon, Frankreich erteilt am 04.09.2002 durch die Firma Bayer CropScience SA, 69009 Lyon, Frankreich.

Frankfurt/M. ~~am~~ 01. April 2003


Armin Knipfer, Notar

Kostenrechnung-Wert:	e	5.200,00
Geb. \$ 45 I KostO	e	5,50
Geb. \$ 150 KostO	e	1,00
16 % Mehrwertsteuer	e	3,96
	e	27,25


Armin Knipfer, Notar


DILIGENTIA DE CONSERVARE
IN PACTO DI...
28 MAR 2003
NOTARIO PUBBLICO

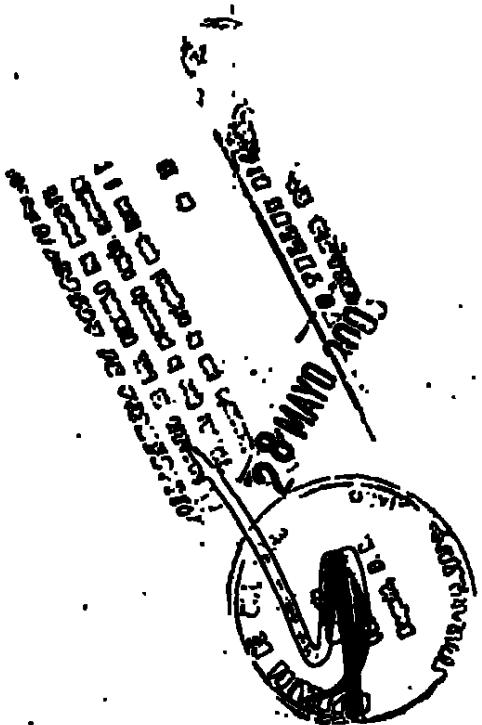
AP STILLE
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Kempfer
3. in seiner Eigenschaft als amtlich bestellter Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel des(der) Notars

Bestätigt 7. April 2003

5. in Frankfurt/Main 6. am _____
7. durch den Herrn Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Ea A 2174
9. Siegel/Stempel 10. Unterschrift

I. V. Schillz



Traducción Oficial del Alemán de la certificación, la nota de gastos y la apostilla adjuntas al poder general que la compañía Bayer CropScience S.A., domiciliada en Lyon, Francia, otorga a Gustavo Hollmann Restrepo y/o Luis Patiño Leyva.

Registro Notarial Número 127 para el año 2003

Mediante este documento autentico oficialmente la firma que aparece anteriormente, la cual fue ejecutada en mi presencia por el

Señor Dr. Rudolph Weißert

domicilio comercial: Bayer CropScience GmbH

Depto. de Patentes y Licencias

65926 Frankfurt/Main

quien es conocido personalmente por el suscrito Notario.

Al mismo tiempo, en mi calidad de Notario Público, certifico que el Señor Dr. Weißert se encuentra autorizado para firmar en representación de la compañía Bayer CropScience S.A. domiciliada en 69009 Lyon, Francia, según consta en la autorización fechada el 04.09.2002 expedida por la compañía Bayer CropScience S.A. domiciliada en 69009 Lyon, Francia.

Frankfurt/Main-Höchst, 1º de Abril del 2003

Armin Knipfer, Notario en Frankfurt am Main

(Firma y Sello Oficial)

Nota de gastos:

Valor del negocio: 5.000,00 EUROS

Impuesto Artículo 45I Disp. Impuestos

Impuesto Artículo 150 Disp. Impuestos

I.V.A. 16%

ELABORADO DE ACUERDO A LA
L. 11.11.1993 N.º 10/1993 DE 23 DE
NOVIEMBRE (BOE 11.12.1993 N.º 304)
NOTARIO PUBLICO
ARMIN KNIPFER
10,50 EUROS
13,00 EUROS
3,76 EUROS
Total 27,26 EUROS

Armin Knipfer, Notario (firma)

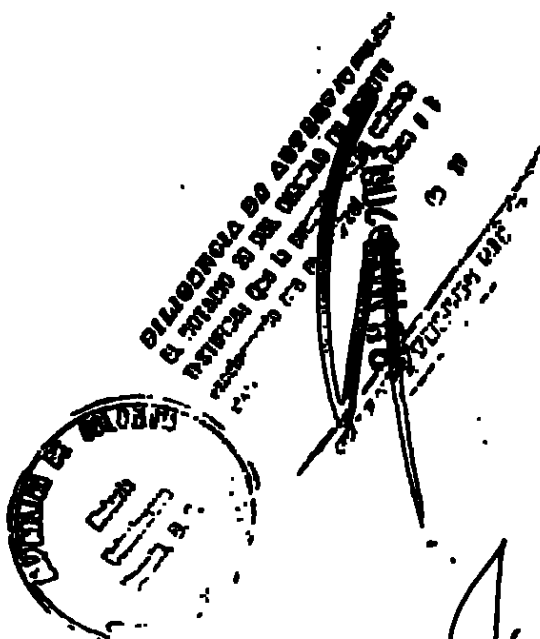
APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por: Knipfer
3. En su calidad de: Notario nombrado oficialmente
4. Y lleva el sello: Del mencionado Notario

Confirmado

5. En: Frankfurt/Main
6. El día: 7 de Abril del 2003
7. Por: El Señor Presidente del Tribunal Regional
8. Bajo el No.: 91 Ea A 2174
9. Sello: EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN
FRANKFURT AM MAIN
10. Firma: En representación, Schlitz



ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res. 2433 Minjusticia

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 June 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/43488 A1

(51) International Patent Classification: A01N 25/02

(21) International Application Number: PCT/EP01/13658

(22) International Filing Date:
23 November 2001 (23.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
00126276.5 1 December 2000 (01.12.2000) EP(71) Applicant (for all designated States except US): AVEN-
TIS CROPS SCIENCE GMBH [DE/DE]; Bröningstrasse
50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): TARANTA, Claude
[FR/DE]; Fuchstanzweg 4, 65760 Eschborn (DE). MAN-
SOUR, Peter [DE/DE]; Nansenstrasse 30, 65203 Wies-
baden (DE). BOURGOGNE, Michel [FR/DE]; Wachen-
heimer Strasse 23, 65835 Liederbach (DE). HENRIET,
Michel [BE/DE]; Talstrasse 6, 65719 Hofheim (DE).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM,
DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM,
TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: OIL-IN-WATER EMULSION FORMULATION OF INSECTICIDES

(57) Abstract: An oil-in-water emulsion formulation, comprising a) one or more insecticides, in particular pyrethroids; b) one or more solvents from the group of esters of aliphatic monocarboxylic acids, esters of aliphatic dicarboxylic acids, esters of aromatic monocarboxylic acids esters of aromatic dicarboxylic acids and tri-*n*-alkylphosphates; c) an emulsifier system comprising one or more anionic surfactants and two or more non ionic surfactants, one of which has a HLB value between 4 and 12 and one of which has a HLB value between 12 and 20; d) one or more film forming agents/thickeners; and e) water; is useful for controlling pests.

WO 02/43488 A1

Description

Oil-In-water emulsion formulation of insecticides

The invention relates to liquid formulations of insecticides, in particular pyrethroids, in the form of oil-in-water (EW) emulsions, to a process for the production of such EW formulations and to their use for pest control.

Due to the enormous damage that is caused by pests on crops, woods, textiles and so on and due to their role in causing and transmitting diseases of human beings, animals and crops, the use of chemical pesticides is still unavoidable.

Insecticides play an important role in integrated pest control, and they are essential in guaranteeing acceptable yields of harvests all over the world.

Pyrethroids (natural and synthetic ones) in particular are an important class of lipophilic pesticides. Their arthropodicidal properties are based on a strong influence on the sodium channels in the nerve membranes of the arthropods.

The use of liquid formulations for spray applications is a convenient tool for the end-user to protect their crops against pests. Liquid products are easily dosed prior to incorporation into water and are readily dispersed and diluted upon addition in the spray tank.

This applies particularly to liquid insecticidal formulations, especially to liquid formulations containing one or more pyrethroid as active substances.

The customary liquid insecticide and in particular pyrethroid formulations are emulsifiable concentrates (EC) which are usually based on aromatic hydrocarbon solvents such as xylene and the like.

In WO-A 90/09 103 oil-in-water emulsion formulations of pyrethroids are disclosed. In such formulations part of the organic solvent is substituted by water in order to provide a more environmental friendly product.

EW's are also advantageous for the end-user, because unlike EC's, EW-formulations are already emulsions before the preparation of the actually applied spray mixture and, thus, can be easily diluted. It will be readily appreciated that the technical problems associated with producing stable EW-formulations are quite different and more complex than those encountered in the production of EC's.

Although the known EW formulations of pyrethroids already show very favourable properties, there is still room for improvement, e.g. for the toxicological profile of such formulations.

It has now surprisingly been found that stable EW-formulations, containing an insecticide, in particular a pyrethroid, of significantly reduced toxicity can be prepared, based on carboxylic acid esters as organic solvent.

Unlike the formulations disclosed in WO-A 90/09103 the formulations according to the invention do not need aromatic hydrocarbons as a solvent or cosolvent.

EP-A 0 567 388 discloses EC's containing pyrethroids, in which aromatic hydrocarbons have been replaced by a combination of one or more biphenyl derivatives, a polar co-solvent and a vegetable oil, to achieve an improved inhalation tolerance. WO-A 96/01047 discloses pyrethroid containing EC's with an improved eye tolerance containing vegetable oils or other esters as an organic solvent. However, these documents are completely silent on EW-formulations.

Accordingly, in one aspect of the invention there is provided an oil-in-water emulsion, comprising

- a) one or more insecticides, in particular pyrethroids;
- b) one or more solvents from the group of esters of aliphatic monocarboxylic acids, esters of aliphatic dicarboxylic acids, esters of aromatic monocarboxylic acids, esters of aromatic dicarboxylic acids and tri-n-alkylphosphates;

3

- c) an emulsifier system comprising one or more anionic surfactants and two or more non ionic surfactants, one of which has a HLB value between 4 and 12 and one of which has a HLB value between 12 and 20;
- d) one or more film forming agents/thickeners; and
- e) water.

EW's according to the invention show a remarkably reduced acute toxicity profile; in many cases they are non classified in terms of acute oral toxicity. This means, inter alia, that the acute oral LD 50 on rats is higher than 2000 mg/kg body weight and that the formulation is non irritant for both skin and eyes.

At the same time the formulations show excellent bioefficacy and all further advantages customary to EW's, like user friendliness and a reduced content of aromatic solvents.

The term EW formulation means the undiluted formulation.

The formulations according to the invention comprise one or more, preferably 1 or 2, in particular 1, insecticides, preferably from the group of the natural or synthetic pyrethroids.

Suitable examples of insecticides are e.g.:

1. from the group of the phosphorus compounds

acephate, azamethiphos, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, bromophos, bromophos-ethyl, cadusafos (F-67825), chlorethoxyphos, chlorfenvinphos, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, demeton, demeton-S-methyl, demeton-S-methyl sulfone, dialifos, diazinon, dichlorvos, dicrotophos, dimethoate, disulfoton, EPN, ethion, ethoprophos, etrimfos, famphur, fenamiphos, fenitrothion, fensulfothion, fenthion, fonofos, formothion, fosthiazate (ASC-66824) heptenophos, isazophos, isothioate, isoxathion, malathion, methacrifos, methamidophos, methidathion, salithion, mevinphos, monocrotophos, naled, omethoate, oxydemeton-methyl, parathion, parathion-methyl, phenthoate, phorate, phosalone, phosfolan, phosphocarb (BAS-301), phosmet, phosphamidon, phoxlm, pirimiphos, prirniphos-ethyl, pirimiphos-methyl, profenofos, propaphos, proetamphos, prothiofos,

4

pyraclofos, pyridapenthion, quinalphos, sulprofos, temephos, terbufos, tebuplimfos, tetrachlorvinphos, thiometon, triazophos, trichlorphon, vamidothion;

2. from the group of the carbamates

alanycarb (OK-135), aldicarb, 2-sec-butyl phenylmethyl carbamate (BPMC), carbaryl, carbofuran, carbosulfan, cloethocarb, benfuracarb, ethiofencarb, furathlocarb, HCN-801, isoprocarb, methomyl, 5-methyl m-cumenylbutyryl(methyl)carbamate, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, thiofanox, 1-methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717), triazamate;

3. from the group of the pyrethroids

acrinathrin, allethrin, alphamethrin, 5-benzyl-3-furylmethyl (E)-, (1R)-cis-2,2-di-methyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, beta-cyfluthrin, beta-cypermethrin, bioallethrin, bioallethrin ((S)-cyclopentyl isomer), bioresmethrin, bifenthrin, (RS)-1-cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl (1RS)-trans-3-(4-tert-butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cythothrin, cypermethrin, cyphenothrin, deltamethrin, empenthrin, esfenvalerate, fenfluthrin, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, flumethrin, fluvalinate (D isomer), imiprothrin (S-41311), lambda-cyhalothrin, permethrin, phenothrin ((R) isomer), prallethrin, pyrethrins (natural products), resmethrin, tefluthrin, tetramethrin, theta-cypermethrin (TD-2344), tralomethrin, transfluthrin, zeta-cypermethrin (F-56701);

4. from the group of the amidines

amitraz, chlorodimeform;

5. from the group of the tin compounds

cyhexatin, fenbutatin oxide;

6. others

abamectin, ABG-9008, acetamiprid, Anagrapha falctera, AKD-1022, AKD-3059, ANS-118, *Bacillus thuringiensis*, *Beauveria bassiana*, bensultap, bifenazate (D-2341), binapacryl, BJL-932, bromopropylate, BTG-504, BTG-505, buprofezin, camphechlor, cartap, chlorbenzilate, chlorfenapyr, chlorfluazuron, 2-(4-chlorophenyl)-4,5-diphenylthiophene (UBI-T 930), chlorfentezine, chromafenozide (ANS-118), CG-216, CG-217, CG-234, A-184699, (2-naphthylmethyl)cyclopropanecarboxylate (Ro12-0470), cyromazin, diacloden (thiamethoxam), diafenthiuron, ethyl N-(3,5-dichloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-propyloxy)phenyl)carbonyl-2-chlorobenzocarboximidate, DDT, dicofol, diflubenzuron, N-(2,3-dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, dinobuton, dinocap, diofenolan, DPX-062, emamectin benzoate (MK-244), endosulfan, ethiprole (sulfethiprole), ethofenprox, etoxazole (YI-5301), fenazaquin, fenoxycarb, fipronil, fluazuron, flumite (Flufenazine, SZI-121), 2-fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenyl ether (MTI 800), granulosis and nuclear polyhedrosis viruses, fenpyroximate, fenthlocarb, flubenzimine, flucycloxuron, flufenoxuron, flufenprox (ICI-A5683), fluproxyfen, gamma-HCH, halofenozide (RH-0345), halofenprox (MTI-732), hexaflumuron (DE_473), hexythiazox, HOI-9004, hydramethylnon (AC 217300), lufenuron, imidacloprid, indoxacarb (DPX-MP062), kanemite (AKD-2023), M-020, MTI-446, ivermectin, M-020, methoxyfenozide (intrepid, RH-2485), milbemectin, NC-196, neemgard, nitenpyram (TI-304), 2-nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazine (DS 52618), 2-nitromethyl-3,4-dihydrothiazole (SD 35851), 2-nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbonylaldehyde (WL 108477), pyriproxyfen (S-71639), NC-196, NC-1111, NNI-9768, novaluron (MCW-275), OK-9701, OK-9601, OK-9602, propargite, pymethrozine, pyridaben, pyrimidifen (SU-8801), RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283, S-1833, SB7242, SI-8601, silafluofen, silomadine (CG-177), spinosad, SU-9118, tebufenozide, tebufenpyrad (MK-239), teflubenzuron, tetradifon, tetrasul, thiacloprid, thiocyclam, TI-435, tolfenpyrad (OMI-88), triazamate (RH-7988), triflumuron, verbutin, vertalec (Mykotal), YI-5301.

A preferred group of insecticides are natural or synthetic pyrethroids, e.g.: acrinathrin, allethrin, alphamethrin, 5-benzyl-3-furylmethyl (E)- (1R)-cis-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, beta-cyfluthrin,

beta-cypermethrin, bioallethrin, bioallethrin ((S)-cyclopentylisomer), bloresmethrin, bifenthrin, (RS)-1-cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl (1RS)-trans-3-(4-tert-butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cythothrin, cypermethrin, cyphenothrin, deltamethrin, empenethrin, esfenvalerate, fenfluthrin, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, flumethrin, fluvalinate (D isomer), imiprothrin (S-41311), lambda-cyhalothrin, permethrin, phenothrin ((R) isomer), prallethrin, pyrethrins (natural products), resmethrin, tefluthrin, tetramethrin, theta-Cypermethrin (TD-2344), tralomethrin, transfluthrin and zeta-cypermethrin (F-56701).

Preferred are acrinathrin, bioallethrin, (S)-bioallethrin and deltamethrin. Especially preferred are acrinathrin and/or deltamethrin, deltamethrin being particularly preferred.

It is also preferred to use a mixture of one or more pyrethroids and one or more non-pyrethroid insecticides such as fiproles, nitromethylenes, carbamates.

Of the non-pyrethroid insecticides fiproles, acetamiprid and pirimicarb are especially preferred.

The concentration of the active substance(s) is generally 0.05 to 200 g/l, preferably 0.1 to 50 g/l, in particular 1 to 25 g/l.

The pyrethroids and other insecticides referred to are well known and usually commercially available. They are described, e.g., in The Pesticide Manual, 11th ed., British Crop Protection Council, Farnham 1997.

The ester used as an organic solvent is from the group of esters of aliphatic monocarboxylic acids, esters of aliphatic di- or tricarboxylic acids, esters of aromatic monocarboxylic acids, esters of aromatic di- or tricarboxylic acids and tri-n-alkylphosphates, preferably tri-n-(C₁-C₆)alkylphosphates, such as tri-n-butylphosphate.

7

Preferably it is from the group of esters of aliphatic monocarboxylic acids, esters of aliphatic di- or tricarboxylic acids and esters of aromatic monocarboxylic acids.

Examples of aliphatic monocarboxylic esters are aliphatic (such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, n-pentyl, isopentyl, neopentyl, n-hexyl, isohexyl, n-heptyl, isoheptyl, n-octyl, ethylhexyl, n-nonyl and isononyl) and aromatic (such as benzyl) esters of fatty acids, such as acetic acid (such as ethyl acetate and n-butyl acetate), caproic acid, caprylic acid, capric acid, a mixture of caprylic and capric acids, lauric acid, myristic acid, a mixture of lauric and myristic acids, palmitic acid, stearic acid, a mixture of palmitic and stearic acids, myristoleic acid, palmitoleic acid, oleic acid, linoleic acid or linolenic acid, or carboxylic acids with further functional groups, such as lactic acid (such as ethyl lactate, butyl lactate, ethylhexyl lactate or 1-methoxy-2-propyl acetate).

A preferred group of aliphatic monocarboxylic acid esters are vegetable and animal oils. The term vegetable oil as used herein includes oils from oil producing plants, such as rape oil, soya oil, palm oil, sunflower oil, cotton oil, maize oil, linseed oil, coconut oil, thistle oil or castor oil. The term animal oil as used herein includes oils from oil producing animals, such as tallow oil. Other examples of monocarboxylic acid esters are the transesterification products of these oils such as alkyl esters, like rapeseed oil methyl ester, such as Radia 7961 (Fina Chemicals, Belgium), or rapeseed oil ethyl ester.

Vegetable oils are preferably esters of C_{10} - C_{22} , preferably C_{12} - C_{20} , fatty acids. Those C_{10} - C_{22} fatty acid esters are, by way of example, esters of unsaturated or saturated C_{10} - C_{22} fatty acids, especially with an even number of carbon atoms, e.g. cis-erucic acid, iso-erucic acid, lauric acid, palmitic acid, myristic acid, particularly C_{18} -fatty acids, like stearic acid, linoleic acid or linolenic acid.

Examples of C_{10} - C_{22} fatty acid esters are esters, which are obtainable by reacting glycerol or glycol with C_{10} - C_{22} fatty acids, and which are contained, e.g., in oils from oil producing plants, as well as (C_1-C_{20}) -alkyl $(C_{10}-C_{22})$ -fatty acid esters which can be

obtained, e.g., by transesterification of said glycerol- or glycol C_{10} - C_{22} fatty acid esters with C_1 - C_{20} alcohols (such as methanol, ethanol, propanol or butanol). The transesterification can be achieved according to processes well known in the art, which are described, e.g., in Römpps Chemie Lexikon, 9th edition, Volume 2, page 1343, Thieme Verlag, Stuttgart.

Preferred as C_1 - C_{20} -alkyl C_{10} - C_{22} fatty acid esters are methyl esters, ethyl esters, n-propyl-esters, isopropyl esters, n-butyl-esters, isobutyl esters, n-pentyl esters, isopentyl esters, neopentyl esters, n-hexyl esters, isohexyl esters, n-heptyl esters, isoheptyl esters, n-octyl esters, 2-ethyl-hexyl esters, n-nonyl esters, isononyl esters, and dodecyl esters. As glycerol and glycol C_{10} - C_{22} fatty acid esters the uniform or mixed glycerol or glycol esters of C_{10} - C_{22} fatty acids are preferred, particularly of fatty acids with an even number of carbon atoms, such as cis-erucic, iso-erucic acid, lauric acid, palmitic acid, myristic acid, particularly C_{18} -fatty acid, like stearic acid, linoleic acid or linolenic acid.

The EW formulations according to the invention may contain vegetable oils in the form of commercially available oily formulation auxiliaries, e.g. based on rape oil, like Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australia, main component rape oil ethyl ester), Actirob[®]B (Novance, France, main component rape oil methyl ester), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Germany, main component rape oil), Renol[®] (Stefes, Germany, main component rape oil methyl ester) or Stefes Mero[®] (Stefes, Germany, main component rape oil methyl ester).

Examples of esters of aromatic monocarboxylic acids include esters of benzoic acid (such as n-butyl benzoate, benzyl benzoate, decyl benzoate, dodecyl benzoate, hexyl benzoate, isostearyl benzoate, methyl benzoate, octadecyl benzoate, C_{12} - C_{15} alkyl benzoate) or salicylic acid.

Examples of aliphatic di- or tricarboxylic acid esters include esters of maleic acid (methyl, ethyl), diesters or triesters derivatives of adipic acid (such as diisopropyl adipate (such as Crodamol[®] DA (Croda Oleochemicals, UK), diisobutyl adipate),

citric acid (such as tributyl citrate, acetyl tributyl citrate), glutaric acid, succinic acid (such as dibasic esters: a mixture of methyl esters of adipic, glutaric and succinic acids), or sebacic acid (such as n-octyl sebacate).

Examples of aromatic dicarboxylic acid esters include the phthalates (such as dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate or diisononyl phthalate).

Beside using one ester as a solvent it is also preferred to use two or more.

It may be advantageous, especially when the active substance is not very soluble in the ester-solvent, to incorporate one or more polar co-solvents.

Polar co-solvents, as used herein, means co-solvents which are totally or partially soluble in water (e.g. from 0.1 up to 100 %) . The co-solvent is generally selected with a view to low toxicity and a low potential as irritant for skin and eyes.

Examples of polar co-solvents are ketones (such as cyclohexanone, acetophenone, methyl n-amyl ketone or 2-heptanone), alcohols (such as benzyl alcohol), alkyl amides (such as n,n-dimethylacetamide), alkylpyrrolidones (such as n-methylpyrrolidone, n-octylpyrrolidone, n-dodecylpyrrolidone or n-hydroxy 2-ethylpyrrolidone), dialkylsulfoxides (such as dimethylsulfoxide), ethers (such as anisole and 1-methoxy-2-propanol) or derivatives of urea (such as dimethylpropylene urea).

Preferred polar co-solvents are cyclohexanone (solubility in water: 8 % at room temperature), 2-heptanone, benzyl alcohol (solubility in water: 4 % at room temperature), n,n-dimethylacetamide (solubility in water: soluble, no data), n-methylpyrrolidone (solubility in water: 100 % at room temperature), dimethylsulfoxide (solubility in water: 100 % at room temperature) and 1-methoxy-2-propanol (solubility in water: 100 % at room temperature), especially in combination with deltamethrin as active substance.

The polar co-solvent content is generally 1 to 25 % by weight, preferably 2 to 20 % by weight, in particular 8 to 20 % by weight. The content of the co-solvent will generally be chosen as low as possible but high enough to increase the solubility of the active substance to obtain the targeted loading of the active substance in the finished product and to avoid crystallization during the dilution before application.

In a preferred embodiment the formulation according to the invention does not comprise any further solvent apart from the ester compound(s) as main solvent and the optional polar co-solvent, i. e. that the solvent part of the formulation consists essentially of the ester component and optionally one or more polar co-solvents.

The formulations further comprise an emulsifier system comprising one or more anionic emulsifiers and two or more non ionic emulsifiers.

Examples of anionic emulsifiers are phosphate esters and sulfate esters of poly (preferably 2 to 30) ethoxylated (preferably C₈ to C₂₂) fatty alcohols such as ethoxylated (2 EO (EO means an ethylene oxide unit) oleyl alcohol phosphate ester (e.g. Emphos[®] O3D, Albright & Wilson, UK), ethoxylated oleyl alcohol phosphate esters (e.g. Crodafos[®] N serie, Croda Oleochemicals, UK), ethoxylated (2-10 EO) ceto/stearyl alcohol phosphate esters (e.g. Crodafos[®] CS serie, Croda Oleochemicals, UK), ethoxylated (4-6 EO) tridecyl alcohol phosphate esters (e.g. Emphos[®] PS serie, CK Witco, USA), ethoxylated fatty alcohol phosphate esters (e.g. Crafol[®] AP serie, Henkel Iberica, Spain), ethoxylated (3-6 EO) fatty alcohol phosphate esters (e.g. Rhodafac[®] serie, Rhodia Chimie, France), free acids of complex organic phosphate esters (e.g. Beycostat[®] serie, Ceca S.A., France), phosphate esters of polyethoxylated (8 to 25 EO) arylphenols (such as polyethoxylated di- and tristyrylphenols) (e.g. Soprophor 3D33, Rhodia Chimie, France), sulfate esters of polyethoxylated arylphenols (such as polyethoxylated di- and tristyrylphenols) (e.g. Soprophor DSS/7, Soprophor 4D384, Rhodia Chimie, France), inorganic salts of alkylbenzenesulfonate (such as calcium dodecylbenzenesulfonate) or inorganic salts of polycarboxylic acids, such as sodium and potassium salts are preferred.

Non ionic emulsifiers are generally from the class of polyethoxylated alkylphenols. Examples of suitable non ionic emulsifiers are polyethoxylated (30 to 40 EO) castor oils, polyethoxylated (6 to 20 EO) fatty (C_8 to C_{22}) alcohols, polyethoxylated (8 to 25 EO) arylphenols (such as polyethoxylated di- and tristyrylphenols), tridecyl alcohol polyglycol ethers (such as ethoxylated (6 EO) tridecyl alcohol: Genapol® X-060, Clariant, Germany) polyalkoxylated alkyl ethers (such as polyalkoxylated butyl ether: Witconol® NS 500 K, CK Witco, USA), ethylene oxide propylene oxide block copolymers (molecular weight ranging from 4,000 to 20,000 preferably ranging from 6,500 to 15,000).

A combination is generally used of an anionic emulsifier with a combination of two or more, preferably two, non ionic emulsifiers where one non ionic emulsifier has a HLB ranging from 4 to 12, preferably 8 to 12, one non ionic emulsifier has a HLB ranging from 12 to 20, preferably 14 to 18. This will ensure a particularly good physico-chemical behaviour of the EW formulation at high and low temperatures.

The HLB (Hydrophile-Lipophile-Balance) is an empirical scale defined by W.C. Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311 (1949)) which expresses the amphiphilic nature of emulsifying agents (particularly non ionic surfactants). The least hydrophilic surfactants are assigned the lowest HLB values.

The formulation generally comprises 0.01 to 20 % by weight, preferably 0.1 to 10 % by weight of a combination of anionic and non ionic emulsifiers, more preferably a combination of 0.01 to 10 % by weight, more particularly 0.1 to 3 % by weight of an anionic emulsifier and 0.01 to 15 % by weight, more particularly 0.1 to 7 % by weight of two or more non ionic emulsifiers.

The formulation further comprises one or more filmforming agent/thickener.

Examples of suitable film-forming agents/thickeners are thermoplastic resins such as polyvinyl pyrrolidones (such as Luviskol K 90 characterized by a K index between 88 and 96 which refers to the viscosity of an aqueous solution containing 1 % w/w of

the polyvinyl pyrrolidone grade, BASF AG, Germany), or polyvinyl alcohols obtained by partial hydrolysis of polyvinyl acetates (such as Mowiol products characterised by the viscosity of an aqueous solution containing 4 % w/w of the Mowiol grade, Clariant, Germany), or vinylpyrrolidone/vinyl acetate copolymers (e.g. Agrimer VA 6, which is 60 % vinylpyrrolidone, ISP, USA).

The use of adequate emulsifiers combined with film forming agents/thickeners is a particularly advantageous way to ensure a good stability of the formulation.

Film-forming agents/thickeners are generally added in an amount of 0.1 to 5.0 % by weight, particularly 0.5 to 3.0 % by weight.

The formulation generally comprises 5 to 99% by weight, preferably 10 to 85 % by weight, more preferably 45 to 65 % by weight, of water.

The formulation optionally comprises further additives or auxiliaries, preferably antifreeze agents, stabilizing agents, antifoams and defoamers, preservatives, colouring agents and/or odour masking products.

Examples of suitable antifreeze agents are ethylene glycol, monopropylene glycol, glycerol, hexylene glycol, 1-methoxy-2-propanol, cyclohexanol, in particular monopropylene glycol.

They are optionally added in an amount of preferably 1 to 30 % by weight, particularly 5 to 15 % by weight.

Stabilizing agents which are optionally added in the formulation are acids, preferably organic acids, such as dodecylbenzene sulfonic acid, acetic acid, propionic acid or citric acid, in particular citric acid and antioxidants, such as butyl hydroxy toluene (BHT), butyl hydroxy anisole (BHA), in particular butyl hydroxy toluene.

The stabilizing agent is optionally added in an amount of generally 0.01 to 2 % by weight, particularly 0.1 to 1 % by weight.

Preferred antifoams and defoamers are based on silicone, particularly preferred are an aqueous emulsion of dialkylpolysiloxanes commercially available as Rhodorsil® 426R from Rhodia Chimie France, Wacker SE serie from Wacker, Germany and a mixture of dialkylpolysiloxanes as an oil, commercially available as Rhodorsil® 416 from Rhodia Chimie France, Wacker S184 or Wacker SL from Wacker, Germany.

Antifoams/defoamers are optionally added in an amount of generally 0.01 to 2 % by weight, preferably 0.1 to 1.5 % by weight.

Customary preservatives are optionally added such as, inter alia, derivatives of benzoic acid, sorbic acid, formaldehyde, in particular a combination of methyl parahydroxybenzoate (such as Preserval® M (Laserson & Sabetay, France)) and propyl parahydroxybenzoate (such as Preserval® P (Laserson & Sabetay, France)), generally in an amount of 0.1 to 1.0 % by weight, particularly 0.2 to 0.5 % by weight.

Further preferred optional additives are colouring agents such as Vitasyn® Patentblau (Clariant, Germany) and odour masking products such as a mixture of numerous natural and synthesis perfumes, such as Perfume® TM 4242 (Technicoflor, France).

They are optionally added in amounts of generally 0.01 to 1 % by weight, particularly 0.1 to 0.5 % by weight of colouring agent and 0.02 to 2 % by weight, particularly 0.1 to 1 % by weight of odour masking products.

In a further aspect of the invention there is provided a process for the manufacture of the insecticide, in particular pyrethroid, oil-in-water (EW) emulsion described above, which comprises a three-step process:

-A Preparation of the organic phase comprising the dissolution of the insecticide, in particular pyrethroid, active substance(s) in one or several organic solvents and, optionally, the polar co-solvent(s), and further addition of the emulsifiers and

optionally a stabilizing agent and/or a preservative using preferably a mixer, such as a paddle agitator.

Optionally, a warming up (up to 30°C) step is included in order to make the solubilization of the hydrophilic emulsifier easier.

-B preparation of the aqueous phase comprising the mixing of water with an optional antifreeze agent using for example a rotor-stator Ultra-Dispensor (low speed) followed by the incorporation of a film-forming agent/thickener. It is advantageous to sprinkle the polymeric powder (film forming agent) over the aqueous phase to control the formation of lumps.

The following optional ingredients can be incorporated in the above-mentioned liquid phase at room temperature using a mixer, such as a paddle agitator:

- colouring agent and
- odour masking products
- defoaming agents

The mixing operation is maintained until a homogeneous aqueous phase is obtained.

-C/ The third step comprises preparing the finished pyrethroid insecticide oil-in-water (EW) emulsion by dispersing water or the aqueous phase obtained in step B/ in the organic phase obtained in A/ at preferably room temperature and under high shear using e.g. a high shear mixer, such as a rotor stator mixer available from companies such as Silverson (UK) and IKA (Germany). The two phases are preferably first put together without any stirring. This mixture is then strongly subjected to high shearing effects ($T = 35^{\circ}\text{C}$ max).

Insecticide, in particular pyrethroid, oil-in-water (EW) emulsion obtainable by said process preferably show the following characteristics:

- the viscosity value of the EW formulation according to the invention is in the range of 50-150 mPas using a Brookfield apparatus equipped with a LV2

module rotating at 30 and 60 rpm. The measurement is carried out at a temperature of $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$;

- the blooming or spontaneity of the formulation when further diluted in water (by mixing from 0.01 to 5 % w/v of the formulation with water in a cylinder of 100 ml capacity) is outstanding as a result of the low viscosity;
- the droplet size distribution characterized by a mean diameter ranging from 0.3 to 0.8 microns and 80 % of the total population below 1 micron as measured using a laser particle size analyzer such as equipments commercialized by Cilas and Malvern companies.

The EW formulation(s) according to the invention are preferably stable for at least 2 weeks at 54°C , 6 weeks at 50°C and -10°C and at least two years under room temperature conditions.

The invention also relates to a method of controlling pests, such as harmful arthropods, like harmful insects and acarians, which comprises applying an effective amount of the above-mentioned insecticide, in particular pyrethroid, oil-in-water (EW) composition, preferably in the form of an aqueous dilution, to these pests or to the plants, soils, surfaces, and the like infested with them, and to the use of the insecticide, in particular pyrethroid, oil-in-water (EW) formulation in crop protection, further pest control uses, such as vector control, household uses, pet environments, etc and in veterinary applications.

The compositions according to the invention are simply applied by diluting the oil-in-water (EW) emulsions with the desired amount of water, stirring the mixture briefly and applying it to the plants, soils, surfaces and the like.

The invention is further illustrated by the examples, which are compiled in Table I, without limiting the invention thereto.

Table I
(Concentration of each ingredients is expressed in g/l)

		Example No.										
Ingredient (Trade name)	Ingredient (function)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Deltamethrin (88.5 %)	Active Substance	5.1	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	
Fipronil	Active Substance											15.0
Diethyl phthalate	Solvent		80.0	80.0	120.0	120.0		120.0				
Crodamol DA	Solvent		149.5	149.5	80.0	80.0	162.7		162.7	60.0	60.0	
n-Butylbenzoate	Solvent									107.8		
Benzylbenzoate	Solvent										120.0	
Rape seed oil methyl ester	Solvent	300.0										
Tributylphosphate	Solvent											150.0
Cyclohexa-none	Cosolvent		130.0	130.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	
Heptane-2-one	Cosolvent											80.0
DMSO	Cosolvent											80.0
Emphos O3D	Anionic Emulsifier	10.0	10.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Genapol X-080	Non Ionic Emulsifier	20.0	35.0	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.0
Witconol NS 500 K	Non Ionic Emulsifier	40.0	35.0	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.0
Luviskol K 90	Film-forming agent	10.0	20.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	5.0
Rhodorsil 416	Defoamer			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Rhodorsil 428 R	Defoamer			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Preserval P	Preservative			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Preserval M	Preservative			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2

		Example No.											
Citric acid	Stabilizer								0.2	0.2	0.2		
Perfume TM 4242	Perfume					0.5							
Vitasyn Patentblau	Coloring agent							0.2					
Propylene Glycol	Antifreeze			80.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	100.0	
Water, up to		1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	

Claims

1. An oil-in-water emulsion formulation, comprising
 - a) one or more insecticides, in particular pyrethroids;
 - b) one or more solvents from the group of esters of aliphatic monocarboxylic acids, esters of aliphatic dicarboxylic acids, esters of aromatic monocarboxylic acids, esters of aromatic dicarboxylic acids and tri-n-alkylphosphates;
 - c) an emulsifier system comprising one or more anionic surfactants and two or more non ionic surfactants, one of which has a HLB value between 4 and 12 and one of which has a HLB value between 12 and 20;
 - d) one or more film forming agents/thickeners; and
 - e) water.
2. The formulation as claimed in claim 1, wherein the insecticide is a pyrethroid.
3. The formulation as claimed in claim 2, wherein the pyrethroid is deltamethrin.
4. The formulation as claimed in any of the preceding claims, comprising a polar cosolvent.
5. The formulation as claimed in any of the preceding claims comprising further additives and/or auxiliaries from the groups of, antifreeze agents, stabilizing agents, antifoams/defoamers, preservatives, colouring agents and odor masking products.
6. The formulation as claimed in any of the preceding claims comprising 0.05 to 200 g/l of the active ingredient(s).
7. A process for producing an oil-in-water emulsion formulation as claimed in any of claim 1 to 6, comprising the steps of

- A. the preparation of an organic phase containing the insecticide(s), the emulsifier system and optionally further auxiliaries in the organic solvent(s) and optionally a polar co-solvent;
- B. the preparation of an aqueous phase containing water, the film forming agent/thickener and further hydrophilic auxiliaries; and
- C. the mixing of the organic phase and the aqueous phase under high shear to obtain the oil-in-water emulsion.
8. The process as claimed in claim 7, wherein the insecticide is a pyrethroid.
9. The process as claimed in claim 8, wherein the pyrethroid is deltamethrin.
10. The use of an oil-in-water emulsion formulation as claimed in any of claims 1 to 6 for pest control.
11. The use as claimed in claim 10, wherein the insecticide is a pyrethroid.
12. The use as claimed in claim 11, wherein the pyrethroid is deltamethrin.
13. A method of controlling pests comprising applying an aqueous dilution of an oil-in-water emulsion formulation as claimed in claim 1 to the pests or to plants or other locuses infected with or frequented by the pests.
14. The method as claimed in claim 13, wherein the insecticide is a pyrethroid.
- The method as claimed in claim 14, wherein the pyrethroid is deltamethrin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/02

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 7 A01N

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 01047 A (HOECHST SCHERING AGREVO SA ;HENRIET MICHEL (FR); TARANTA CLAUDE (F) 18 January 1996 (1996-01-18) cited in the application page 1, line 6 - line 13; claims 1,2,4,9-11,18; examples	1-15
X	WO 90 09103 A (ROUSSEL UCLAF) 23 August 1990 (1990-08-23) cited in the application claim 11; examples	1-15
X	EP 1 025 757 A (AMERICAN CYANAMID CO) 9 August 2000 (2000-08-09) claim 10; examples	1-15

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 Apr11 2002

Date of mailing of the international search report

12/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 6810 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13658

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9601047	A	18-01-1996	FR	2721800 A1	05-01-1996
			AT	190463 T	15-04-2000
			DE	69515663 D1	20-04-2000
			DE	69515663 T2	21-09-2000
			DK	768817 T3	21-08-2000
			EP	0768817 A1	23-04-1997
			ES	2144618 T3	16-06-2000
			WO	9601047 A1	18-01-1996
			GR	3033245 T3	29-09-2000
			TR	960009 A2	21-06-1996
WO 9009103	A	23-08-1990	FR	2643223 A1	24-08-1990
			AT	111302 T	15-09-1994
			AU	629914 B2	15-10-1992
			AU	5169790 A	05-09-1990
			BR	9005222 A	06-08-1991
			DE	69012487 D1	20-10-1994
			DE	69012487 T2	09-02-1995
			DK	413793 T3	17-10-1994
			EP	0413793 A1	27-02-1991
			ES	2060147 T3	16-11-1994
			WO	9009103 A1	23-08-1990
			JP	3504133 T	12-09-1991
EP 1025757	A	09-08-2000	EP	1025757 A1	09-08-2000

Memoria descriptiva

Formulación de Insecticidas en forma de una emulsión del tipo de aceite en agua

5 El invento se refiere a formulaciones líquidas de insecticidas, en particular de piretroides, en la forma de emulsiones del tipo de aceite en agua (EW), a un procedimiento para la producción de tales formulaciones del tipo EW y a su uso para la represión de plagas.

10 Debido al enorme daño que es causado por las plagas en plantas útiles, bosques, maderas, géneros textiles y otros productos, y debido a su cometido en causar y transmitir enfermedades de seres humanos, animales y plantas útiles, todavía es inevitable el uso de plaguicidas químicos. Los insecticidas desempeñan un cometido importante en una represión integrada de plagas, y son esenciales para garantizar rendimientos aceptables de cosechas por todo el mundo.

15 Los piretroides (naturales y sintéticos) en particular son una clase importante de plaguicidas lipófilos. Sus propiedades arthropodidas están basadas en una fuerte influencia sobre los canales de sodio en las membranas nerviosas de los artrópodos.

20 El uso de formulaciones líquidas para aplicaciones por proyección es una herramienta conveniente para el usuario final con el fin de proteger a sus plantas útiles frente a plagas. Los productos líquidos son dosificados con facilidad antes de su incorporación en agua y son dispersados y diluidos con facilidad después de su adición al depósito para proyección.

Esto se aplica particularmente a formulaciones insecticidas líquidas, especialmente a formulaciones líquidas que contienen uno o más piretroides como sustancias activas.

25 Las formulaciones líquidas habituales para insecticidas y en particular para piretroides son los concentrados emulsionables (EC) que usualmente están basados en disolventes hidrocarbonados aromáticos, tales como xileno y similares.

30 En el documento de solicitud de patente internacional WO-A 90/09103 se describen formulaciones de piretroides en forma de emulsiones del tipo de aceite en agua. En dichas formulaciones, una parte del disolvente orgánico es reemplazada por agua con el fin de proporcionar un producto más favorable para el medio ambiente.

35 Las EW's son también ventajosas para el usuario definitivo, puesto que, a diferencia de las EC's, las formulaciones del tipo EW son ya emulsiones antes de la preparación de la mezcla para proyección realmente aplicada, y por lo tanto se pueden diluir con facilidad. Se apreciará con facilidad que los problemas técnicos asociados con

- 2 -

la producción de formulaciones estables del tipo EW son bastante diferentes y más complejos que los que aparecen en la producción de las EC's.

5 Aunque las conocidas formulaciones de piretroides del tipo EW ya ponen de manifiesto muy favorables propiedades, todavía queda sitio para mejoras, p.ej. para el perfil toxicológico de tales formulaciones.

Se ha encontrado ahora de modo sorprendente que se pueden preparar formulaciones estables del tipo EW, que contienen un insecticida, en particular un piretroide, de toxicidad significativamente reducida, que se basan en ésteres de ácidos carboxílicos como disolvente orgánico.

10 A diferencia de las formulaciones descritas en el documento WO-A 90/09103, las formulaciones de acuerdo con el invento no necesitan hidrocarburos aromáticos como disolvente o co-disolvente (= disolvente conjunto).

El documento de solicitud de patente europea EP-A 0.587.368 describe EC's que contienen piretroides, en las que los hidrocarburos aromáticos han sido reemplazados por una combinación de uno o más derivados bifenílicos, un co-disolvente polar y un aceite vegetal, a fin de conseguir una tolerancia mejorada para la inhalación. El documento WO-A 96/01047 describe EC's que contienen piretroides, con una tolerancia mejorada para los ojos, que contienen aceites vegetales u otros ésteres como un disolvente orgánico. Sin embargo, estos documentos ignoran completamente a las formulaciones del tipo EW.

20 Correspondientemente, en un aspecto del invento se proporciona una emulsión del tipo de aceite en agua que comprende

- a) uno o más insecticidas, en particular piretroides;
- b) uno o más disolventes seleccionados entre el conjunto formado por ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y fosfatos de tri-n-alquilo;
- c) un sistema emulsionante que comprende uno o más agentes tensioactivos aniónicos y dos o más agentes tensioactivos no iónicos, uno de los cuales tiene un valor HLB comprendido entre 4 y 12 y otro de los cuales tiene un valor HLB comprendido entre 12 y 20;
- d) uno o más agentes formadores de película y/o espesantes; y
- e) agua.

35 Las EW's de acuerdo con el invento muestran un perfil de toxicidad aguda notablemente reducida; en muchos casos, éstas no son clasificadas en términos de toxicidad oral aguda. Esto significa, entre otras cosas, que la DL 50 (dosis letal del 50 %)

oral aguda en ratas es mayor que 2.000 mg/kg de peso corporal y que la formulación no es irritante ni para la piel ni para los ojos.

Al mismo tiempo, las formulaciones muestran una eficacia biológica excelente y todas las demás ventajas que son acostumbradas para las EW's, tales como un carácter favorable para los usuarios y un contenido reducido de disolventes aromáticos.

El término de formulación del tipo EW significa la formulación sin diluir.

Las formulaciones de acuerdo con el invento comprenden uno o más, preferiblemente 1 ó 2, en particular 1, insecticida(s), preferiblemente seleccionado(s) entre el conjunto de los piretroides naturales o sintéticos.

10 Ejemplos apropiados de insecticidas son p.ej.:

1. entre el conjunto de los compuestos de fósforo

acefato, azametifos, azinfos-etilo, azinfos-metilo, bromofos, bromofos-etilo, cadusafos (F-67825), cloroetoxifos, clorofenvinfos, cloromefos, cloropirifos, cloropirifos-metilo, demetón, demetón-S-metilo, demetón-S-metil-sulfona, dialifos, diazinona, diclorovos, 15 dicrotofos, dimetoato, disulfotón, EPN, etión, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitriotión, fensulfotión, fentión, fonofos, formotión, fostiazato (ASC-66824), heptenofos, isazofos, isotiato, isoxatión, malatión, metacrifos, metamidofos, metidatión, salitión, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratión, paratión-metilo, fentoato, forato, fosalona, fosfolano, fosfocarb (BAS-301), fosmet, fosfamidón, foxim, 20 pirimifos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, profenofos, propafos, proetamfos, protiofos, piraclofos, piridapentión, quinalfos, sulprofos, temefos, terbufos, tebupirimfos, tetracloro-vinfos, tiometón, triazofos, triclorofón, vamidotión;

2. entre el conjunto de los carbamatos

25 alanicarb (OK-135), aldicarb, 2-sec-butil-fenilmetil-carbamato (BPMC), carbaril, carbofurano, carbosulfano, cloetocarb, benfuracarb, etiofencarb, furatiocarb, HCN-801, isoprocarb, metomil, 5-metil-m-cumenilbutiril(metil)carbamato, oxamil, pirimicarb, propoxur, tiodlcarb, tiofanox, 1-metiltio(etilidenamino)-N-metil-N-(morfolinotio)carbamato (UC 51717), triazamato;

3. entre el conjunto de los piretroides

acrinatrina, aletrina, alfametrina, 5-bencil-3-furilmetil-(E)-, (1R)-cis-2,2-di-metil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropano-carboxilato, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bioaletrina, bioaletrina (isómero (S)-ciclopentílico), bioresmetrina, bifentrina, (RS)-1-ciano- 35 1-(6-fenoxi-2-piridil)metil(1RS)-trans-3-(4-terc.-butilfenil)-2,2-dimetil-ciclopropano-

- carboxilato (NCI 85193), cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, clittrina, cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, empentrina, esfenvalerato, fenflutrina, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fuvalinato (isómero D), imiprotrina (S-41311), lambda-cihalotrina, permetrina, fenotrina (isómero (R)), praletrina, piretrinas (productos naturales), resmetrina, teflutrina, tetrametrina, theta-cipermetrina (TD-2344), tralometrina, transflutrina, zeta-cipermetrina (F-56701);
- 5
4. entre el conjunto de las amidinas
amitraz, clorodimeform;
- 10
5. entre el conjunto de los compuestos de estaño
cihexatín, fenbutatín óxido;
6. otros
- 15 abamectina, ABG-9008, acetamiprida, Anagrapha falcitera, AKD-1022, AKD-3059, ANS-118, Bacillus thuringiensis, Beauveria bassiana, bensultap, bifenazato (D-2341), binapacril, BJL-932, bromopropilato, BTG-504, BTG-505, buprofezin, camfedloro, cartap, clorobencilato, clorofenapir, clorofluazurón, 2-(4-cloro-fenil)-4,5-difenil-tiofeno (UBI-T 930), clorfentezina, cromafenoazida (ANS-118), CG-216, CG-217, CG-234, A-184699, (2-naftil-
- 20 metil)ciclopropano-carboxilato (Ro 12-0470), ciromazina, diaclodeno (tiametoxam), diafentiurón, N-(3,5-dicloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-propiloxy)fenil)carbamoyl)-2-cloro-benzocarboximidato de etilo, DDT, dicofol, diflubenzurón, N-(2,3-dihidro-3-metil-1,3-tiazol-2-iliden)-2,4-xilidina, dinobutón, dinocap, diofenolano, DPX-062, benzoato de emamectina (MK-244), endosulfano, etiprol (sulfetiprol), etofenprox, etoxazol (YI-5301), fenazaquina,
- 25 fenoxicarb, flpronil, fluazurón, flumite (Flufenzine, SZI-121), 2-fluoro-5-(4-(4-etoxi-fenil)-4-metil-1-pentil)difenil-éter (MTI 800), virus de granulosis y poliedrosis nuclear, fenpiroximate, fentiocarb, flubenzimina, flucicloxurón, flufenoxurón, flufenprox (ICI-A5683), fluproxifeno, gamma-HCH, halofenoazida (RH-0345), halofenprox (MTI-732), hexaflumurón (DE_473), hexitiazox, HOI-904, hidrametilnon (AC 217300), lufenurón, imidacloprida,
- 30 indoxacarb (DPX-MP062), kanemita (AKD-2023), M-020, MTI-446, ivermectina, M-020, metoxifenoazida (intrepid, RH-2485), milbemectina, NC-196, neemgard, nitenpiram (TI-304), 2-nitrometil-4,5-dihidro-6H-tiazina (DS 52618), 2-nitrometil-3,4-dihidrotiazol (SD 35651), 2-nitrometilen-1,2-tiazinan-3-il-carbamaaldehído (WL 108477), piriproxifen (S-71639), NC-196, NC-1111, NNI-9768, novalurón (MCW-275), OK-9701, OK-9601, PK-
- 35 9602, propargita, pimetozina, piridabén, pirimidifeno (SU-8801), RH-0345, RH-2485, RYI-

- 5 -

210, S-1283, S-1833, SB7242, SI-8601, silafluofeno, silomadina (CG-177), espinosad, SU-9118, tefufenozida, tefufenpirad (MK-239), teflubenzurón, tetradifón, tetrasul, tiacloprid, tiocidam, TI-435, tolfenpirad (OMI-8), triazamato (RH-7988), triflumurón, verbutina, vertaleco (Mykotal), YI-5301.

5 Un conjunto preferido de insecticidas lo constituyen piretroides naturales o sintéticos, p.ej.: acrinatrina, aletrina, alfametrina, 5-bencil-3-furilmetil(E)-(1R)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropano-carboxilato, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, bioaletrina, bioaletrina (isómero (S)-ciclopentílico), bioresmetrina, bifentrina (RS)-1-clano-1-(6-fenoxi-2-piridil)metil-(1RS)-trans-3-(4-terc.-butil-fenil)-2,2-dimetil-
10 ciclopropano-carboxilato (NCI 85193), cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, citirina, cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, empentrina, esfenvalerato, fenflutrina, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato (isómero D), imiprotrina (S-41311), lambda-cihalotrina, permetrina, fenotrina (isómero (R)), praletrina, piretrinas (productos naturales), resmetrina, teflutrina, tetrametrina, theta-cipermetrina (TD-2344), tralometrina, transflutrina y zeta-cipermetrina (F-56701).

Se prefieren acrinatrina, bioaletrina, (S)-bioaletrina y deltametrina. Se prefieren especialmente acrinatrina y/o deltametrina, prefiriéndose particularmente la deltametrina.

Se prefiere también usar una mezcla de uno o más piretroides y de uno o más insecticidas no piretroides tales como fiproles, nitrometilenos, carbamatos.

20 De los insecticidas no piretroides fiproles, se prefieren especialmente acetamiprida y pirimicarb.

La concentración de la(s) sustancia(s) activa(s) es generalmente de 0,05 a 200 g/l, preferiblemente de 0,1 a 50 g/l, en particular de 1 a 25 g/l.

25 Los piretroides y otros insecticidas aquí mencionados, son bien conocidos, y usualmente están disponibles comercialmente. Estos se describen p.ej. en "The Pesticide Manual [El manual de los plaguicidas], 11ª edición, British Crop Protection Council, Farnham 1997.

30 El éster usado como disolvente orgánico se toma del conjunto de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos di- o tri-carboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos di- o tri-carboxílicos aromáticos, y fosfatos de tri-n-alquilo, preferiblemente los fosfatos de tri-n-alquilo (C₁-C₈), tales como fosfato de tri-n-butilo.

35 Preferiblemente, se toma entre el conjunto de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos di- o tri-carboxílicos alifáticos y ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos.

Ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos son ésteres alifáticos (tales como los de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, etil-hexilo, n-nonilo e isononilo) y aromáticos (tales como el de bencilo) de ácidos grasos, tales como ácido acético (tales como acetato de etilo y acetato de n-butilo), ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, una mezcla de los ácidos caprílico y cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, una mezcla de los ácidos láurico y mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, una mezcla de los ácidos palmítico y esteárico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico, o ácidos carboxílicos con otros grupos funcionales adicionales, tales como ácido láctico (tales como lactato de etilo, lactato de butilo, lactato de etil-hexilo o acetato de 1-metoxi-2-propilo).

Un conjunto preferido de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos lo forman los aceites vegetales y animales. El término "aceite vegetal", como se usa en el presente contexto, incluye los aceites procedentes de plantas productoras de aceite, tales como aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de algodón, aceite de maíz, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de cardo o aceite de ricino. El término "aceite animal" como se usa en el presente contexto incluye los aceites procedentes de animales productores de aceite, tales como aceite de sebo. Otros ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos son los productos de transesterificación de estos aceites, tales como ésteres alquílicos, por ejemplo el éster metílico de aceite de semilla de colza, tal como Radia 7961 (Fina Chemicals, Bélgica), o el éster etílico de aceite de semilla de colza.

Los aceites vegetales son preferiblemente ésteres de ácidos grasos C_{10} - C_{22} , preferiblemente C_{12} - C_{20} . Estos ésteres de ácidos grasos C_{10} - C_{22} son, a modo de ejemplo, ésteres de ácidos grasos C_{10} - C_{22} insaturados o saturados, especialmente con un número par de átomos de carbono, p.ej. ácido cis-erúico, ácido iso-erúico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico, en particular ácidos grasos C_{18} , tales como ácido esteárico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos C_{10} - C_{22} son los ésteres, que se pueden obtener haciendo reaccionar glicerol o glicol con ácidos grasos C_{10} - C_{22} , y que están contenidos, p.ej., en aceites procedentes de plantas productoras de aceite, así como ésteres alquílicos (C_1 - C_{20}) de ácidos grasos (C_{10} - C_{22}), que se pueden obtener, p.ej., por transesterificación de dichos ésteres glicéricos o glicólicos de ácidos grasos C_{10} - C_{22} con alcoholes C_1 - C_{20} (tales como metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede conseguir de acuerdo con procedimientos bien conocidos en el sector

especializado, que se describen, p.ej., en el diccionario Römpps Chemie Lexikon, 9ª edición, volumen 2, página 1.343, editorial Thieme, Stuttgart.

Como ésteres alquílicos (C_1 - C_{20}) de ácidos grasos (C_{10} - C_{22}) son preferidos los ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres n-propílicos, ésteres isopropílicos, ésteres n-butílicos, ésteres isobutílicos, ésteres n-pentílicos, ésteres isopentílicos, ésteres neopentílicos, ésteres n-hexílicos, ésteres isohexílicos, ésteres n-heptílicos, ésteres isoheptílicos, ésteres n-octílicos, ésteres 2-etil-hexílicos, ésteres n-nonílicos, ésteres isononílicos y ésteres dodecílicos. Como ésteres glicerólicos o glicólicos de ácidos grasos C_{10} - C_{22} se prefieren los ésteres glicerólicos o glicólicos, uniformes o mixtos, de ácidos grasos C_{10} - C_{22} , particularmente de ácidos grasos con un número par de átomos de carbono, tales como los ácidos cis-erúcico, iso-erúcico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico, particularmente un ácido graso C_{18} , tal como ácido esteárico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Las formulaciones del tipo EW de acuerdo con el invento pueden contener aceites vegetales en la forma de agentes auxiliares de formulación, oleosos, comercialmente disponibles, p.ej. basados en aceite de colza, tales como Hasten® (Victorian Chemical Company, Australia, componente principal éster etílico de aceite de colza), Actirob®B (Novance, Francia, componente principal éster metílico de aceite de colza), Rako-Binol® (Bayer AG, Alemania, componente principal aceite de colza), Renol® (Stefes, Alemania, componente principal éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero® (Stefes, Alemania, componente principal éster metílico de aceite de colza).

Ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos incluyen ésteres de ácido benzoico (tales como benzoato de n-butilo, benzoato de bencilo, benzoato de decilo, benzoato de dodecilo, benzoato de hexilo, benzoato de isoestearilo, benzoato de metilo, benzoato de octadecilo, benzoato de alquilo C_{12} - C_{18}) o ácido salicílico.

Ejemplos de ésteres de ácidos di- o tri-carboxílicos alifáticos incluyen ésteres (metílico, etílico) de ácido maleico, derivados diésteres o triésteres de ácido adípico (tales como adipato de diisopropilo (tales como Crodamol® DA (Croda Oleochemicals, RU (Reino Unido)), adipato de diisobutilo), de ácido cítrico (tales como citrato de tributilo, acetil-citrato de tributilo), de ácido glutárico, de ácido succínico (tales como ésteres dibásicos: una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos adípico, glutárico y succínico), o de ácido sebácico (tales como sebacato de n-octilo).

Ejemplos de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos incluyen los ftalatos (tales como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo o ftalato de diisononilo).

Además de usar un éster como disolvente, se prefiere también usar dos o más de

ellos.

Puede ser ventajoso, especialmente cuando la sustancia activa no es muy soluble en el disolvente del tipo de éster, incorporar uno o más co-disolventes polares.

El término "co-disolventes polares", como se usa en el presente contexto, significa co-disolventes que son total o parcialmente solubles en agua (p.ej. desde 0,1 hasta 100 %). El co-disolvente se selecciona generalmente con vistas a obtener una baja toxicidad y un bajo potencial como irritante para la piel y los ojos.

Ejemplos de co-disolventes polares son cetonas (tales como ciclohexanona, acetofenona, metil-n-amil-cetona o 2-heptanona), alcoholes (tales como alcohol bencílico), alquil-amidas (tales como N,N-dimetil-acetamida), alquil-pirrolidonas (tales como N-metil-pirrolidona, N-octil-pirrolidona, N-dodecil-pirrolidona o N-hidroxi-2-etil-pirrolidona), dialquil-sulfóxidos (tales como dimetil-sulfóxido), éteres (tales como anisol y 1-metoxi-2-propanol) o derivados de urea (tales como dimetil-propilén-urea).

Co-disolventes polares preferidos son ciclohexanona (solubilidad en agua: 8 % a la temperatura ambiente), 2-heptanona, alcohol bencílico (solubilidad en agua: 4 % a la temperatura ambiente), N,N-dimetil-acetamida (solubilidad en agua: soluble, sin datos), N-metil-pirrolidona (solubilidad en agua: 100 % a la temperatura ambiente), dimetil-sulfóxido (solubilidad en agua: 100 % a la temperatura ambiente) y 1-metoxi-2-propanol (solubilidad en agua: 100 % a la temperatura ambiente), especialmente en combinación con deltametrina como sustancia activa.

El contenido en cuanto al co-disolvente polar es generalmente de 1 a 25 % en peso, preferiblemente de 2 a 20 % en peso, en particular de 8 a 20 % en peso. El contenido en cuanto al co-disolvente se escogerá en general lo más bajo que sea posible, pero lo suficientemente alto como para aumentar la solubilidad de la sustancia activa a fin de obtener la carga pretendida de la sustancia activa en el producto acabado y evitar una cristalización durante la dilución antes de la aplicación.

En una realización preferida, la formulación de acuerdo con el invento no comprende ningún disolvente adicional. aparte del (o los) compuesto(s) éster(es) como disolvente principal y el co-disolvente polar opcional, es decir que la parte de disolventes de la formulación consta esencialmente del componente éster y opcionalmente de uno o más co-disolventes polares.

Las formulaciones comprenden además un sistema emulsionante que comprende uno o más emulsionantes aniónicos y dos o más emulsionantes no iónicos.

Ejemplos de emulsionantes aniónicos son ésteres fosfatos y ésteres sulfatos de alcoholes grasos (preferiblemente C₈ a C₂₂) poli (preferiblemente de 2 a 30)-etoxilados

tales como el éster fosfato de alcohol oleílico etoxilado (con 2 EO) (EO significa una unidad de óxido de etileno) (p.ej. Empiphos® O3D, Albright & Wilson, RU), ésteres fosfatos de alcohol oleílico etoxilado (p.ej. la serie de Crodafos® N, Croda Oleochemicals, RU), ésteres fosfatos de alcohol ceto/estearílico etoxilado (con 2-10 EO) (p.ej. Crodafos®, serie CS, Croda Oleochemicals, RU), ésteres fosfatos de alcohol tridecílico etoxilado (con 4-6 EO) (p.ej. la serie Emphos® PS, CK Witco EE.UU.), ésteres fosfatos de alcoholes grasos etoxilados (p.ej. la serie Crafol® AP, Henkel Ibérica, España), ésteres fosfatos de alcoholes grasos etoxilados (con 3-6 EO) (p.ej. la serie Rhodafac®, Rhodia Chimie, Francia), ácidos libres de ésteres fosfatos orgánicos complejos (p.ej. la serie Beycostat®, Ceca S.A., Francia), ésteres fosfatos de aril-fenoles polietoxilados (con 8 a 25 EO) (tales como di- y tri-estiril-fenoles polietoxilados) (p.ej. Soprophor 3D33, Rhodia Chimie, Francia), ésteres sulfatos de aril-fenoles polietoxilados (tales como di- y tri-estiril-fenoles polietoxilados) (p.ej. Soprophor DSS/7, Soprophor 4D384, Rhodia Chimie, Francia), sales inorgánicas de alquil-benceno-sulfonatos (tales como dodecil-benceno-sulfonato de calcio) o sales inorgánicas de ácidos policarboxílicos, tales como sales de sodio y potasio.

Los emulsionantes no iónicos proceden generalmente de la clase de alquil-fenoles polietoxilados. Ejemplos de apropiados emulsionantes no iónicos son aceites de ricino polietoxilados (con 30 a 40 EO), alcoholes grasos (de C_6 a C_{22}) polietoxilados (con 6 a 20 EO), aril-fenoles polietoxilados (con 8 a 25 EO) (tales como di- y tri-estiril-fenoles polietoxilados), poliglicol-éteres de alcohol tridecílico (tales como alcohol tridecílico etoxilado (con 6 EO): Genapol® X-060, Clariant, Alemania), alquil-éteres polialcoxilados (tales como un butil-éter polialcoxilado: Witconol® NS 500 K, CK Witco, EE.UU.), copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno (con un peso molecular que fluctúa entre 4.000 y 20.000, preferiblemente entre 6.500 y 15.000).

Se usa generalmente una combinación de un emulsionante aniónico con una combinación de dos o más, preferiblemente dos, emulsionantes no iónicos en los que un emulsionante no iónico tiene un valor de HLB que fluctúa entre 4 y 12, preferiblemente entre 8 y 12, y otro emulsionante no iónico tiene un valor de HLB que fluctúa entre 12 y 20, preferiblemente entre 14 y 18. Esto asegurará un comportamiento físico-químico particularmente bueno de la formulación EW a temperaturas altas y bajas.

El HLB (de *Hydrophile-Lipophile-Balance* = equilibrio lipófilo-hidrófilo) es una escala empírica definida por W.C. Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311 (1949)) que expresa la naturaleza anfífila de agentes emulsionantes (particularmente agentes tensioactivos no iónicos). A los agentes tensioactivos menos hidrófilos se les asignan los más bajos valores de HLB.

La formulación comprende generalmente de 0,01 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso de una combinación de emulsionantes aniónicos y no iónicos, más preferiblemente una combinación de 0,01 a 10 % en peso, más particularmente de 0,1 a 3 % en peso de un emulsionante aniónico y de 0,01 a 15 % en peso, más particularmente de 0,1 a 7 % en peso, de dos o más emulsionantes no iónicos.

La formulación comprende además uno o más agentes formadores de película y/o espesantes. Ejemplos de apropiados agentes formadores de película y/o espesantes son resinas termoplásticas tales como poli(vinil-pirrolidonas) (tal como @Luviskol K 90 caracterizado por un índice K comprendido entre 88 y 96, que se refiere a la viscosidad de una solución acuosa que contiene 1 % p/p (peso/peso) de la calidad de poli(vinil-pirrolidona), BASF AG, Alemania), o poli(alcoholes vinílicos) obtenidos por hidrólisis parcial de poli(acetatos de vinilo) (tales como los productos Mowiol caracterizados por la viscosidad de una solución acuosa que contiene 4 % p/p de la calidad de Mowiol, Clariant, Alemania), o copolímeros de vinil-pirrolidona y acetato de vinilo (p.ej. Agrimer VA 6, que contiene 60 % de vinil-pirrolidona, ISP, EE.UU.).

El uso de adecuados emulsionantes combinados con agentes formadores de película y/o espesantes constituye una manera particularmente ventajosa de asegurar una buena estabilidad de la formulación.

Los agentes formadores de película y/o espesantes se añaden generalmente en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en peso, particularmente de 0,5 a 3,0 % en peso.

La formulación comprende generalmente de 5 a 99 % en peso, preferiblemente de 10 a 85 % en peso, más preferiblemente de 45 a 65 % en peso, de agua.

La formulación comprende opcionalmente aditivos o agentes auxiliares adicionales, preferiblemente agentes anti-congelantes, agentes estabilizantes, anti-espumantes y/o desespumantes, conservantes, agentes colorantes y/o productos enmascaradores del olor.

Ejemplos de apropiados agentes anti-congelantes son etilen-glicol, monopropilen-glicol, glicerol, hexilen-glicol, 1-metoxi-2-propanol, ciclohexanol, en particular monopropilen-glicol.

Éstos se añaden opcionalmente en una proporción de preferiblemente 1 a 30 % en peso, particularmente de 5 a 15 % en peso.

Agentes estabilizantes que se añaden opcionalmente a la formulación son ácidos, preferiblemente ácidos orgánicos, tales como ácido dodecil-benceno-sulfónico, ácido acético, ácido propiónico o ácido cítrico, en particular ácido cítrico, y anti-oxidantes, tales como butil-hidroxi-tolueno (BHT), butil-hidroxi-anisol (BHA), en particular butil-hidroxi-

tolueno.

El agente estabilizante se añade opcionalmente en una proporción de generalmente 0,01 a 2 % en peso, particularmente de 0,1 a 1 % en peso.

5 Los agentes anti-espumantes y/o desespumantes preferidos se basan en siliconas, se prefieren particularmente una emulsión acuosa de dialquil-polisiloxanos disponible comercialmente como Rhodorsil® 426R de Rhodia Chimie Francia, la serie Wacker SE de Wacker, Alemania, y una mezcla de dialquil-polisiloxanos en forma de un aceite, disponible comercialmente como Rhodorsil® 416 de Rhodia Chimie Francia, Wacker S184 o Wacker SL de Wacker, Alemania.

10 Los agentes anti-espumantes y/o desespumantes se añaden opcionalmente en una proporción generalmente de 0,01 a 2 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso.

Se añaden opcionalmente agentes conservantes habituales, tales como, entre otros, derivados de ácido benzoico, ácido sórbico, formaldehído, en particular una combinación de para-hidroxi-benzoato de metilo (tal como Preserval® M (Laserson & Sabetay, Francia)) y de para-hidroxi-benzoato de propilo (tal como Preserval® P (Laserson & Sabetay, Francia)) generalmente en una proporción de 0,1 a 1,0 % en peso, particularmente de 0,2 a 0,5 % en peso.

20 Otros aditivos opcionales preferidos adicionalmente son agentes colorantes tales como Vitasyn® Patentblau (Clariant, Alemania) y productos enmascaradores del olor, tales como una mezcla de numerosos perfumes naturales y sintéticos, tales como Perfume® TM 4242 (Technicoflor, Francia).

25 Éstos se añaden opcionalmente en unas proporciones de generalmente 0,01 a 1 % en peso, particularmente de 0,1 a 0,5 % en peso de un agente colorante, y de 0,02 a 2 % en peso, particularmente de 0,1 a 1 % en peso de productos enmascaradores del olor.

En un aspecto adicional del invento se proporciona un procedimiento para la producción de la emulsión del tipo de aceite en agua (EW) de un insecticida, en particular un piretroide, que comprende un proceso de tres etapas:

30 -A/ Preparación de la fase orgánica, que comprende la disolución de la(s) sustancia(s) activa(s) insecticida(s), en particular piretroide(s), en uno o varios disolventes orgánicos y, opcionalmente, en el (los) co-disolvente(s) polar(es), y la adición adicional de los emulsionantes y opcionalmente de un agente estabilizante y/o de un agente conservante, usando de manera preferible un mezclador, tal como un agitador de paletas.

35 Opcionalmente, se incluye una etapa de calentamiento (hasta a 30°C) con el fin de hacer

más fácil la solubilización del emulsionante hidrófilo.

5 -B/ Preparación de la fase acuosa, que comprende el mezclamiento de agua con un agente anti-congelante opcional, usando por ejemplo un Ultra-Dispersor de rotor y estator (de baja velocidad), seguido por la incorporación de un agente formador de película y/o
 5 espesante. Es ventajoso rociar el polvo polimérico (agente formador de película) sobre la fase acuosa con el fin de controlar la formación de grumos.

Los siguientes ingredientes opcionales se pueden incorporar en la fase líquida antes mencionada a la temperatura ambiente usando un mezclador, tal como un agitador de
 10 paletas:

- un agente colorante y
- productos enmascaradores del olor,
- agentes desespumantes.

La operación de mezclamiento se mantiene hasta que se obtenga una fase acuosa
 15 homogénea.

-C/ La tercera etapa comprende preparar la emulsión acabada del tipo de aceite en agua (EW) del insecticida piretroide, dispersando agua o la fase acuosa obtenida en la etapa B/ en la fase orgánica obtenida en A/ preferiblemente a la temperatura ambiente y bajo
 20 alta cizalladura, usando p.ej. un mezclador de alta cizalladura, tal como un mezclador de rotor y estator disponible de compañías tales como Silverson (RU) e IKA (Alemania). Las dos fases son reunidas primeramente usando cualquier modo de agitación. Esta mezcla se somete luego intensamente a efectos de alta cizalladura ($T = 35^{\circ}\text{C}$ como máximo).

La emulsión del tipo de aceite en agua (EW) de un insecticida, en particular un piretroide, obtenible por dicho procedimiento, muestra preferiblemente las siguientes
 25 características:

- el valor de la viscosidad de la formulación EW de acuerdo con el invento está en el intervalo de 50-150 mPas usando un aparato de Brookfield equipado con un módulo LV2 que gira a 30 y 60 rpm. La medición se lleva a cabo a una temperatura de $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- 30 - la frescura o espontaneidad de la formulación cuando se diluye adicionalmente con agua (por mezclamiento de 0,01 a 5 % p/v (peso/volumen) de la formulación con agua en un cilindro que tiene una capacidad de 100 ml) es sobresaliente como resultado de la baja viscosidad;
- la distribución de tamaños de gotitas, caracterizada por un diámetro medio
 35 que fluctúa entre 0,3 y 0,8 micrómetros y por 80 % de la población total por debajo de 1

micrómetro, como se mide usando un analizador de tamaños de partículas con láser tales como equipos vendidos comercialmente por las compañías Cilas y Malvern.

5 Las formulaciones del tipo EW de acuerdo con el invento son preferiblemente estables durante al menos 2 semanas a 54°C, durante 6 semanas a 50°C y a -10°C y al menos durante dos años en condiciones de temperatura ambiente.

10 El invento se refiere también a un método de reprimir plagas, tales como artrópodos peligrosos, como insectos y ácaros peligrosos, que comprende aplicar una cantidad efectiva de la composición antes mencionada del tipo de aceite en agua (EW) de un insecticida, en particular un piretroide, preferiblemente en la forma de una dilución acuosa, a estas plagas o a las plantas, suelos, superficies y similares infestadas/os con ellos, y al uso de la formulación del tipo de aceite en agua (EW) de un insecticida, en particular de un piretroide, en la protección de plantas útiles, otros usos de represión de plagas, tales como control de vectores portadores, usos domésticos, entornos de animales domésticos, etc., y en aplicaciones veterinarias.

15 Las composiciones de acuerdo con el invento se aplican simplemente diluyendo las emulsiones del tipo de aceite en agua (EW) con la deseada cantidad de agua, agitando la mezcla brevemente y aplicándola a las plantas, suelos, superficies y similares.

El invento se ilustra adicionalmente por los Ejemplos, que se compilan en la Tabla I, sin limitar este invento a ellos.

Tabla I

35

(La concentración de cada uno de los ingredientes se expresa en g/l)

		Ejemplo N°										
Ingrediente (nombre comercial)	Ingrediente (función)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Deltametrina (al 88,5 %)	Sustancia activa	5,1	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	
Flupronil	Sustancia activa											15,0
Fenitro de dietilo	Disolvente		80,0	80,0	120,0	120,0		120,0				
Crodamec DA	Disolvente		148,5	148,5	80,0	80,0	162,7		162,7	80,0	80,0	
Benzoato de n-butilo	Disolvente									107,5		
Benzoato de bencilo	Disolvente										120,0	
Ester metílico de aceite de semilla de colza	Disolvente	300,0										
Fosfato de tributilo	Disolvente											150,0
Ciclohexanona	Co-disolvente		130,0	130,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	
Heptan-2-one	Co-disolvente											80,0
DMSO	Co-disolvente											80,0
Emulphos OSD	Emulsionante aniónico	10,0	10,0	5,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Genapol X-060	Emulsionante no iónico	20,0	35,0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,0
Witconal NS 500 K	Emulsionante no iónico	40,0	35,0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,0
Luviseal K 90	Agente formador de película	10,0	20,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	5,0
Rhodorsil 416	Anti-espumante			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Rhodorsil 428 R	Anti-espumante			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Preservel P	Conservante			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Preservel M	Conservante			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

35

Ejemplo N°												
Acido citrico	Estabilizador								0,2	0,2	0,2	
Perfume TM 4242	Perfume					0,5						
Vilasyn Patenibitau	Agente colorante							0,2				
Propilen-glicol	Anti-congelante			80,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	100,0
Agua, hasta		1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l	1 l

REIVINDICACIONES

1. Formulación en forma de emulsión del tipo de aceite en agua, que comprende
 - a) uno o más insecticidas, en particular piretroides;
 - 5 b) uno o más disolventes seleccionados entre el conjunto de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y fosfatos de tri-n-alquilo;
 - c) un sistema emulsionante que comprende uno o más agentes tensioactivos
 - 10 aniónicos y dos o más agentes tensioactivos no iónicos, uno de los cuales tiene un valor de HLB comprendido entre 4 y 12 y otro de los cuales tiene un valor HLB comprendido entre 12 y 20;
 - d) uno o más agentes formadores de película y/o espesantes; y
 - e) agua.
- 15 2. La formulación que se reivindica en la reivindicación 1, en la que el insecticida es un piretroide.
3. La formulación que se reivindica en la reivindicación 2, en la que el piretroide es deltametrina.
4. La formulación que se reivindica en una cualquiera de las precedentes
- 20 reivindicaciones, que comprende un co-disolvente polar.
5. La formulación que se reivindica en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que comprende aditivos y/o agentes auxiliares adicionales, tomados entre los conjuntos formados por agentes anti-congelantes, agentes estabilizantes, anti-espumantes y/o desespumantes, conservantes, colorantes y productos enmascaradores
- 25 del olor.
6. La formulación que se reivindica en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que comprende de 0,05 a 200 g/l del (o los) ingrediente(s) activo(s).
7. Un procedimiento para producir una formulación en forma de emulsión del tipo de aceite en agua, que se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
- 30 que comprende las etapas de
 - A. la preparación de una fase orgánica que contiene el (o los) insecticida(s), el sistema emulsionante y opcionalmente agentes auxiliares adicionales en el (o los) disolvente(s) orgánico(s) y opcionalmente un co-disolvente polar;
 - B. la preparación de una fase acuosa que contiene agua, el agente formador

de película y/o espesante y agentes auxiliares hidrófilos adicionales; y

C. el mezclamiento de la fase orgánica y de la fase acuosa bajo alta cizalladura para obtener la emulsión del tipo de aceite en agua.

5 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el insecticida es un piretroide.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el piretroide es deltametrina.

10 10. El uso de una formulación en forma de emulsión del tipo de aceite en agua que se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la represión de plagas.

11. El uso que se reivindica en la reivindicación 10, en el que el insecticida es un piretroide.

12. El uso que se reivindica en la reivindicación 11, en el que el piretroide es deltametrina.

15 13. Un método de reprimir plagas, que comprende aplicar una dilución acuosa de una formulación en forma de emulsión del tipo de aceite en agua que se reivindica en la reivindicación 1, a las plagas o a las plantas o a otros lugares infestados con, o frecuentados por, las plagas.

20 14. El método que se reivindica en la reivindicación 13, en el que el insecticida es un piretroide.

15. El método que se reivindica en la reivindicación 14, en el que el piretroide es deltametrina.

Título: FORMULACIÓN DE INSECTICIDAS EN FORMA DE UNA EMULSIÓN DEL TIPO DE ACEITE EN AGUA

Resumen: Una formulación en forma de emulsión del tipo de aceite en agua, que comprende a) uno o más insecticidas, en particular piretroides; b) uno o más disolventes seleccionados entre el conjunto de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y fosfatos de tri-n-alquilo; c) un sistema emulsionante que comprende uno o más agentes tensioactivos aniónicos y dos o más agentes tensioactivos no iónicos, uno de los cuales tiene un valor de HLB comprendido entre 4 y 12 y otro de los cuales tiene un valor HLB comprendido entre 12 y 20; d) uno o más agentes formadores de película y/o espesantes; y e) agua; es útil para reprimir plagas.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/EP01/13658

Re Item I

Basis of the report

The documents mentioned in this International Preliminary Examination Report are numbered in accordance with the order they appear in the International Search Report.

Re Item V

**Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step r
Industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

The present invention relates to a stable oil-in-water emulsion formulation for insecticides showing a reduced toxicity.

D1 and D3 disclose analogous compositions without film-forming agent. D2 discloses analogous compositions which do not contain a plurality of surfactants. The present application thus meets the requirements of Article 33(2) PCT, because the claimed subject-matter is new with respect to the prior art as defined in Rule 64(1) to (3) PCT.

Further, the present application however meets the requirements of Article 33(3) PCT, because the claimed subject-matter involves an inventive step (Rule 65(1) and (2) PCT). D1 is considered to be the closest prior art, since it is the only cited document mentioning the counteracting of irritancy of the compositions. The applicant provided comparative data showing that the claimed composition are superior to the compositions of D1 in this respect. This could not be foreseen, even taking into account the teachings of D2.

The present invention fulfills the criteria of Article 33(4) PCT, because the subject-matter of the present claims is industrially applicable.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP01/1365

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:
see separate sheet

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	

2. Citations and explanations
see separate sheet

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2000/M236		FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP01/13658	International filing date (day/month/year) 23/11/2001	Priority date (day/month/year) 01/12/2000	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A01N25/02			
Applicant BAYER CROPSCIENCE GMBH et al.			
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.			
3. This report contains indications relating to the following items: - I ☒ Basis of the report - II ☐ Priority - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability - IV ☐ Lack of unity of invention - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement - VI ☐ Certain documents cited - VII ☐ Certain defects in the international application - VIII ☐ Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 11/06/2002		Date of completion of this report 13.01.2003	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80289 Munich Tel. +49 89 23699 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Bertrand, F Telephone No. +49 89 2399 8006 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP01/1365

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):
Description, pages:

1-17 as originally filed

Claims, No.:

1-15 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure of the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

PCT
ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 0 1 / 1 3 6 5 0 (23. 11. 2001)
Internationales Anmeldedatum 23 NOV 2001
EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) 2000/M236

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG
Oil-in-water emulsion formulation of insecticides

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Aventis CropScience GmbH Brünigstrasse 50 D-65929 Frankfurt Deutschland	☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder Telefonnr.: (069) 305-14223 Telefaxnr.: (069) 305 2200 Fernschreiber:.
---	---

Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsgestaaten ☒ alle Bestimmungsgestaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) TARANTA, Claude Fuchstanzweg 4 D-65760 Eschborn DEUTSCHLAND	Diese Person ist: ☐ nur Anmelder ☒ Anmelder und Erfinder ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)
---	--

Staatsangehörigkeit (Staat): FR	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ Alle Bestimmungsgestaaten ☐ alle Bestimmungsgestaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☐ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.) Aventis CropScience GmbH Patent- und Lizenzabteilung Industriepark Höchst Gebäude K 801 D-65928 Frankfurt Deutschland	Telefonnr.: (069) 305-14223 Telefaxnr.: (069) 305 2200 Fernschreiber:.
☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.	

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

MANSOUR, Peter
Nansenstraße 30
65203 Wiesbaden
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungsgestaaten ☐ alle Bestimmungsgestaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

BOURGOGNE, Michel
Wachenheimer Straße 23
D-65835 Liederbach
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

FR

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungsgestaaten ☐ alle Bestimmungsgestaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

HENRIET, Michel
Talstraße 6
35719 Hofheim
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

BE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungsgestaaten ☐ alle Bestimmungsgestaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ Alle Bestimmungsgestaaten ☐ alle Bestimmungsgestaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN Bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen aufgeführt werden.

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen:

Regionales Patent

- ☒ **AP** ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ **EA** Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP** Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH & LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden, TR Türkei und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **OA** OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kameron, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | | |
|---|--|---|
| ☒ AE Vereinigte Arabische Emirate | ☒ GE Georgien | ☐ MW Malawi |
| ☒ AG Antigua und Barbuda | ☐ GH Ghana | ☒ MX Mexiko |
| ☒ AL Albanien | ☐ GM Gambia | ☐ MZ Mosambik |
| ☒ AM Armenien | ☒ HR Kroatien | ☒ NO Norwegen |
| ☐ AT Österreich | ☒ HU Ungarn | ☒ NZ Neuseeland |
| ☒ AU Australien | ☒ ID Indonesien | ☒ PL Polen |
| ☒ AZ Aserbaidschan | ☒ IL Israel | ☐ PT Portugal |
| ☒ BA Bosnien-Herzegowina | ☒ IN Indien und "Black Box" | ☒ RO Rumänien |
| | ☒ IS Island | ☒ RU Russische Föderation |
| ☒ BB Barbados | ☒ JP Japan | |
| ☒ BG Bulgarien | ☐ KE Kenia | ☐ SD Sudan |
| ☒ BR Brasilien | ☒ KG Kirgisistan | ☐ SE Schweden |
| ☒ BY Belarus | ☒ KP Demokratische Volksrepublik Korea | ☒ SG Singapur |
| ☒ BZ Belize | ☒ KR Republik Korea | ☒ SI Slowenien |
| ☒ CA Kanada | ☒ KZ Kasachstan | ☒ SK Slowakei |
| ☐ CH & LI Schweiz und Liechtenstein | ☒ LC Saint Lucia | ☐ SL Sierra Leone |
| ☒ CN China | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tadschikistan |
| ☒ CO Kolumbien | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CR Costa Rica | ☐ LS Lesotho | ☐ TR Türkei |
| ☒ CU Kuba | ☒ LT Litauen | ☒ TT Trinidad und Tobago |
| ☒ CZ Tschechische Republik | ☐ LU Luxemburg | |
| ☐ DE Deutschland | ☒ LV Lettland | ☐ TZ Vereinigte Republik Tansania |
| ☐ DK Dänemark | ☒ MA Marokko | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | ☒ MD Republik Moldau | ☐ UG Uganda |
| ☒ DZ Algerien | | ☒ US Vereinigte Staaten von Amerika |
| ☒ EE Estland | ☒ MG Madagaskar | ☒ UZ Usbekistan |
| ☐ ES Spanien | ☒ MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | ☒ VN Vietnam |
| ☐ FI Finnland | ☒ MN Mongolei | ☒ YU Jugoslawien |
| ☐ GB Vereinigtes Königreich | | ☒ ZA Südafrika |
| ☒ GD Grenada | | ☐ ZW Simbabwe |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind.

- | | | |
|--|---|--------------------------------|
| ☒ EC Ecuador | ☒ OM Oman | ☐ |
| ☒ PH Philippinen | ☐ | ☐ |

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldesamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH ☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.				
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist der frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile(1) 1. Dezember 2000 01.12.2000	00126276.5	EP		
Zeile(2)				
Zeile(3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) _____ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erteilen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ABIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

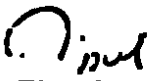
Wahl der internationalen Recherchebehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherche- büros für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; Zweifelschleichen-Code kann benutzt werden): ISA /	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchebehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist): Datum (Tag/Monat/Jahr): 22.03.2001 Aktenzeichen: 00126276.5 Staat(oder regionales Amt): EP
--	--

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:	Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:
Antrag 5	1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
Beschreibung(ohne Sequenzprotokollteil): 17	2. ☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
Ansprüche: 2	3. ☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 36963
Zusammenfassung: 1	4. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
Zeichnungen: Sequenzprotokollteil der Beschreibung	5. ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
Blattzahl insgesamt: 25	6. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung öffentlich werden soll (Nr.):	7. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
	8. ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerisierbarer Form
	9. ☐ Sonstige (einzeln auflühren):
	Sprache, in die die internationale Anmeldung eingereicht wird; Englisch

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem
Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.


Dr. Rippe
Angestelltenvollmacht-Nr. 36963

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung: 23 NOV 2001 (23. 11. 01)	2. Zeichnungen ☐ einge- gangen: ☐ nicht ein- gegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchebehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/	6. ☐ Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben

Vom internationalen Büro auszufüllen	
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim internationalen Büro:	

Zusatzfeld Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
 - (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
 - (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
 - (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
 - (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat" oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
 - (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
 - (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsvereinbarung zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.
2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.
3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

Fortsetzung von Feld Nr. IX


Claude Taranta


Peter Mansour


Michel Bourgogne


Michel Henriet

Solicitud PCT

El suscrito solicita que la presente solicitud internacional
sea tratada de conformidad con el Acuerdo sobre
Cooperación Internacional en el Area de Patentes

Número de referencia internacional: PCT/EP 01/13658

Fecha de solicitud internacional: 23 de Noviembre del 2001

Nombre de la oficina receptora: OFICINA EUROPEA DE PATENTES
SOLICITUD PCT INTERNACIONAL

Número de referencia del solicitante o del abogado: 2000/M236

CAMPO No. I TITULO DE LA INVENCIÓN

Formulación de insecticidas en forma de emulsiones de aceite en agua

CAMPO No. II SOLICITANTE

Nombre y dirección:

(Apellido, nombre; en el caso de personas jurídicas nombre oficial completo. En la dirección hay que indicar el código postal y el nombre del país. El país indicado en este campo es el país del domicilio del solicitante si a continuación no se indica ningún país del domicilio.)

Aventis CropScience GmbH

Brünnigstrasse 50

D-65929 Frankfurt

Alemania

Nacionalidad (país): DE

Domicilio (país): DE

Esta persona es solicitante para los siguientes países:

todos los países de la designación exceptuando los Estados Unidos de América.

Campo No. III OTROS SOLICITANTES Y/U (OTROS) INVENTORES

Nombre y dirección:

(Apellido, nombre; en el caso de personas jurídicas nombre oficial completo. En la dirección hay que indicar el código postal y el nombre del país. El país indicado en este campo es el país del domicilio del solicitante si a continuación no se indica ningún país del domicilio.)

TARANTA, Claude

Fuchstanzweg 4

D-65760 Eschborn

ALEMANIA

Esta persona es: Solicitante e Inventor

Nacionalidad (país): FR

Domicilio (país): DE

Esta persona es solicitante para los siguientes países:
únicamente los Estados Unidos de América

Otros solicitantes y/u (otros) inventores se mencionan en una Hoja de continuación de este Campo.

Campo No. IV ABOGADO O REPRESENTANTE COLECTIVO;**DIRECCION POSTAL**

La siguiente persona ha sido nombrada para actuar ante las autoridades competentes en nombre del solicitante como: Abogado

Nombre y dirección:

(Apellido, nombre; en el caso de personas jurídicas nombre oficial completo. En la dirección hay que indicar el código postal y el nombre del país.)

Aventis CropScience GmbH

Departamento de Patentes y Licencias

Industriepark Höchst

Edificio K 801

D-65926 Frankfurt

Alemania

☒ Dirección postal: Hay que poner una X en esta casilla cuando no se ha nombrado un abogado o un representante colectivo y en lugar de ello se ha indicado una dirección postal particular en el campo anterior.

Continuación del**Campo No. III OTROS SOLICITANTES Y/U (OTROS) INVENTORES**

Nombre y dirección:

(Apellido, nombre; en el caso de personas jurídicas nombre oficial completo. En la dirección hay que indicar el código postal y el nombre del país. El país indicado en este campo es el país del domicilio del solicitante si a continuación no se indica ningún país del domicilio.)

MANSOUR, Peter

Nansenstraße 30

65203 Wiesbaden

ALEMANIA

Esta persona es: Solicitante e Inventor

Nacionalidad (país): DE

Domicilio (país): DE

Esta persona es solicitante para los siguientes países:
únicamente los Estados Unidos de América

Nombre y dirección:

(Apellido, nombre; en el caso de personas jurídicas nombre oficial completo. En la dirección hay que indicar el código postal y el nombre del país. El país indicado en este campo es el país del domicilio del solicitante si a continuación no se indica ningún país del domicilio.)

BOURGOGNE, Michel
Wachenheimer Straße 23
D-65835 Liederbach

ALEMANIA

Esta persona es: Solicitante e Inventor

Nacionalidad (país): FR

Domicilio (país): DE

Esta persona es solicitante para los siguientes países:
únicamente los Estados Unidos de América

Nombre y dirección:

(Apellido, nombre; en el caso de personas jurídicas nombre oficial completo. En la dirección hay que indicar el código postal y el nombre del país. El país indicado en este campo es el país del domicilio del solicitante si a continuación no se indica ningún país del domicilio.)

HENRIET, Michel
Talstraße 6
D-65719 Hofheim

Alemania

Esta persona es: Solicitante e Inventor

Nacionalidad (país): BE

Domicilio (país): DE

Esta persona es solicitante para los siguientes países:
únicamente los Estados Unidos de América

Campo No. V DESIGNACION DE PAISES

Se hacen las siguientes designaciones de conformidad con la norma 4.9 inciso a:

Patente regional:

AP: Patente Aripo: GH Gana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudán, SL Sierra Leone, SZ Swazilandia, TZ República Unida de Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabue y todo otro país que sea país miembro del Protocolo de Harare y país contratante del PCT

- EA:** Patente Eurasia: AM Armenia, AZ Aserbayán, BY Belarus, KG Kirguistán, KZ Kazajstán, MD República Moldavia, RU Federación Rusa, TJ Tayikistán, TM Turkmenistán y todo otro país que sea país miembro del Acuerdo de Patentes de Eurasia y país contratante del PCT
- EP:** Patente Europea: AT Austria, BE Bélgica, CH&LI Suiza y Liechtenstein, CY Chipre, DE Alemania, DK Dinamarca, ES España, FI Finlandia, FR Francia, GB Reino Unido, GR Grecia, IE Irlanda, IT Italia, LU Luxemburgo, MC Mónaco, NL Países Bajos, PT Portugal, SE Suecia, TR Turquía y todo otro país que sea país miembro del Acuerdo de Patentes Europeas y país contratante del PCT
- QA:** Patente OAPI: BF Burkina Fasso, BJ Benin, CF República Centroafricana, CG Congo, CI Costa de Marfil, CM Camerún, GA Gabón, GN Guinea, GW Guinea Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NR Nigeria, SN Senegal, TD Chad, TG Togo y todo otro país que sea país miembro del OAPI y país contratante del PCT (en el caso de que se desee otro tipo de protección legal u otro procedimiento, por favor indicarlo a continuación) _____.

Patente nacional (en el caso de que se desee otro tipo de protección legal u otro procedimiento, por favor indicarlo a continuación del nombre del respectivo país):

AE Emiratos Arabes Unidos, AG Antigua y Bermuda, AL Albania, AM Armenia, AU Australia, AZ Aserbayán, BA Bosnia Herzegovina, BB Barbados, BG Bulgaria, BR Brasil, BY Belarus, BZ Belice, CA Canada, CN China, CO Colombia, CR Costa Rica, CU Cuba, CZ República Checa, DM Dominica, DZ Argelia, EE Estland, GD Grenada, GE Georgia, HR Croacia, HU Hungría, ID Indonesia, IL Israel, IN India y "Black Box", IS Islandia, JP Japón, KG Kirguistán, KP República Democrática Popular de Corea, KR República de Corea, KZ Kasajstán, LC Santa Lucía, LK Sri Lanka, LR Liberia, LT Lituania, LV Letland, MA Marruecos, MD República Moldavia, MG Madagascar, MK ex-República Yugoeslava de Macedonia, MN Mongolia, MX México, NO Noruega, NZ Nueva Zelanda, PL Polonia, RO Rumania, RU Federación Rusa, SG Singapur, SI Eslovenia, SK Eslovaquia, TJ Tayikistán, TM Turkmenistán, TT Trinidad y Tobago, UA Ucrania, US Estados Unidos de América, UZ Usbekistán, VN Vietnam, YU Yugoslavia, ZA Suráfrica.

Casillas para la designación de países que han ingresado al PCT luego de la publicación de este formato:

EC Ecuador, PH Filipinas, OM Omán

Aclaración respecto a las designaciones preventivas: Adicionalmente a las designaciones arriba mencionadas, el solicitante de conformi-

dad con la norma 4.9 inciso b realiza todas las otras designaciones permisibles según el PCT, exceptuando las designaciones mencionadas en el Campo Adicional que están excluidas de esta aclaración. El solicitante declara que estas designaciones adicionales están bajo la reserva de una confirmación, y que toda designación adicional que no sea confirmada antes de 15 a partir de la fecha de la prioridad se considera retirada por el solicitante. *(La confirmación (incluyendo los honorarios) debe llegar a la Oficina Receptora antes del plazo de 15 meses.)*

Campo No. VI REIVINDICACION DE PRIORIDAD

Renglón (1)

Fecha de presentación de la anterior solicitud: 1° Diciembre 2000

Número de referencia de la anterior solicitud: 00126276.5

Solicitud nacional: EP

Campo No. VII AUTORIDAD DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Elección de la autoridad de búsqueda internacional (ISA):

(en el caso de que para la realización de la búsqueda internacional sean competentes más de dos autoridades de búsqueda internacional, entonces indique las autoridades elegidas por Usted; se puede utilizar el código de dos letras): ISA /

Solicitud para usar los resultados de una anterior búsqueda; referencia a esa búsqueda anterior (en caso de que una anterior búsqueda haya sido solicitada a la autoridad de búsqueda internacional o haya sido realizada por ella):

Fecha: 22.03.2001

Referencia: 00126276.5

País (u oficina regional): EP

Campo No. VIII LISTA DE CONTROL; IDIOMA DE PRESENTACION

Esta solicitud internacional contiene el siguiente número de páginas:

Solicitud: 5

Descripción (sin parte de protocolo de secuencia): 17

Reivindicaciones: 2

Resumen: 1

Dibujos: -

Total de páginas: 25

A esta solicitud internacional se anexan los siguientes documentos:

1. X Hoja para cálculo de honorarios
2. Poder firmado separado
3. X Copia del poder general; número de referencia: 36963
4. Razón para la ausencia de una firma

5. ☒ Documentos de prioridad, identificados en el Campo No. VI por el siguiente número de línea: -
6. ☐ Traducción de la solicitud internacional al siguiente idioma:
7. ☐ Datos separados respecto a microorganismos entregados u otro material biológico entregado
8. ☐ Protocolo de las secuencias nucleótidas y/o de aminoácidos en forma legible por computador
9. ☐ Otros (indicar individualmente):

Dibujo de figuras que debe publicarse con el resumen (No.): -

~~Idioma~~ en que se presenta la solicitud internacional: Inglés

Campo No. IX FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL ABOGADO

El nombre del signatario se ha de repetir al lado de la firma y, si ello no resulta evidente en la solicitud, se debe escribir la función que desempeña esta persona.

Dr. Rippel (firma)

Poder de Funcionario No. 36963

-----Para llenar por la Oficina receptora-----

1. Fecha efectiva de recibo de esta solicitud internacional:
23 de Noviembre del 2001
2. Dibujos
☐ Recibidos ☐ No recibidos
3. Fecha de recibo modificada por recibo posterior pero dentro del plazo establecido de documentos o dibujos para completar la solicitud internacional:
4. Fecha de recibo autorizado de las correcciones conforme al artículo 11(2) PCT:
5. Autoridad de búsqueda internacional (en caso de que sean competentes dos o más): ISA /
6. ☐ Envío del ejemplar de búsqueda aplazado hasta que se haya efectuado el pago de los honorarios de búsqueda

-----Para llenar por la Oficina Internacional-----

Fecha de recibo del ejemplar de las actas
en la Oficina Internacional:

Campo adicional

Si este campo no se utiliza, entonces esta hoja no se debe adjuntar a la solicitud.

Continuación del Campo IX

Claude Taranta (firma)

Peter Mansour (firma)

Michel Bourgogne (firma)

Michel Henriët (firma)

Bayer CropScience GmbH
Patent- u. Lizenzabteilung K 801
Vorg.
24. OKT. 2002
☐ WZ.
☐ ablegen
☐ Verz. wie Vorg. fangegeb.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BAYER CROPSCIENCE GMBH
Patent- und Lizenzabteilung
Industriepark Höchst
Gebäude K 801
65926 Frankfurt
Germany

Date of mailing (day/month/year) 14 October 2002 (14.10.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 2000/M236	
International application No. PCT/EP01/13658	International filing date (day/month/year) 23 November 2001 (23.11.01)

1. The following indications appeared on record concerning: ☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address AVENTIS CROPSCIENCE GMBH Brüningstrasse 50 65929 Frankfurt Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No. 069 305 14223	
	Facsimile No. 069 305 2200	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence		
Name and Address BAYER CROPSCIENCE GMBH Brüningstrasse 50 65929 Frankfurt Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No. 069 305 14223	
	Facsimile No. 069 305 2200	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: Please also note change of correspondence address.		
4. A copy of this notification has been sent to: ☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned ☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned ☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Elisabeth KÖNIG (Fax 338 8970) Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de 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 ()

- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado. () ()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud. () ()
- Representación gráfica del esquema de trazado () ()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. () ()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha:

Radicación : 83043333 00000000

Folios: 56

Fecha (MM): 2003-05-29 12:13:00

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INICI 411 PRESENTAC

Dependencia: 0020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES