

26
10

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.caveller.com
E-MAIL: caveller@caveller.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 211-8650 (57) (1) 547-3170

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05002620 00000001 Folios: 27
Fecha (AMB): 2005-01-24 16:51:45
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Trámite : 002
Evento : 001
Actuación: 329

Referencia : Expediente No. 05.002.620
Solicitante : DOW AGROSCIENCES LLC
Asunto : Solicitud de patente para: MÉTODO PARA
ESTABILIZAR ALQUILENBISDITIOCARBAMATOS
Fecha de Presentación: 14 de enero de 2005

Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el
asunto antes identificado, atentamente presento los siguientes documentos:

Poder: Presento con este memorial el poder conferido por la sociedad DOW
AGROSCIENCES LLC. debidamente legalizado junto con su respectiva
traducción oficial y que me faculta para actuar en esta solicitud de patente.

Ruego a usted reconocerme personería como apoderado de la solicitante

Traducción: Presento la traducción al español de la descripción,
reivindicaciones y resumen de la solicitud en referencia.

Atentamente solicito que se continúe con la tramitación de la solicitud.

Bogotá, 24 ENE. 2005
Señora Jefe,


EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

 COLO 10975-801-009-3
MRE/MMR/
ID-000205/WPC10975

NIT. 860.041.367-3

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-95
BOGOTÁ, D. C. COLOMBIA

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTATION, RATIFICATION AND POWER OF ATTORNEY

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

of / domiciliado (s) en 9330 Zionsville Road,
Indianapolis, Indiana 46268, United
States of America,

por el presente ratificamos la

presentada por

agente oficioso ante

en

el

y por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-95, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cuando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, opacaciones u observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad,

hereby ratify the

filed without a Power of Attorney by

before

in

on

and do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; and LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciled at Carrera 4ª N° 72-95, Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official in the foreign country; and in case of impediment, with the certificate of the impediment. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn cases, the representation can be taken again in their sequence by the principal, the first or second alternate depending on case and the mere fact or its exercise will suffice. The certificate of the representation by the first, second or third alternate in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of

A la vuelta →

Over →

medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

22
unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy _____

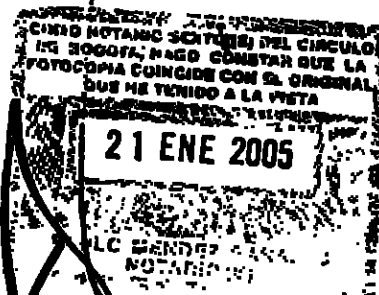
February 6, 1998

In/en Indianapolis, Indiana 46268

United States of America

Kenneth L. Loertscher
Signature _____ Firma _____

Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary
& General Patent Counsel





Consulado General de Colombia

800 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 823-1188 FAX (312) 823-1187

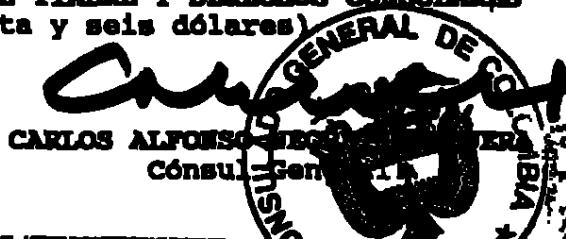
No. 254

Chicago, FEB 20 1998

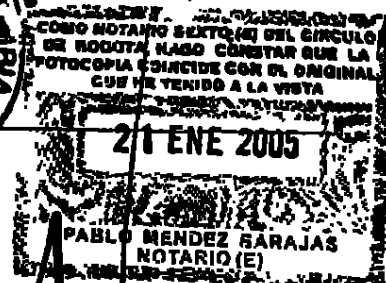
El suscrito Cónsul General de Colombia, CERTIFICA, que el señor (a) MARY REEVER quien como SECRETARIA DELEGADA ESTADO, IN. autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; que la compañía DOW AGROSCIENCES LLC es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de DELAWARE y cumple su objeto conforme a las mismas; que el (a) señor (a) KENNETH L. LOERTSCHER quien en su carácter de REPRESENTANTE LEGAL de la citada compañía confiere el poder precedente, es su representante legal en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES
US\$56.00 (Cincuenta y seis dólares)



UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA



I, Sue Anne Gilroy, Secretary of State of Indiana, DO HEREBY CERTIFY: That, according to records on file in my office, Lydia S. Owens was duly elected or appointed to the office of Notary Public in and for Hendricks County and that the term of said office included the date of February 6, 1998; that to all his/her official acts as said official, full faith and credit ought to be given in all Courts of Justice and elsewhere. In testimony whereof, I have hereunto set my hand and affixed the Great Seal of the State of Indiana, at Indianapolis, this Tenth day of February, 1998



Sue Anne Gilroy
Secretary of State
by: Mary Reever
Deputy

10 DE DECLARACIONES
CITE (1005)

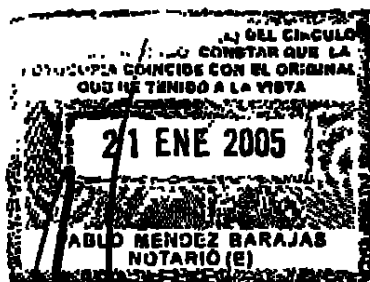
Amador
221220
Reynold
APARECE EN EL
LITO DESAPARECIDA
ONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1998 MAR 11 11:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Demetrio R. de Martin
Traductores e Interpretes Oficiales
Resolución 650 Minjuec 1994



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 6 días del mes de FEBRERO de 19 98
ante mí, Notario Público de ESTADO DE INDIANA
compareció(eron) personalmente KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

Notario Público — Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 6 de FEBRERO de 19 98
compareció(eron) ante mí
KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documen
to en representación de la Sociedad/compañía
denominada Dow AgroSciences LLC

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:
CERTIFICADO DE CONSTITUCION, FECHADO 1 JULIO 1997
CERTIFICADO DE MODIFICACION, FECHADO 1 OCT. 1997
RESOLUCION JUNTA DIRECTIVA, FECHADO 23 OCT. 1997
CONSENTIMIENTO ESCRITO DE LA JUNTA, 1 JULIO 1997

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que Dow AgroSciences LLC
es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de 1 Estado de Delaware,
Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana
46268, Estados Unidos de América.

2.3. Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) KENNETH L. LOERTSCHER
SECRETARIO ASISTENTE y ASESOR LEGAL PATENTES

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad INDIANAPOLIS

F. do INDIANA

Hoy 6 FEB. de 19 98

Notario Público — Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 6th day of February 19 98
before me, a Notary Public of State of Indiana
personally appeared Kenneth L. Loertscher

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 6th day of February 19 98
appeared before me
Kenneth L. Loertscher

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Dow AgroSciences LLC Limited
named Dow AgroSciences LLC Liability
Company.

I Certify:

1. That I have seen the following documents:

Certificate of formation, dated July 1, 1997
Certificate of amendment, dated October 1, 1997
Board resolution, dated October 23, 1997
Board written consent, dated July 1, 1997.

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Dow AgroSciences LLC
is a Limited Liability Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws of the State of Delaware,
United States of America

2.2. That the domicile of said Dow AgroSciences LLC Company is
9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana
46268, United States of America.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Dow AgroSciences LLC Limited liability company.

2.4. That Mr.(Messrs.) Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary and General Patent Counsel
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Indianapolis

State Indiana

This 6th day of Feb. 19 98

Lydia S. Owens

Lydia S. Owens
Notary Public, State of Indiana
Hendricks County
My Commission Expires 03/05/00

* Documents must be identified with date and origin.

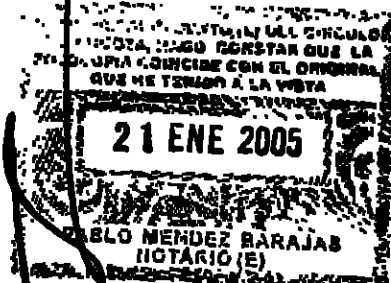
**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

1. Es necesaria la legalización con certificado notarial. El Notario Público debe certificar:
 - 1.1. Que la compañía está legalmente constituida y actualmente existente.
 - 1.2. Su domicilio.
 - 1.3. Que el propósito del poder está incluido en el objeto social de la compañía.
 - 1.4. Que el poderdante está autorizado para dar el poder en nombre de la compañía.
2. Los documentos que hay que mostrarle al Notario Público para probar los puntos anteriores, deben estar expresados en el Certificado Notarial con fecha y origen:
 - 2.1. Respecto a los puntos 1.1, 1.2 y 1.3 sugerimos referirse a los artículos de constitución con fecha y lugar de otorgamiento; y
 - 2.2. Para el punto 1.4 sugerimos mencionar la resolución de la Junta Directiva o los estatutos, según los cuales la persona que otorga el poder está autorizada para ello.
3. Enseguida el Señor Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTENTICATION**

1. Notarial legalization is necessary. The Notary Public must certify:
 - 1.1. That the company is legally constituted and presently existent.
 - 1.2. Its place of business.
 - 1.3. That the purpose of the Power-of-Agency is included in the activities of the company.
 - 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Agency in the name of the company he represents.
2. The documents which the Notary Public had before him to prove the above points must be listed by him in the Notarial Certificate with dated and origin:
 - 2.1. In connection with points 1.1., 1.2. and 1.3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution.
 - 2.2. For point 1.4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Agency has been authorized to give it.
3. Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según el artículo 259 del C. de P.C. el Señor Cónsul debe autenticar la última precedente autenticación.



26
26

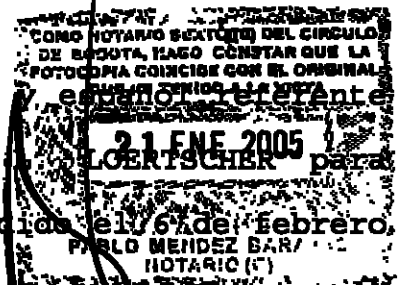
TRADUCCION OFICIAL No.03.075.98 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del Traductor al mismo tiempo que la presente. Esta traducción ha sido preparada por Bernarda R. de Martínez, Traductora Oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia mediante Resolución No. 683 de 1991.

(Se traducen sellos y legalizaciones que aparecen a continuación de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Dow AgroSciences LLC, otorga Poder a favor de GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, EMILIO FERRERO y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ.)

Dado y firmado hoy 6 de febrero de 1998, en Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., por Kenneth L. Loertscher, Subsecretario y Asesor General de Patentes.

(Sellos parciales en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH LOERTSCHER para otorgar el documento antes mencionado, expedido el 6 de febrero de 1998 en el Estado de Indiana.



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD), en inglés y español referente a la existencia legal de la sociedad Dow AgroSciences LLC, expedido en la Ciudad de Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., el 6 de febrero de 1998.

(Firmado), Lydia S. Owens, Notario Público

(Sello notarial en tinta), LYDIA S. OWENS Notario Público,
Estado de Indiana, Condado de Hendricks Mi comisión expira el
03/05/00

(Sello notarial seco), LYDIA S. OWENS NOTARIO PUBLICO INDIANA

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en
Chicago.)

ESTADO UNIDOS DE AMERICA

CERTIFICADO DEL CARGO

ESTADO DE INDIANA

Yo, SUE ANN GILROY, Secretario de Estado de Indiana, POR EL
PRESENTE CERTIFICO: que, de acuerdo con los archivos que obran
en mi oficina, LYDIA S. OWENS fue debidamente elegido y
nombrado para el cargo de NOTARIO PUBLICO en y para el Condado
de Hendricks y que el término de dicho cargo incluía la fecha
del 6 de febrero de 1998: que a todos los que se presenten a
los debe dar completa fe y crédito dentro y fuera de todas las
Corte de Justicia. EN TESTIMONIO DE LO CUAL he firmado y
estampado el Gran Sello del Estado de Indiana, hoy 10 de febrero de 1998.

(Firma facsimilar), Sue Ann Gilroy

Secretario de Estado

(Firmado),

Por: Mary Reeve

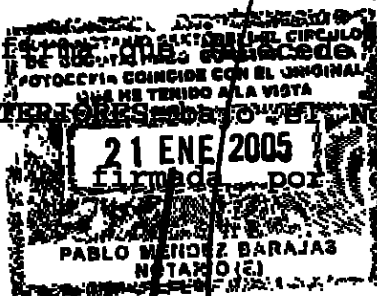
Suplente

(Adherido se encuentra sello de oblea dorado con texto en
relieve), SELLO DEL ESTADO DE INDIANA 1816

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

(En español), Certificación de la firma y cargo de MARY REEVER, de la existencia legal de la compañía DOW AGROSCIENCES LLC y de la autoridad que tenía su representante Legal, KENNETH L. LOERTSCHER, para otorgar el poder mencionado arriba. Esta certificación fue expedida por el CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN CHICAGO, ILLINOIS, bajo el N° 254, de fecha 20 de febrero de 1998 y firmada por Carlos Alfonso Negret Mosquera, Cónsul General. Pagados Impuesto de Timbre y Derechos Consulares por valor de veintiún dólares.

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

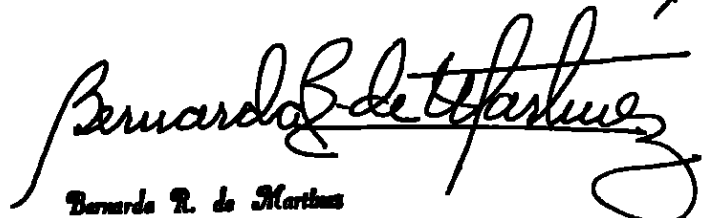
(al dorso), Legalización de la  expedida el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, No. 221220, de fecha 11 de marzo de 1998 firmada por el Jefe de Legalizaciones.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual remito.

Bogotá, 17 de marzo de 1998

COLO 6641-801-001-3

BRM.137


Bernarda R. de la Haza
Traductora e Interprete Oficial
Remoción 653 Minjusticia 1994

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 17 MAR 1998

[Circular Stamp: OFICINA DE BOGOTA D.C.]

BO DE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 MAR 18 AM 11:56

JEFE DE REALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA COPIA EMITESE CON EL ORIGINAL QUE ME TENDIO A LA VISTA

21 ENE 2005

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

022686

CUYA FIRMA APARECE EN
DOCUMENTO DESEMPLE
LAS FUNCIONES INDICADAS

CAVELIER
ABOGADOS

TENCT®
CABLES: CAVELEYES
TELEX: 45479 CAVE-CO
TELEX: (23) 7407375 CAVE-UC

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONOS: (57) (1) 347-36 11
(57) (1) 212-01 00
TELEFAX: (57) (1) 217-92 11
(57) (1) 235-88 50

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el: 06-02-98

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al Código de Procedimiento Civil ya que los faltan en este momento.

Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER
T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

E-MAIL: C:USA, A:TELEMAIL, O:SPRINTCOL, FN:CAVE, SN:ABO

INTERNET: CAVE.ABO@sprintcol.sprint.com

NIT. 860.041.367-3

RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

25 FEB 1998

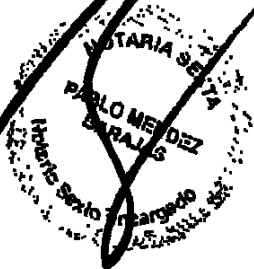
NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO DE BOGOTA.

Comparison Group

q. 10) एक ही प्रकार के अणु C, C.

domiciliado(s) en Bogotá y don(án) que la(s) firma(s) que aparecen(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) que el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta Diligencia.

21 ENE 2005



METODO PARA ESTABILIZAR ALQUILENBISDITIOCARBAMATOS

La presente invención se refiere a un método para estabilizar compuestos de alquilenbisditiocarbamato útiles como fungicidas.

Los alquilenbisditiocarbamatos son compuestos conocidos por ser útiles en la prevención y protección de los vegetales respecto de diversas enfermedades. Estos compuestos se hallan normalmente en forma de gránulos o polvos, los que se pueden envasar en bolsas microperforadas diseñadas para el cambio de aire, o bien en bolsas herméticas. Sin embargo, se sabe también que dichos ditiocarbamatos poseen impurezas o subproductos de degradación, como por ejemplo etilentiourea (ETU), que se desarrolla con el tiempo a partir de la degradación del ditiocarbamato. A fin de atenuar estas impurezas, se han agregado agentes estabilizantes o bien el producto se ha envasado al vacío a fin de evitar dicha degradación. No obstante, los agentes estabilizantes incrementan los costos y el envasado al vacío puede utilizarse solamente para polvos con equipos especializados costosos debido a los tamaños de partículas muy pequeños. La patente estadounidense U.S. 5.389.674 describe un método para obtener un aumento en la estabilidad mediante la proporción de una cantidad efectiva de humedad a fin de aumentar considerablemente la fluidez y reducir el contenido de ETU

de la composición. Sin embargo, el contenido de humedad agregado produce cierto grado de degradación, por lo cual se reduce la cantidad de ingrediente activo. Por lo tanto, continúa la necesidad contar con composiciones de alquilenbisditiocarbamato fungicidas con una mayor estabilidad y una menor formación de subproductos.

La presente invención se refiere a un método para estabilizar alquilenbisditiocarbamatos, que comprende utilizar un gas inerte para transportar, enfriar y eliminar el aire del ditiocarbamato antes de sellarlo dentro de un recipiente hermético, de manera que la degradación y la formación de subproductos, específicamente la alquilentiourea, como por ejemplo la etilentiourea, disminuya considerablemente; y el producto producido del mismo.

El ditiocarbamato comprendido en la presente invención es un alquilenbisditiocarbamato, y preferentemente se selecciona a partir de sales de metal de etilenbisditiocarbamato (EBDC). Las sales de metal de etilenbisditiocarbamato preferidas son mancozeb (un producto de coordinación de zinc y etilenbisditiocarbamato de manganeso), maneb (etilenbisditiocarbamato de manganeso), metiram (tris[amina-[bis(ditiocarbamato)]-zinc(II)[tetrahidro-1,2,4,7-ditiadia-zocin-3,8-ditiona]polímero de etileno) y zineb (etilenbisditiocarbamato de zinc).

El método de la presente invención es útil para cualquier forma sólida del ditiocarbamato, incluidas las formulaciones en polvo o en gránulos dispersables, y similares.

En una modalidad, el ditiocarbamato se encuentra en forma de polvo humectable, que se puede aglomerar para formar gránulos dispersables en agua, que comprende una mezcla íntima del ditiocarbamato, diluyentes inertes y tensioactivos aceptables en la agricultura. La concentración del ditiocarbamato en el polvo humectable es usualmente del 10 por ciento al 90 por ciento en peso, de mayor preferencia del 25 por ciento al 90 por ciento en peso, en base al peso total del polvo humectable.

En la preparación de las formulaciones en polvo humectable, se puede dividir finamente el ditiocarbamato mediante una molienda mecánica y luego mezclarlo con diluyentes inertes y tensioactivos. Los tensioactivos efectivos, que comprenden del 0,5 por ciento al 10 por ciento en peso del peso total del polvo humectable, incluye ligninos sulfonados, naftalensulfonatos, alquilbencensulfonatos, sulfatos de alquilo, y tensioactivos no iónicos, como por ejemplo aductos de óxido de etileno de alquilfenoles.

En otra modalidad, el ditiocarbamato es una formulación granulada, particularmente útil para aplicaciones en el suelo. Las formulaciones granuladas

generalmente contienen del 0,5 por ciento al 10 por ciento en peso, en base al peso total de la formulación, de ditiocarbamato, dispersado en un vehículo que comprende total o parcialmente atapulgita, bentonita, diatomita, arcilla dividida en forma gruesa o una sustancia similar no costosa. Dichas formulaciones se preparan usualmente dispersando el ditiocarbamato en un solvente adecuado y aplicándolo a un vehículo granular al que se le ha dado forma previamente en el tamaño de partícula adecuado, en el rango de 0,5 a 3 mm. Dichas formulaciones también se pueden preparar mediante la formación de una masa o pasta del vehículo y el ditiocarbamato, y triturándolo y secándolo para obtener la partícula granular deseada.

En aún otra modalidad, el ditiocarbamato puede hallarse en forma de polvo que contiene el ditiocarbamato, el cual se puede preparar mediante una mezcla íntima del ditiocarbamato en polvo con un vehículo agrícola polvoriento, como por ejemplo arcilla caolínica, roca volcánica del suelo, y similares. El polvo finamente dividido puede contener de 1 al 10 por ciento en peso de la combinación.

Las formulaciones pueden incluir opcionalmente combinaciones que pueden comprender al menos el 1 por ciento en peso, en base al peso total de la combinación, de uno o más ditiocarbamatos con un compuesto plaguicida adicional. Dichos compuestos plaguicidas adicionales

pueden ser fungicidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas, insecticidas contra artrópodos, bactericidas o combinaciones de los mismos, compatibles con el ditiocarbamato de la presente invención en el medio de aplicación seleccionado, y no antagonistas de la actividad de los presentes compuestos. Conforme a lo expuesto, en dichas modalidades, el otro compuesto plaguicida se emplea en forma de tóxico complementario para el mismo uso plaguicida o para un uso plaguicida diferente. El compuesto plaguicida y el ditiocarbamato, generalmente, pueden mezclarse juntos en una relación de peso de 1:100 a 100:1.

En el proceso de la presente invención, el producto sólido que comprende el ditiocarbamato se introduce en el proceso de envasado, donde el ditiocarbamato entra en contacto con gas inerte y se transporta mediante un flujo de gas inerte. El ditiocarbamato normalmente entra en contacto con un gas inerte dentro de una superficie cerrada. Una superficie cerrada es una superficie en la que se puede introducir el gas inerte y concentrarse progresivamente de manera que se pierda una mínima cantidad de gas inerte. La superficie cerrada puede comprender, por ejemplo, una tubería para el transporte, un recipiente de almacenaje, una tolva o silo, y/o un recipiente hermético. El gas inerte puede ser cualquier gas inerte que transportará al ditiocarbamato mediante, por ejemplo, una transferencia neumática, y proporcionará la estabilidad

25
35

necesaria para disminuir considerablemente la degradación del ditiocarbamato y el nivel de ETU. Una reducción considerable de ETU es una reducción de al menos el 20 por ciento o más, en base a la cantidad de ETU producida en ausencia del gas inerte. De preferencia, el gas inerte se selecciona entre dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno y argón, o cualquier combinación de los mismos. De mayor preferencia, el gas inerte es CO_2 en virtud de su alto peso molecular y su efecto de enfriado aumentado sobre el ditiocarbamato durante la transferencia. En una modalidad, el gas es una mezcla de CO_2 y nitrógeno, donde el nitrógeno se encuentra a partir de 1, preferentemente 5, de mayor preferencia 10 al 40, preferentemente al 45, de mayor preferencia hasta el 50 por ciento en base al volumen total de la mezcla de gas.

El ditiocarbamato se mezcla con un gas inerte eliminando de ese modo una gran cantidad de oxígeno en contacto con el ditiocarbamato. La mezcla de ditiocarbamato/gas inerte se deposita luego en un recipiente, el cual se puede sellar de manera que no pueda intercambiarse aire u otros gases con la atmósfera de gas inerte dentro del recipiente. En otras palabras, el recipiente es hermético luego del sellado. Antes de sellar el recipiente hermético, generalmente, se elimina el aire del ditiocarbamato con gas inerte, eliminando sustancialmente todos los otros gases. La eliminación del

aire se puede lograr mediante cualquier método que reemplace sustancialmente el aire con el gas inerte.

En una modalidad (Modalidad 1) de la presente invención, se introduce un gas inerte al ditiocarbamato durante un proceso de transferencia del ditiocarbamato, donde el ditiocarbamato se transporta de una ubicación a otra dentro de un proceso. El gas inerte se introduce en una proporción adecuada, según la capacidad del sistema de transferencia y la distancia de la transferencia, reemplazando de ese modo el aire atmosférico y formando un sistema de transferencia de fase diluida. El sistema de transferencia de fase diluida consiste en una combinación del ditiocarbamato con el gas inerte para formar una mezcla fluida de ditiocarbamato/gas inerte, que puede fluir con facilidad. Dichos métodos y el sistema de transferencia de fase diluida pueden ser fácilmente comprobables por un experto en la técnica. El ditiocarbamato y el gas inerte se recogen luego en una tolva receptora, y se separa el exceso gaseoso del ditiocarbamato y se filtra antes de ser liberado a la atmósfera, asegurando la inercia de la tolva. En la misma tolva receptora, se realizan adiciones de gas inerte y el contenido de oxígeno restante se monitorea en forma continua mediante un analizador de gas determinado. El nivel promedio de oxígeno que se encuentra en la tolva, antes del envasado es generalmente del 0,9 por ciento o menos, preferentemente 0,8 por ciento o menos, de mayor

preferencia 0,7 por ciento o menos y aún de mayor preferencia 0,6 por ciento o menos, en base a la composición total de gas.

La mezcla de ditiocarbamato/gas inerte se transfiere luego utilizando el sistema de transferencia de fase diluida a una tolva de tamponación. Luego, el ditiocarbamato se transfiere a una tolva embolsadora mediante un perno de eliminación de aire al vacío para eliminar el gas restante y densificar el producto de ditiocarbamato. La mezcla de ditiocarbamato/gas inerte se transfiere luego mediante pernos de dosificación para colocar la mezcla de ditiocarbamato/gas inerte en la bolsa. Generalmente, la mezcla se coloca en una ubicación dentro de la bolsa justo por sobre el nivel de ditiocarbamato ya depositado en la bolsa para evitar que quede aire atrapado mientras se llena. En otras palabras, ya sea la bolsa o los pernos dosificadores se posicionan continuamente de manera que no exista una distancia significativa entre la desembocadura del perno dosificador y el nivel superior del producto de ditiocarbamato ya depositado en la bolsa. Por lo tanto, el perno dosificador se eleva a medida que se rellena la bolsa o bien se baja la bolsa.

Una vez rellena, la bolsa se transfiere a una primera estación de eliminación del aire donde se introducen varillas al vacío en la bolsa para eliminar el gas restante. En una etapa de eliminación del aire, se

presiona la parte superior de la bolsa y se cierra y se introduce una sonda de succión en la parte superior de la bolsa (por sobre el nivel del producto) para continuar la extracción del gas restante.

La parte superior de la bolsa se mantiene cerrada mecánicamente para evitar el ingreso de aire y se transfiere a la estación de cierre de bolsa donde la bolsa se dobla y se sella por calor para proporcionar un sellado hermético.

Típicamente, el gas inerte comprende al menos el 99,0 por ciento de la atmósfera que rodea al ditiocarbamato dentro del recipiente hermético.

El recipiente puede consistir en un recipiente que se pueda sellar, evitando de ese modo el escape del gas inerte y la introducción de otros gases dentro del recipiente. Generalmente, el recipiente es una bolsa sellable por calor con un medio para evitar la transferencia de gas. Dichas bolsas comprenden generalmente un revestimiento de plástico dentro de una bolsa de papel de pliegues múltiples, como por ejemplo papel 3-ply (tres pliegues) KRAFT™, aunque también se pueden utilizar otros materiales, como por ejemplo papeles de aluminio o estaño.

El revestimiento de plástico se produce generalmente a partir de materiales poliméricos, como por ejemplo polietileno, polipropileno de alta o baja densidad, o alcohol de polietilenetilenvinilo (PE/EVOH). La bolsa se

dobla generalmente (por ejemplo dos veces) y se sella por calor).

El proceso de transporte y envasado se puede completar mediante cualquier proceso que introduzca un gas inerte y almacene el ditiocarbamato de manera que aumente la estabilidad y reduzca la producción de subproductos. En una modalidad, se utiliza una línea de envasado CHRONO-FILL™ PBS 2001 BFW, disponible de BMH Chronos Richardson.

El proceso de la presente invención proporciona sorprendentemente una buena estabilidad a los ditiocarbamatos, disminuyendo significativamente la cantidad de degradación y la producción de subproductos de alquilentiourea. Generalmente, la cantidad de ETU disminuye en por lo menos un 30 por ciento, preferentemente al menos un 40 por ciento y, de mayor preferencia, al menos un 45 por ciento, en base a la cantidad de degradación que se produce en ausencia del gas inerte, luego de dos meses de almacenamiento. Generalmente, la cantidad de degradación del ingrediente activo es menor al 1 por ciento, preferentemente inferior al 5 por ciento, de mayor preferencia menor al 0,4 por ciento y de mayor preferencia aún inferior al 0,3 por ciento, en base a la cantidad original total de ditiocarbamato.

40

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no están destinados a limitar el alcance de la presente invención y no debería interpretarse que dichos ejemplos la limitan en modo alguno. Las cantidades se expresan en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1 y 2

El etilenbisditiocarbamato se produjo y se envasó en bolsas de 25 Kgs mediante un CHRONO-FILL™ PBS 2001 BFW de acuerdo con el proceso descrito en la modalidad I de la presente memoria descriptiva.

El porcentaje del ingrediente activo se determinó de acuerdo con lo siguiente:

El procedimiento (emitido por los métodos CIPAC) se basa en la descomposición de .2 a .3 g de muestra (etilenbisditiocarbamato-EBDC) (lectura basada en la evolución del disulfuro de carbono $1\text{EBDC} \rightleftharpoons 2\text{CS}_2$) cuando se calienta con ácido sulfúrico diluido (2N) durante 105 minutos. El gas liberado es aspirado a través de un absorbente que contiene una solución de acetato de plomo para eliminar el sulfuro de hidrógeno formado durante la descomposición de la muestra. El disulfuro de carbono se absorbe luego en potasio metanólico enfriado (0-5°) para formar xantato de potasio. Esta solución se neutraliza con

47
91-

ácido acético, luego se titula con solución de yodo 0,1 N hasta el punto final del almidón. La temperatura del absorbente (0°C-5°C) debe regularse durante toda la determinación.

El porcentaje de etilentiourea (ETU) (2-imidazolidinetiona) se determinó de acuerdo con lo siguiente:

Se extrae ETU a través de la adición, en una cantidad igual, de un 4 por ciento de una solución de cloruro de zinc a una solución de EBDC (100 mg de EBDC/10 ml H₂O) en agua desionizada. Luego se separa el ETU a través de HPLC (cromatografía líquida) y se compara con soluciones calibradas. El solvente es una solución de acetonitrilo (5 por ciento) en agua desionizada. Se detecta el ETU mediante un espectrofotómetro UV, visible a 233 nm.

Las referencias del método CIPAC (referencia oficial std) son las siguientes: MT 61/TC/M/-3 del método CIPAC, CIPAC Handbook E, página 116.

A la hora determinada, se retiró una muestra de 50 g de la bolsa y se analizó inmediatamente. Las bolsas se almacenaron en un horno ventilado a 54°C.

PORCENTAJE DEL INGREDIENTE ACTIVO

Muestra	Semanas de almacenamiento			
	0	2	4	6
Std. 1	83,7	82,5	82,1	80,7

42

Std. 2	81,8	81,6	81,3	80,7
Ejemplo 1	83,6	82,9	82,7	82,8
Ejemplo 2	82,3	82,3	82,6	82,4

Std 1 es Dithane™ M45 lote # RG2988R232 envasado en bolsas microperforadas sin gas inerte.

Std 2 es Dithane™ M45 lote # RJ2788R231 envasado en bolsas con microperforaciones sin gas inerte.

El ejemplo 1 es Dithane™ M45 lote # RG2988R232 envasado en bolsas herméticas de polietileno/EVOH.

El ejemplo 2 es Dithane™ M45 lote # RJ2788R231 envasado en bolsas herméticas revestidas con polietileno.

PORCENTAJE DE ETILENTIOUREA

Muestra	Semanas de almacenamiento			
	0	2	4	6
Std. 1	0,10	0,11	0,12	0,14
Std. 2	0,07	0,12	0,13	0,15
Ejemplo 1	0,12	0,07	0,07	0,07
Ejemplo 2	0,08	0,09	0,08	0,08

Std 1 es Dithane™ M45 lote # RG2988R232 envasado en bolsas microperforadas sin gas inerte.

Std 2 es Dithane™ M45 lote # RJ2788R231 envasado en bolsas con microperforaciones sin gas inerte.

43.
93

El ejemplo 1 es Dithane™ M45 lote # RG2988R232
envasado en bolsas herméticas de polietileno/EVOH.

El ejemplo 2 es Dithane™ M45 lote # RJ2788R231
envasado en bolsas herméticas revestidas con polietileno.

El proceso de la presente invención reduce de manera
sorprendente la cantidad de subproductos producidos durante
el almacenamiento del ditiocarbamato y ofrece un aumento de
la estabilidad con una menor degradación de producto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para estabilizar un alquilenbisditiocarbamato, útil como fungicida, a partir de la degradación y formación de subproductos indeseados que comprende:

a) poner en contacto el alquilenbisditiocarbamato con un gas inerte en una superficie cerrada,

b) eliminar el aire de la superficie cerrada que contiene el alquilenbisditiocarbamato, y

c) envasar el alquilenbisditiocarbamato en un recipiente hermético.

2. El método de la reivindicación 1, donde el alquilenbisditiocarbamato se selecciona entre sales de metal de etilenbisditiocarbamato.

3. El método de la reivindicación 2, donde el alquilenbisditiocarbamato se selecciona entre mancozeb (un producto de coordinación de zinc y etilenbisditiocarbamato de manganeso), maneb (etilenbisditiocarbamato de manganeso), metiram (tris[amina-[bis(ditiocarbamato)]-zinc(II) [tetrahidro-1,2,4,7-ditiadia-zocine-3,8-ditiona]polímero de etileno) y zineb (etilenbisditiocarbamato de zinc).

4. El método de la reivindicación 1, donde el gas inerte es CO₂.

5. El método de la reivindicación 4, donde el gas inerte es una combinación de CO₂ y nitrógeno.

6. El método de la reivindicación 1, donde el recipiente hermético es una bolsa.

46.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un método para estabilizar un alquilenbisditiocarbamato que comprende poner en contacto el alquilenbisditiocarbamato con un gas inerte, eliminando el aire del alquilenbisditiocarbamato y envasando dicho alquilenbisditiocarbamato en un recipiente hermético.

WPC10975

ID-204