

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-88768

54. TITULO

FORMULACIONES PESTICIDAS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

A01N 25/04

71. SOLICITANTE

SIPCAM S.p.A.

DOMICILIO

MILAN, ITALIA.

74. APODERADO

LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

22. BOGOTA, D.C.,

05 SEP 2005

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Ratificación: 16/08/2004 00:00:00

Folios: 28

Fecha (PDI): 2003-03-05 15:04:04

Trámite: 1.011 PDI-PRYENI 3/9 HORA: 14:11 PRESENTE

Dependencia: 2000 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: SIPCAM S.p.A.

Dirección: Via Carroccio, 8

Nacionalidad o domicilio: Milán, Italia

Lugar de Constitución:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual
Número

3

REPRESENTANTE
APODERADO

Nombre: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 74 60 Fax: 285 92 67

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual
Número 79.397.679 de TP 68.995 del
Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Marco BERNARDINI - Francesca BORGIO - Luigi CAPUZZI - Pietro DOMENICHINI -
Giorgio FRESCHI

Dirección: Viale Mantova, 74 - Via Costantino, 5 - Via della Noce, 63 - Via Don Luigi Sturzo 17/A -
Via Monte Osero 5/A

Nacionalidad o Domicilio: Casalpusterleno - Rho - Novara - San Colombano al Lambro -
Piacenza (Italia)

5

PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/001906

Fecha: 26/02/04

Publicación Internacional No. WO 2004/077945 A1

Fecha: 16/09/04

6

Título (84) FORMULACIONES PESTICIDAS

7

Clasificación Internacional (51) A01N 25/04

8

Prioridad

Si

☒

No

☐

(33) País de origen
ITALIA

(32) Fecha
06.03.2003

(31) Número de Solicitud
MI2003A000411

9

Comprobante de pago N°:

67599

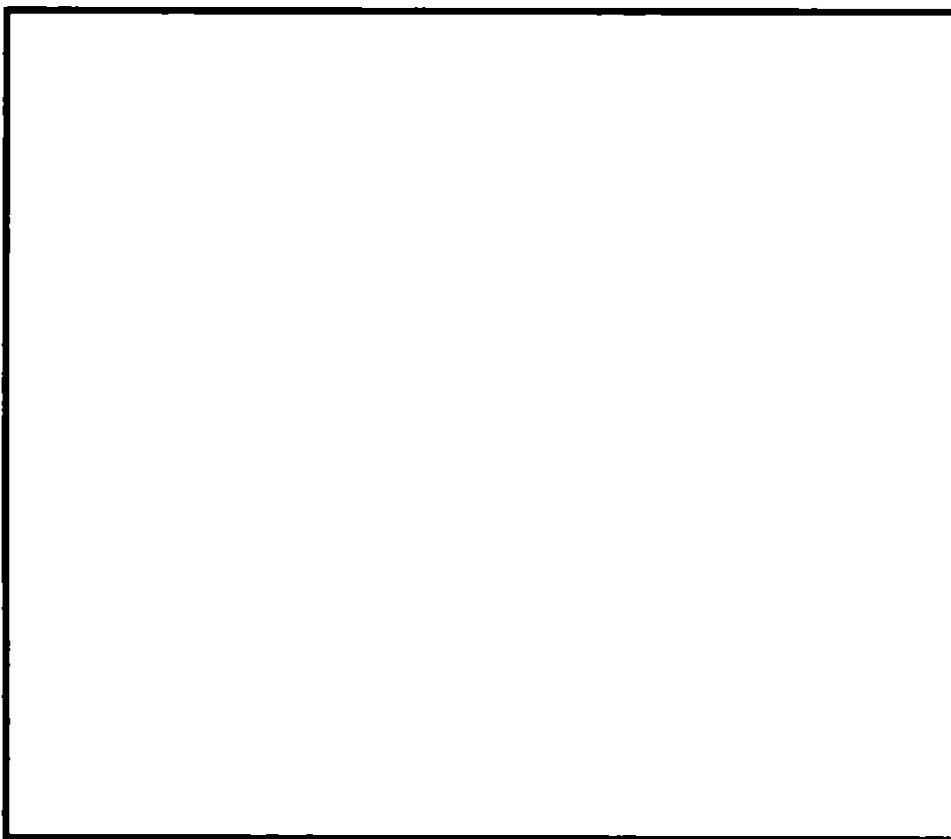
Fecha:

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

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del Inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

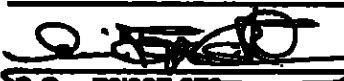
11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONEFIRMA: C.O. 79'397.879
de BogotáT.P. 88,995
del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Raduacion : 05088/68 00000000 Folios: 28
Fecha (HND): 2005-09-05 15:00:04
Framite : 011 PCI-PAIENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2620 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 67.599
FECHA : SEPTIEMBRE 5 DE 2005

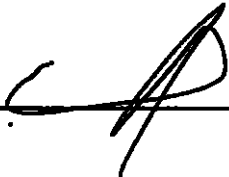
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36590858	05/09/2005	4,926,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

FORMULACIONES PESTICIDAS

La presente invención se refiere a formulaciones pesticidas con impacto ambiental reducido, baja toxicidad y uso de las mismas.

Es bien sabido que los pesticidas se venden en forma de soluciones concentradas emulsificables en agua que comprenden el ingrediente activo, surfactantes y solventes aromáticos originados en aceite con preferencia particular por el solvente nafta. Es bien sabido que la presencia de solventes aromáticos implica riesgos toxicológicos que obligan al productor, por ley, a clasificar la formulación como nociva para el usuario (Símbolo X_n y la frase de riesgo R65: "Dañino: si se traga, puede causar daño a los pulmones) y para el medio ambiente. Por lo tanto, aún ingredientes activos no tóxicos son penalizados cuando se usan en dichas soluciones concentradas. La clasificación X_n de una formulación, que requiere para su uso una autorización específica, es una fuerte limitación en el desarrollo de un producto.

Por lo tanto, se prefieren formulaciones estables concentradas de agroquímicos, preferidas desde el punto de vista toxicológico y ambiental. Por lo tanto, estas formulaciones alternativas son objeto de importancia primaria tanto desde el punto de vista técnico como comercial.

Se conocen formulaciones estables concentradas de ingredientes activos sin solventes. Cuando el ingrediente activo tiene un punto de fusión superior a 60°C, se conocen formulaciones en forma de suspensiones acuosas. Cuando el ingrediente activo tiene un punto de fusión inferior a 10°C, se conocen formulaciones bajo la forma de micro o macro emulsiones acuosas.

Cuando el ingrediente activo tiene un punto de fusión entre 10°C y 60°C, la obtención de formulaciones estables en suspensión acuosa concentrada es muy difícil. De hecho, se requiere la micronización del ingrediente activo causando su recalentamiento, originando transición de fases y fenómenos de recristalización que pueden comprometer la estabilidad de la suspensión a largo plazo.

La obtención de las formulaciones bajo la forma de emulsiones acuosas estables o microemulsiones de agroquímicos que tengan un punto de fusión entre 10°C y 60°C es especialmente difícil debido a que los riesgos de cristalización según las formulaciones inestables son muy frecuentes.

Las emulsiones agroquímicas con puntos de fusión entre 10°C y 60°C que preparó el solicitante resultaron inestables aún para variaciones de temperatura pequeñas. De hecho, se han observado fenómenos de recristalización.

6

Por lo tanto, se sintió la necesidad de contar con formulaciones concentradas de pesticidas que tuvieran un punto de fusión entre 10°C y 60°C, con un impacto ambiental reducido y baja toxicidad y estable en almacenamiento sin producir fenómenos de recristalización, y que sustancialmente conservaran la misma actividad biológica de las formulaciones comerciales que contuvieran solventes aromáticos.

Sorprendente e inesperadamente, el Solicitante ha encontrado que composiciones concentradas de productos de protección de cultivos que tiene un punto de fusión entre 10°C y 60°C resuelve el anterior problema técnico.

Un objeto de la presente invención son microemulsiones concentradas estables con el tiempo, que comprenden:

- 1) De 10 a 25 partes por peso, preferiblemente entre 12 y 20 partes por peso de un pesticida estable en agua, con una solubilidad en agua a 20°C, inferior a 1% por peso, con un punto de fusión entre 10°C y 60°C;
- 2) De 8 a 25 partes por peso de uno o más solventes que contienen átomos de oxígeno, con un punto de inflamación de >60°C, solubilidad en agua a 20°C más baja que 5% por peso, parámetro de solubilidad de Hildebrand entre 16 y 21 MPa^{1/2};
- 3) De 10 a 20 partes por peso, preferiblemente 12 a 18 partes por peso de un poliol soluble en agua a 20°C;
- 4) De 10 a 25 partes por peso, preferiblemente 12 a 20 partes por peso de uno o más surfactantes iónicos con un valor HLB (balance hidrofílico/lipofílico) entre 9 y 15; preferiblemente entre 10 y 13;
- 5) De 2 a 10 partes por peso, preferiblemente, 4 a 8 de uno o más surfactantes aniónicos;
- 6) De 20 a 40 partes por peso, preferiblemente 25 a 35 partes de agua;

en donde:

- la suma de las cantidades de los compuestos 1), 2), 3), 4), 5), 6) es 100 partes por peso;
- la relación por peso entre la cantidad del solvente 2) y el ingrediente activo 1) varía entre 0,8:1 – 1,5:1;
- la relación por peso entre la suma de las cantidades de los surfactantes 4) y 5) y la cantidad del pesticida 1) varía entre 0,5:1 – 3:1, preferiblemente 1:1 – 2:1;

- la relación por peso entre 4) y 5) varía entre 1:1 y 4:1.

Dichas microemulsiones concentradas son estables a temperatura ambiente durante largo tiempo, aún, por más de 2 años.

El componente 1) del producto de protección de cultivos es seleccionado entre herbicidas, fungicidas e insecticidas. En particular, como herbicidas se pueden mencionar:

- herbicidas de la clase de cloroacetamidas o cloroacetanilidas, como por ejemplo:

	punto de fusión	solubilidad
Alachlor	40,5-41,5°C	170,3 mg/l
Propisochlor	21,6°C	184 mg/l
Acetochlor	10,6°C	223 mg/l

- herbicidas de la clase de dinitro anilina, como por ejemplo:

Pendimethalin	54-58°C	0,3 mg/l
Trifluralin	43-47,5°C	0,4 mg/l

- herbicidas de la clase de isoxazolidinona, como por ejemplo:

Clomazone	25°C	1,1 g/l
-----------	------	---------

- herbicidas de la clase de hidroxibenzonitrilo, como por ejemplo:

Bromoxinil octanoato	45-46°C	3 mg/l
----------------------	---------	--------

- herbicidas de la clase de ácido ariloxialcanóico, como por ejemplo:

MCPA-tioetilo	41-42°C	2,3 mg/l
---------------	---------	----------

Como fungicidas se pueden mencionar:

- fungicidas de la clase de triazol, como por ejemplo:

Tetraconazole	30-35°C	156 mg/l
Penconazole	57,6-60,3°C	73 mg/l

como insecticidas se pueden mencionar:

- insecticidas de la clase de no éster piretroides, como por ejemplo:

Etofenprox	36,4-38°C	<1 microg/l
------------	-----------	-------------

- insecticidas de la clase fosforoorgánica, como por ejemplo:

Chloropyrifos	42-43,5°C	1,4 mg/l
Methidathion	39-40°C	200 mg/l

Los herbicidas preferidos son seleccionados entre Pendimethalin [N-1(-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidin C.N. 40487-42-1] e Trifluralin (α , α , α , -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluisin C.N. 1582-09-8).

El insecticida preferido es Etofenprox [2-(4-etoxifenil)-2-metilpropil 3-fenoxibencil éter C.N. 80844-07-1].

Como solventes del componente 2) se pueden mencionar:

- acetales como por ejemplo dibutoxi metano (butilal);
- alquil ésteres de ácidos carboxílicos el alquilo teniendo C_4-C_{10} ;
- alquil ésteres de ácidos bicarboxílicos, como por ejemplo dimetil glutarato, dimetil succinato, dimetil adipato, o mezclas de lo mismo;
- alcoholes, como por ejemplo isooctanol.

Preferiblemente, el solvente es seleccionado de reptil acetato, dibutoxi metano y la mezcla de dimetil ésteres de ácido glutámico, succínico y adípico.

Con polioles, componente 3), compuestos que tengan al menos 2 grupos hidroxilo. Como polioles, se puede usar etilen glicol, propilen glicol, glicerol, preferiblemente propilen glicol.

Como surfactantes aniónicos componente 4), se prefiere los que tengan un punto de empañamiento de más de 50°C . Se pueden mencionar alcoholes grasos polietoxilados, aceite de castor polietoxilado, distirifenoles polietoxilados, tristirifenoles polietoxilados, ésteres de sorbitan polietoxilado, alquil poliglicósidos, alcoholes alifáticos polietoxilados-polipropoxilados. Se prefiere aceite de castor polietoxilado que tenga un número de etoxilación entre 15 y 40, preferiblemente, 25-35; distirifenoles polietoxilados que tengan un número de etoxilación entre 12 y 25, preferiblemente entre 15 y 20; tristirifenoles polietoxilados que tengan un número de etoxilación entre 15 y 40; preferiblemente entre 16 y 25. Generalmente, dichos productos son en forma de mezclas con un grado de etoxilación o propoxilación diferente.

Como surfactantes aniónicos, componente 5), alquil benceno sulfonatos, alquil sulfatos, tristiril fenoles polietoxilados fosforilados, tristiril fenoles polietoxilados sulfatados, preferiblemente sulfonato de dodecil benceno calcio.

Las microemulsiones de la presente invención pueden contener opcionalmente aditivos, como por ejemplo agentes antioxidantes, estabilizadores de UV, correctores de pH, agentes anti-moho y agentes antiespuma. La cantidad total de dichos aditivos es generalmente menos de 2% por peso. En la técnica se conoce esta clase de aditivos.

El proceso de preparación de las microemulsiones de la invención comprende:

- 4
- disolución del producto del componente 1), opcionalmente calentado a una temperatura entre 40°C-50°C para licuarlo en el solvente del componente 2) agitando medianamente,
 - adición, con agitación, de los surfactantes del componente 4) y 5) y del poliol del componente 3) y luego de agua, manteniendo todo bajo agitación hasta obtener la microemulsión, es decir, una dispersión microscópicamente transparente y perfectamente homogénea.

Dichas microemulsiones consisten de partículas de menos de 200 nanómetros dispersas en una fase acuosa, de apariencia transparente y estable a -5°C y a 54°C al menos durante 14 días.

Las formulaciones de la presente invención muestran varias ventajas desde el punto de vista de seguridad del usuario y desde el punto de vista ambiental. Debido a la naturaleza de los solventes que se utilicen, las formulaciones no son flamables y el agroquímico utilizado siendo igual, son menos irritantes y menos tóxicas que las formulaciones comerciales análogas que contienen un solvente aromático.

Otro objeto de la presente invención es un método de control de plagas agronómicamente notables, que comprende la dilución de la microemulsión en agua en cantidades entre 0,05-2,5% por peso. Las mezclas obtenidas son asperjadas directamente en los cultivos obteniendo un control de plagas al menos igual y algunas veces considerablemente mejorado en comparación con tratamientos análogos realizados en dosis iguales de ingrediente activo en formulaciones comerciales que contengan solventes aromáticos.

Con respecto al producto comercial que contenga el insecticida Etofenprox y solventes aromáticos (Trebon), se ha encontrado que las microemulsiones de la invención muestran sorprendentemente, siendo la dosis de Etofenprox igual, una actividad inicial más alta.

Las microemulsiones concentradas de la presente invención son estables por más de 2 años cuando son almacenadas a temperatura ambiente, no son tóxicas ni irritantes, con lo cual pueden manejarse sin inconveniencias, en particular, pueden diluirse posteriormente con agua y usarse en cultivos sin daños para el medio ambiente y los animales.

Los siguientes son algunos Ejemplos ilustrativos, los cuales no son limitantes de la presente invención:

EJEMPLO

CARACTERIZACIÓN

- **Parámetro de solubilidad Hildebrand ($\text{MPa}^{1/2}$)**

Se determina por cálculo según Allan F.M. Barton, en *Chemical Review* 1975, vol. 76, No. 6, páginas 731-753.

- **Balance hidrofílico/lipofílico (HLB)**

Se mide o calcula de acuerdo con *Journal Society Cosmetics Chemists* 1, 311, (1949) por Griffin, W.C.

EJEMPLOS 1-9

Preparación de composiciones acuosas

Se agrega al solvente 2) una cantidad pesada del pesticida 1), calentada previamente a 40-50°C contenida en un recipiente equipado con un agitador, manteniendo la agitación hasta alcanzar una completa disolución.

Posteriormente, se agregan en secuencia agitando, a temperatura ambiente, el/los surfactante(s), propilen glicol y finalmente agua.

Como ingrediente activo se usó ETOFENPROX con una pureza de 98% por peso.

Como solventes 2) se usaron: EXXATE 700 (heptil acetato) vendido por Esso, con un parámetro de solubilidad Hildebrand de 16,5; BUTYLAL (dibutoxi metano) vendido por LAMBIOTTE, con el parámetro Hildebrand de 16,2, DBE (mezcla que contenía 55-65% de dimetil glutarato, 15-25% de dimetil succinato y 10-25% de dimetil adipato) por Du Pont con el parámetro Hildebrand de 20,2 e isooctanol, con el parámetro Hildebrand de 21.

Como poliol 3), se usó el mono propilen glicol.

Como surfactante aniónico 4) se usó una mezcla de distiril polietoxilado y tristiril fenoles con 17 moles de etoxilación (EMULSON AG 17 A vendido por Cesalpinia Chemicals), aceite de castor polietoxilado con 29 moles de etoxilación (ETOCAS 29 vendido por Croda), tristiril fenol polietoxilado con 16 moles de etoxilación (SOPROPHOR BSU vendido por Rhodia).

Como surfactante aniónico 5) se usó calcio dodecibencenosulfonato.

La Tabla 1 muestra las cantidades por peso de los varios componentes 1), 2), 3), 4), 5).

19

Todas las composiciones de los Ejemplos 1 a 9 son microemulsiones que tienen las características que muestra la Tabla 2. La Tabla 2 muestra la apariencia de la microemulsión, el título del ingrediente activo, el pH determinado a una dilución de 1% en agua.

Además, en la Tabla 2 se reporta la apariencia de las emulsiones obtenidas diluyendo la microemulsión a 5% en agua, y luego manteniéndolas a 30°C durante 2 horas.

La estabilidad de las microemulsiones de la Tabla 1 se evaluó bajo las siguientes condiciones:

- a) en frío, modificando de un modo más restrictivo la prueba estándar CAPAC MT 39,3 (almacenamiento durante 7 días a 0°C), evaluando el producto luego de 14 días a -5°C;
- b) a altas temperaturas, de acuerdo con la prueba estándar CIPAC MT 46 la cual requiere almacenar la formulación durante 14 días a 54°C.

En ambos casos, las microemulsiones objeto de la presente invención han mantenido sin cambio las características iniciales reportadas en la Tabla 2.

Las anteriores pruebas indican que las microemulsiones preparadas de este modo son estables bajo condiciones normales de almacenamiento durante largos periodos de tiempo y resisten aún bajo condiciones tropicales. Por ejemplo, la microemulsión del Ejemplo 1, ha resultado estable aún después de 24 meses.

TABLA 1

Componente		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1)	ETOFENPROX (98%)	15 3	15 3	15 3	15 3	10 2	15 3	20 4	15 3	15 3
2)	EXXATATE 700	-	-	-	-	-	15	20	-	-
	BUTYLAL	15	15	15	15	10	-	-	-	-
	DBE	-	-	-	-	-	-	-	15	15
	ISOOCTANOL	7 3	7 3	6 1	-	-	7 3	5 9	-	6 1
3)	MONOPROPILEN GLICOL	15	15	15	15	15	15	13	15	15
4)	EMULSON AG 17 A	15	-	-	20	20	15	10	17	12 5
	ETOCAS 29	2 2	2 2	1 9	-	-	2 2	1 8	-	1 9
	SOPROPHOR BSU	5 4	5 4	4 5	7	7	5 4	4 3	5 5	4 5
5)	DDBS-CA	24 8	24,8	29 7	27 7	37 8	24 8	24 6	32 2	29 7
6)	AGUA									

TABLA 2

Ejemplo No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
APARIENCIA MICROEMULSIÓN	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida	Límpida
TÍTULO (%)	14 8	15 2	15 1	15 0	9 9	15 1	20 2	14 9	15
PH (1% EN AGUA)	5 7	8 2	8 1	6 2	6 3	5 9	6 1	5 6	5 9
APARIENCIA DESPUÉS DE DILUCIÓN A 5% EN AGUA	límpida	lechosa	lechosa	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida
APARIENCIA DESPUÉS DE DILUCIÓN A 5% EN AGUA LUEGO DE 2 HORAS A 30°C	límpida	nps	nps	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida	límpida

nps – sin separación de fase

EJEMPLOS 10-11 (Comparativos)

Se repitió el Ejemplo 8, salvo que en lugar del solvente DBE, se usaron respectivamente, solventes biodiesel (mezcla de ésteres principalmente de ácidos grasos oléicos y linoléicos) con parámetro Hildebrand igual a 14, y N-metil pirrolidona con el parámetro de solubilidad Hildebrand igual a 23.

No se obtuvo ninguna microemulsión y se observó la formación de mezclas con rápida tendencia a separación de fase.

PRUEBAS DE APLICACIÓN

Pruebas de campo

EJEMPLO 12

El Ejemplo se refiere a una prueba de campo realizada usando la formulación del Ejemplo 1 diluida en agua a 0,093% por peso para evaluar la eficacia agronómica de la formulación en saltahoja verde (*Empoasca decipiens*) en la vid, en comparación con vid sin tratar.

La prueba de campo se hizo en Ormelle (TV) Italia en viñedos, variedad Pinot Grigio, de 7 años de edad, infestados con saltahoja verde, agrupada en 8 parcelas de 15 m² cada una, colocados aleatoriamente en los viñedos, evitando zonas que tuvieran bordes o características irrepetibles.

El tratamiento se hizo en cuatro parcelas con una dosis de 140 g/ha de ingrediente activo Etofenprox correspondiente a la tasa de aplicación de etiqueta de formulaciones comerciales de Etofenprox.

Se evaluó la eficacia agronómica contando el número de insectos vivos en 50 hojas, luego de 15 días de tratamiento y comparándolo con el número de insectos en parcelas no tratadas.

La eficacia se expresa como porcentaje de reducción del número de insectos con respecto al número de insectos de las parcelas no tratadas.

	No. de insectos después de 15 días del tratamiento	% eficacia 15 días después del tratamiento	Fototoxicidad
Composición 1	0	100	0
Sin tratamiento	16	0	0

El producto objeto de la presente invención resulta no fitotóxico y perfectamente efectivo.

EJEMPLO 13

El siguiente Ejemplo se refiere a una prueba de campo realizada usando la formulación del Ejemplo 1 diluida en agua a 0,112% por peso para evaluar la actividad inicial de la formulación contra *aphis gossipi* en melón, en comparación con melones tratados con la formulación comercial Trebon® que contenía el mismo insecticida Etofenprox y solventes, siendo igual la tasa de aplicación del insecticida.

La prueba de campo se hizo en Erbè (VR) Italia en plantas de melón baggio infestadas con *aphis gossipi*, agrupadas en 12 parcelas cada una de 15 m2, colocada aleatoriamente en el campo, evitando zonas de borde o con características irrepetibles.

Se trataron cuatro parcelas con la formulación diluida del Ejemplo 1 y otras cuatro parcelas se trataron con la formulación comercial Trebon® usando una dosis de 168 g/ha del ingrediente activo Etofenprox.

En la siguiente Tabla se muestra el número de insectos vivos por hojas de plantas de las parcelas tratadas con la formulación de la invención con respecto a las plantas tratadas con Trebon o no tratadas y la respectiva eficacia agronómica expresada como porcentaje de reducción del número de insectos con respecto al número de insectos de las parcelas de control no tratadas.

	No. de insectos luego de 4 días de tratamiento	% eficacia luego de 4 días de tratamiento	No. de insectos luego de 9 días de tratamiento	% eficacia luego de 9 días de tratamiento	No. de insectos luego de 16 días de tratamiento	% eficacia luego de 16 días de tratamiento
Composición 1	3,77	31	1,53	80	42,10	28
Trebon	4,52	17	1,98	74	31,35	46
Control sin tratar	5,42	-	7,58	-	58,26	-

El producto objeto de la presente invención muestra una actividad insecticida más alta en comparación con la formulación comercial hasta 9 días después del tratamiento.

EJEMPLO 14

El siguiente Ejemplo se refiere a una prueba de campo que se hizo usando la formulación del Ejemplo 1 diluida en agua a 0,056% por peso para evaluar la actividad inicial de la formulación en el cucarrón de papa en papa (*leptinotera decunlinata*), variedad *primura*, en comparación con papas tratadas con la formulación comercial Trebon que contenía el mismo insecticida Etofenprox y solventes, siendo igual la tasa de aplicación del insecticida.

La prueba de campo se hizo en Salerazo sul Lámpro (LO) Italia en plantas de papa *primura* infestadas con cuartón de papa, agrupadas en 12 parcelas cada una de 10 m2, dispuestas aleatoriamente en el campo, evitando zonas de borde o con características irrepetibles.

Se trataron cuatro parcelas con la formulación diluida del Ejemplo 1 y otras cuatro con la formulación comercial Trebon®, usando una dosis de 84 g/ha del ingrediente activo Etofenprox. Este tratamiento se repitió luego de 9 días.

La Tabla muestra el número promedio de larvas vivas de primera edad por parcela de las parcelas tratadas con la formulación de la invención en comparación con las parcelas tratadas con Trebon o no tratadas, y la respectiva eficacia agronómica expresada en porcentaje de reducción del número de larvas vivas de primera edad en comparación con el número promedio de las larvas de primera edad de las parcelas no tratadas.

	No. de larvas luego del 1er tratamiento	% eficacia luego del 1er tratamiento	No. de larvas luego de 5 días del 1er tratamiento	% eficacia luego de 5 días del 1er tratamiento	No. de larvas luego de 3 días del 2do tratamiento	% eficacia luego de 3 días del 2do tratamiento
Composición 1	0,62	95	16,70	52	2,79	84
Trebon	3,55	72	13,08	62	4,34	75
Control sin tratar	12,58	-	34,58	-	17,14	-

El producto objeto de la invención muestra una actividad insecticida inicial más alta en comparación con la formulación comercial debido a que resulta de los valores reportados en la columna 2 y en la columna 6.

EJEMPLO 15

El siguiente Ejemplo se refiere a una prueba de campo que se hizo usando la formulación del Ejemplo 1, diluida en agua a 0,1% por peso para evaluar su eficacia insecticida contra *Cydia funebrana* (primera generación larval) en ciruela, en comparación con ciruelas tratadas con el producto comercial Trebon, siendo igual la tasa de aplicación del insecticida.

La prueba de campo se hizo en Riolo Terme (RA) – Italia, en ciruelas agrupadas en 12 parcelas de un área de 84,4 m², con 4 plantas por parcela. Se trataron cuatro parcelas con la formulación diluida del Ejemplo 1 y otras cuatro con la formulación comercial Trebon®, usando una dosis de 140 g/ha de Etofenprox.

El vuelo de *Cydia funebrana* adultos en el sitio del experimento se monitoreó usando trampas de feromonas, mientras que en los frutos se revisaron los huevos y su eclosionamiento de una forma directa y periódica.

Los tratamientos de las plantas comenzaron luego de haber encontrado los huevos y el registro se hizo antes de comenzar la segunda generación.

Se recogieron 100 frutos al azar y se registró el número de huecos.

La siguiente Tabla muestra los valores de porcentajes de los frutos dañados en lo referente a:

- la composición 1
- producto comercial (Trebon®)
- control sin tratar

	% frutos dañados	(%) eficacia
Composición 1	1,25	80,29
Producto comercial	2,63	57,24
Control sin tratar	6,50	-

La composición 1 muestra efectos mejores y estadísticamente significativos en comparación con el control sin tratar y un resultado levemente mejor en comparación con el producto comercial correspondiente.

REIVINDICACIONES

1. Microemulsiones concentradas que comprenden:

- 1) De 10 a 25 partes por peso, preferiblemente entre 12 y 20 partes por peso de un pesticida estable en agua, con una solubilidad en agua a 20°C, inferior a 1% por peso, con un punto de fusión entre 10°C y 60°C;
- 2) De 8 a 25 partes por peso de uno o más solventes que contienen átomos de oxígeno, con un punto de inflamación de >60°C, solubilidad en agua a 20°C más baja que 5% por peso, parámetro de solubilidad de Hildebrand entre 16 y 21 MPa^{1/2};
- 3) De 10 a 20 partes por peso, preferiblemente 12 a 18 partes por peso de un poliol soluble en agua a 20°C;
- 4) De 10 a 25 partes por peso, preferiblemente 12 a 20 partes por peso de uno o más surfactantes iónicos con un valor HLB (balance hidrofílico/lipofílico) entre 9 y 15; preferiblemente entre 10 y 13;
- 5) De 2 a 10 partes por peso, preferiblemente, 4 a 8 de uno o más surfactantes aniónicos;
- 6) De 20 a 40 partes por peso, preferiblemente 25 a 35 partes de agua;

en donde:

- la suma de las cantidades de los compuestos 1), 2), 3), 4), 5), 6) es 100 partes por peso;
- la relación por peso entre la cantidad del solvente 2) y el ingrediente activo 1) varía entre 0,8:1 – 1,5:1;
- la relación por peso entre la suma de las cantidades de los surfactantes 4) y 5) y la cantidad del pesticida 1) varía entre 0,5:1 – 3:1, preferiblemente 1:1 – 2:1;
- la relación por peso entre 4) y 5) varía entre 1:1 y 4:1.

2. Microemulsiones según la reivindicación 1, en donde el producto de protección de planta 1) es seleccionado entre herbicidas, fungicidas e insecticidas.

3. Microemulsiones según la reivindicación 2, en donde los herbicidas son seleccionados de:

- herbicidas de la clase de cloroacetamidas o cloroacetanilidas,

- herbicidas de la clase de dinitro anilina,
- herbicidas de la clase de isoxazolidinona,
- herbicidas de la clase de hidroxibenzonitrilo,
- herbicidas de la clase de ácido ariloxialcanóico,

los fungicidas son seleccionados de:

- clase de triazol,

los insecticidas son seleccionados de:

- clase no éster piretroide
- clase fosfo-orgánica

4. Microemulsiones según la reivindicación 3, en donde los herbicidas de las clases cloroacetamida o cloroacetanilide son seleccionados entre Alachlor, Prospisochlor, Acetochlor; los herbicidas de la clase dinitro anilina son seleccionados entre Pendimethalin, Trifluralin; los herbicidas de la clase de isoxazolidinona son seleccionados de Clomazone; los herbicidas de la clase hidroxibenzonitrilo son seleccionados de octanoato de Bromoxinil; los herbicidas de la clase de los ácidos ariloxialcanóicos son seleccionados de MCPA-tioetil; los fungicidas de la clase triazol son seleccionados de Tetraconazole, Penconazole; el insecticida de la clase no éster piretroide es Etofenprox; los insecticidas de la clase fosfo-orgánica son seleccionados de Chlorpyrifos, Methidathion.
5. Microemulsiones según las reivindicaciones 3-4, en donde el producto de protección de planta 1) es seleccionado entre N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina, α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina y 2-(4-etoxifenil)-2-metilpropil 3-fenóxibencil éter (Etofenprox)
6. Microemulsiones según las reivindicaciones 1-5, en donde el solvente 2) son seleccionados entre acetales, alquil ésteres de ácidos carboxílicos con el alquilo comprendido entre C₄-C₁₀; alquil ésteres de ácidos bicarboxílicos, o mezclas de lo mismo, alcoholes.
7. Microemulsiones según la reivindicación 6, en donde el solvente 2) es seleccionado de heptil acetato, dibutoxi metano y los dimetil ésteres de ácido glutámico, ácido succínico y ácido adípico.
8. Microemulsiones según las reivindicaciones 1-7, en donde el poliol 3) es seleccionado de etilen glicol, propilen glicol, glicerol, preferiblemente, propilen glicol.

- 19
9. Microemulsiones según las reivindicaciones 1-8, en donde los surfactantes 4) son seleccionados del grupo formado por alcoholes grasos polietoxilados, aceite de castor polietoxilado, distirilfenoles polietoxilados, tristiril fenoles polietoxilados, sorbitan esteres polietoxilados; alquil poliglicósidos, alcoholes alifáticos polietoxilados-polipropoxilados.
 10. Microemulsiones según la reivindicación 9, en donde los surfactantes 4) son seleccionados de aceite de castor polietoxilado con un número de etoxilación entre 15 y 40, preferiblemente, entre 25 y 35; distirilfenoles polietoxilados con un número de etoxilación entre 12 y 25, preferiblemente, entre 15 y 20; tristirilfenoles polietoxilados, con un número de etoxilación entre 15 y 40, preferiblemente, entre 16 y 25, o mezclas de lo mismo.
 11. Microemulsiones según las reivindicaciones 1-10, en donde los surfactantes aniónicos 5) son seleccionados de alquil benceno sulfonatos, alquil sulfatos, tristiril fenoles polietoxilados fosforilados, tristiril fenoles sulfatados polietoxilados, preferiblemente sulfonato de dodecil bencen calcio.
 12. Microemulsiones según las reivindicaciones 1-11, que comprenden uno o más aditivos seleccionados entre agentes antioxidantes, estabilizadores UV, correctores pH, agentes anti-moho.
 13. Un proceso para preparar microemulsiones según las reivindicaciones 1-12, que comprende la disolución del pesticida 1), opcionalmente calentado a una temperatura entre 40°C – 50°C para licuarlo en el solvente 2) bajo agitación mediana, adición bajo agitación de los surfactantes 4), 5) y del poliol 3) y finalmente agua manteniendo completa agitación hasta obtener una dispersión macroscópicamente límpida y perfectamente homogénea.
 14. Uso para el control de plagas agrónomicamente notables de las microemulsiones de las reivindicaciones 1-12, que comprende la dilución de dichas microemulsiones en agua, en cantidades entre 0,05-2,5% por peso, y asperjando directamente dicha mezcla en los cultivos.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To:

SAMA, Daniele
Sama Patents
Via G.B. Morgagot, 2
I-20129 Milano
ITALIE

SAMA PATENTS

- 9 GIU. 2005

RECEIVED

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

07.06.2005

Applicant's or agent's file reference
SF 2753261/PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2004/001908

International filing date (day/month/year)
26.02.2004

Priority date (day/month/year)
06.03.2003

Applicant
SIPCAM S.P.A. et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed invention is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority:



European Patent Office
D-80298 Munich

Authorized Officer

Pfitzner, G

Tel. +49 89 3900 3000



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference SF 2753/261/PCT	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEAA16
International application No. PCT/EP2004/001908	International filing date (day/month/year) 26.02.2004	Priority date (day/month/year) 06.03.2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A01N25/04		
Applicant SIPCAM S.P.A. et al.		
1. ^{IPER} This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of 1 sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.18 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in Item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (Indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 24.09.2004	Date of completion of this report 07.06.2005	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80288 Munich Tel. +49 89 2369 - 0 Fax: 523656 epmu d	Authorized Officer Klaever, J 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/001906

Box No. 1 Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the International application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ International search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the International application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the International application, this report is based on *(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)*:

Description, Pages

1-14 as originally filed
1a received on 04.08.2004 with letter of 02.08.2004

Claims, Numbers

1-14 as originally filed

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
 4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

23

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/001906

Box No. 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	1-14
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-14
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-14
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

1). The concentrated microemulsions as defined by present claim 1 differ from those of the prior art in the following respects:

- EP 729 000 A2 (= D2 of the International Search Report (ISR)) discloses aqueous microemulsion concentrates of systemic fungicides which comprise, apart from the surfactant system, mixtures of methyl esters of fatty acids from vegetable oils as solvent system but this citation does neither specify the Hildebrand solubility parameter of the solvent nor the solvent/active ingredient ratio. The present application defines both parameters within narrow ranges (16 - 21 Mpa^H and 0,8 : 1 to 1,5 : 1, respectively). The specific formulation example closest to the concentrate of the application (Formulation B of D2) comprises Biodiesel as solvent system, which has a Hildebrand solubility parameter of 14 Mpa^H, in a ratio of 2 with respect to the active ingredient.
- the microemulsions of JP 1 197 403 A (= D1) may contain various solvents, having an unspecified Hildebrand solubility parameter, in a broad concentration range. A watersoluble glycol is not mentioned in D1. The preferred solvent is Cellosolve (Hildebrand solubility parameter 23,5 Mpa^H) which is preferably used in a ratio of 1,5 - 4 with respect to the specific active ingredients ioxynl octanoate or trifluralin.
- the microemulsion concentrates of WO 02/45507 A2 (= D3) are not water based as the concentrates of the present application, the solvent furthermore is present in larger ratios (> 1,5 : 1) than in the present application.

The concentrated microemulsions as defined by present claims 1 - 12, the process for their preparation and their use as defined in claims 13 and 14, respectively, hence are novel (Art. 33 (2) PCT).

2). The prior art does not disclose or suggest, that stable, concentrated aqueous microemulsions of low solubility pesticides having a melting point from 10°C to 60°C could be obtained by using a solvent having a Hildebrand solubility parameter within a narrow range in a ratio of 0,8 - 1,5 with respect to the active ingredient.

It can be seen from the examples that other solvents (such as the Biodiesel as used in D2) do not result in microemulsion concentrates having the desired stability (comparative 11 and example 8).

Applicant furthermore submitted, that Biodiesel used as a solvent for Tetraconazole (as in D2) within the ratio as required by the present main claim does not result in a stable microemulsion concentrate, whereas DBE (a preferred solvent of the application) does.

45

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/001906

The importance of the Hildebrand solubility parameter -a well-known parameter as can be seen from Barton, 1975 (D6 in the ISR)- for the stability of aqueous microemulsion concentrates has not been recognized in the prior art.

The problem underlying the present application, to provide aqueous microemulsion concentrates of pesticides having a low water solubility and a particular melting point, thus has been solved by the proposed solution in a non-obvious way.

The subject-matter of claims 1 - 14 hence also is considered to be based on an inventive step (Art. 33 (3) PCT).

26

Jap. Published Appl. No. JP 1197403 discloses an agricultural aqueous stable microemulsion containing:

- 1 parts by weight of ioxynil or trifluralin;
- 0.7-4 parts b.w. of a non ionic surfactant (a) with anionic surfactant (b) at ratios a/b of 4:1-4:6;
- 0.5-6 parts b.w. of cellosolve or diethyleneglycol alkyl ether,

preferably containing cellosolve in a ratio of 1.5-3 with respect to the active ingredient.

EP 729 700 discloses a microemulsion containing a fungicide and an adjuvant system formed by water, a mixture of methyl esters of fatty acids obtained from vegetable oils such as biodiesel, an anionic surfactant and a mixture of non-ionic surfactants, wherein the ratio between the methyl esters (solvent) of the adjuvant system and the fungicide is 2.

WO 02/45507 discloses a microemulsifiable concentrates not containing water comprising:

- (a) at least one hydrophobic agrochemical
- (b) a solvent system comprising:
 - (i) an alkyl alkanoate such as Exxate®)
 - (ii) polyhydric alcohol, a polyhydric alcohol condensate or mixture thereof
- (c) at least one surfactant.

which form spontaneously stable oil-in water microemulsions when diluted with water, as a ready-to-use spray mixture, at concentrations of active ingredient suitable to treat living plants, generally of about 0.001 to about 1% by weight.

SUPERINDUSTRIA Y LIMPIO

Folios: 28

Fecha (UTC): 2025-09-05 15:00:04

From: 011 PCI-PHANT 379 HSE NCT 411 PRESENTAC

Secundaria: 2820 DIVISION DE MARCOS CHEROJONES

Firma Responsable:**Fecha:**

28
JA

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTILLO GIBSONE LUIS FELIPE

REFERENCIA	Radicación No.	5 88768
	Solicitud internacional	EP2004/001906
	Fecha inicio fase nacional	06/10/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	8484

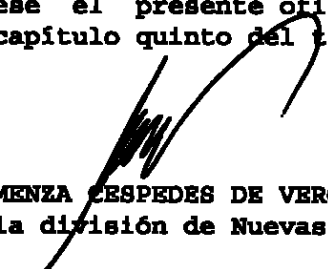
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se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

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

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

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


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha
adpall 16 SET. 2005