

02



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-10722

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

6-(1,1-DIFLUOROALQUIL)-4-AMINOPICOLINATOS Y SU USO

COMO HERBICIDAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

DOW AGROSCIENCES LLC

DOMICILIO

INDIANAPOLIS, U.S.A.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 06010722 00000000

Folios: 89 n

Fecha (VUB): 2005-02-03 17:37:10

Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NNCI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

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

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2

S LICITANTE
(71)

 Nombre: **DOW AGROSCIENCES LLC**
sociedad constituida y existente bajo las leyes
del estado de Delaware, Estados Unidos de
América

 Dirección: 9330 Zionsville Road,
Indianápolis, 46268
Indiana,
Estados Unidos de América

 Domicilio: Indianápolis, Indiana,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

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

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

 Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 38 11
Fax: 211 88 50
E-mail: clientes@camvp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

 1. **Terry William BALKO**
1410 Bowman Drive,
Greenfield, 46140
Indiana,
Estados Unidos de América

 2. **Estephen Craig FIELDS**
8820 Westfield Boulevard,
Indianápolis, 46240
Indiana,
Estados Unidos de América

 3. **Nicholas Martin IRVINE**
327 West Columbine Lane,
Westfield, 46074
Indiana,
Estados Unidos de América

 4. **Christian Thomas LOWE**
17034 Troy Lane,
Westfield, 46074
Indiana,
Estados Unidos de América

 5. **Paul Richard SCHMITZER**
7960 North Whittier Place
Indianápolis, 46250
Indiana,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/US2004/025116

 Fecha: 4 de agosto de 2004

 Publicación Internacional No. WO 2005/016887 A1

 Fecha: 24 de febrero de 2005

6

TÍTULO (54)
6-(1,1-DIFLUOROALQUIL)-4-AMINOPICOLINATOS Y SU USO
COMO HERBICIDAS

7

Clasificación Internacional (51) C07D 213/79

A O I N 43/40

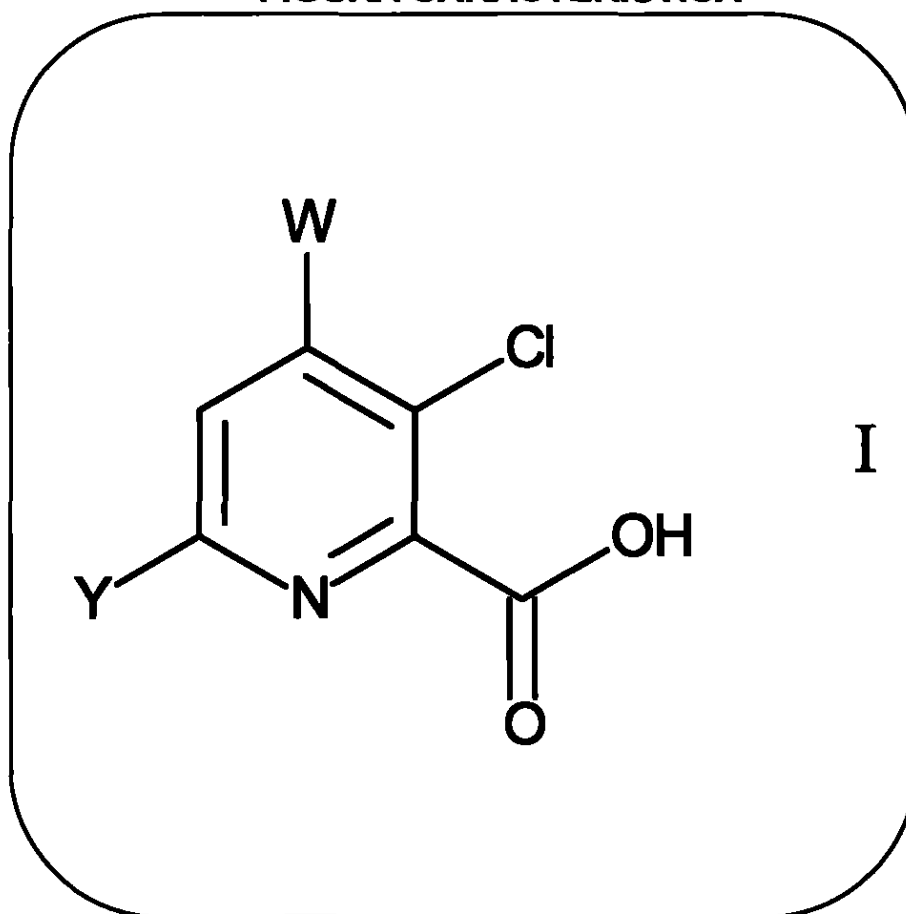
8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>04/08/2003</u>	<u>60/493,555</u>

9	Comprobante de pago No.: <u>06 – 7.509</u>	Fecha: <u>30 de enero de 2006</u>
----------	---	--

10	Anexos:
☒	Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.oo.
☐	Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
☒	Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
☒	Poderes, si fuere el caso.
☒	Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
☐	Declaraciones.
☒	Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
☒	Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
☐	Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
☐	Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
☐	De ser el caso, copia del contrato de acceso.
☐	De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
☐	De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
☐	Arte final 12x12
☐	De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
☒	Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

ZCA

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/016887 A1**

Descripción:

Páginas 26 en el idioma original

Páginas 29 en español

Reivindicaciones: Número (s) 6

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ **Forma PCT/ISA/237. Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional.**

4. ☒ **Respuesta a la Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional.**

5. ☒ **Extracto de publicación.**

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, C. COLOMBIA

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.

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

REPRESENTATION, RATIFICATION AND
POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned /Yo (nosotros), abajo firmado (a)
Dow AgroSciences LLC
of/domiciliado (a) en 9330 Zionsville Road,
Indianapolis, Indiana 46268, United
States of America,

por el presente ratificamos la
presentada por
como agente oficioso ante
en

hereby ratify the
filed without a Power of Attorney by
before
in

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° 72-35, 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 (nuestras) 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, cesando en ese
momento el ejercicio de la representación por el primero,
segundo o tercer suplente en su caso.

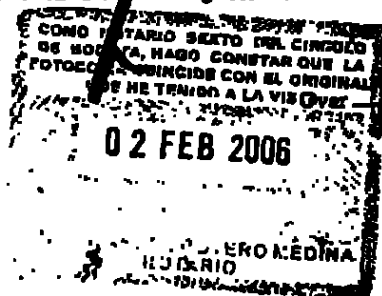
Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba
nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra)
propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo
efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me
(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas,
ejercen o no 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, oposiciones u
observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad,

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° 72-35, 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 or a Colombian Consul abroad; and in
case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. 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 ceases, 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 exercise of the representation by the
first, second or third alternates 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 —>

CAVELIER ABOGADOS
WTFODERE-21 (MINUTA N° 12.1.12.9.r USA)



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.

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 _____

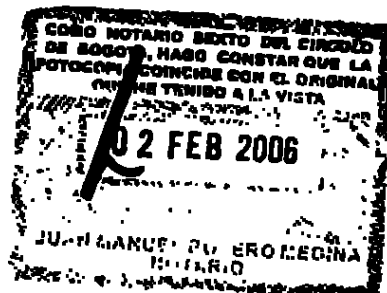
February 6, 1998

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

500 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 823-1186 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. autentica 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)

CARLOS ALFONSO REYES
Cónsul General

UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA

NOTARIO SEXTO BO. CIRCULO
DE NOTARIA, NASO CONSTA QUE LA
COPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
02 FEB 1998
JUAN MANUEL BUERO MEDINA
NOTARIO

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 offi-

cial, full faith and credit ought to be given in all Courts of Justice and elsewhere. In testimony whereof, I have here unto 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

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

11 MAR 11 A 11:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

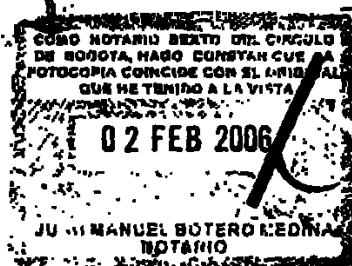
Donado R. de Martines
Traductora e Interpretada Oficial
Resolución 633 Minjusticia 1999

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Unos
2212204
Negot

FINANCIA PARECE EN EL
MINISTERIO DE SEMPERNA
FUNCIONES INDICADAS

[Handwritten signature]



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

Estado 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(n) I know personally and who(n) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company Limited
named Dow AgroSciences LLC 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 October 23, 1997

2. That the above documents duly prove:
2.1. That Dow AgroSciences LLC
Limited Liability
is a Corporation/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 Limited Liability
Corporation/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
Corporation/Company 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 03/03/00

* Documents must be identified with date and origin.

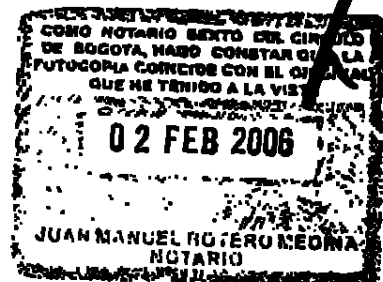
CERTIFICACION NOTARIAL Y AUTENTICACION CONSULAR

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-Attorney is included in the activities of the company.
 - 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Attorney 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 Attorney 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.



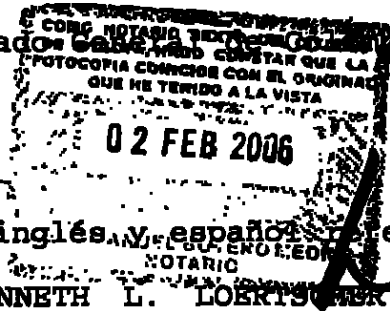
b

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 de Estados Unidos en Chicago.)



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH L. 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
les 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, en el Condado de Hendricks,
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.

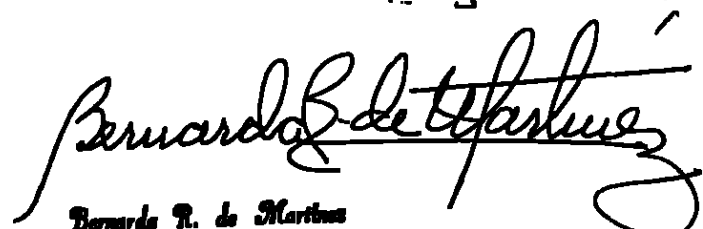
(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

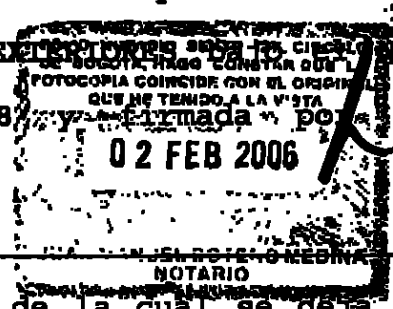
(al dorso), Legalización de la firma que antecede expedida el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el número 221220, de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

Es traducción fiel y completa de la cual se dejó 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


Bernardita R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Reconocida en Minjusticia 1999



RECEIVED
MAR 22 1998
CHICAGO
ILLINOIS
CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
221220
02 FEB 2006
NOTARIO
RECEIVED
MAR 22 1998
CHICAGO
ILLINOIS
CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
221220

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: CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA D.C.]

NO DEJARE
RESPONSABLE DEL TEXTO

98 MAR 18 AM 11 56

JEFE DE REALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE HE VISTO A LA VISTA

02 FEB 2016

JUAN MANUEL GUTIERO MEDINA
NOTARIO

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

022686

CUYA FIRMA APARECE EN
DOCUMENTO DESEMPEÑE
LAS FUNCIONES INDICADAS

CAVELIER

AB GADOS

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

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 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 articulo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

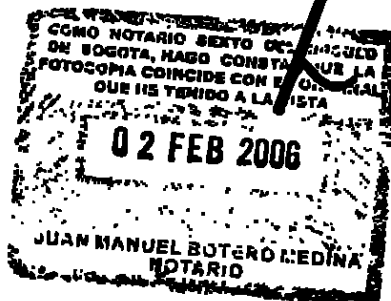
Acepto:



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

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ

RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

Bogotá, D. C. 25 FEB 1998

Yo, PAULO MENDEZ BARAJAS S.

NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO DE BOGOTÁ.

Comparecieron:

[Firma] [Firma]

[Firma] [Firma]

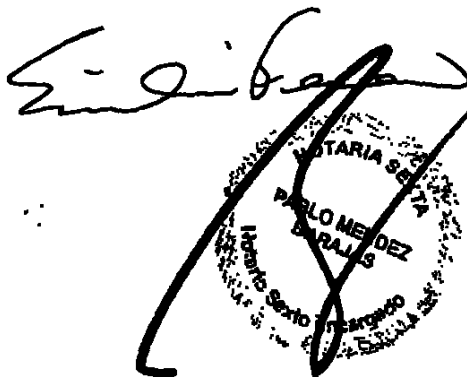
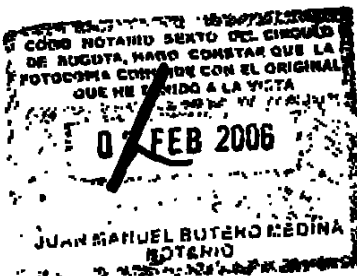
que son los señores (a) C. C. 418019

2877924

8771829

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

[Firma]



SECRETARY OF STATE
STATE OF INDIANA



Todd Rokita
Secretary of State

APOSTILLE
(Convention de la Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by *Barbara L. Saberson*
3. acting in the capacity of notary public in & *Hamilton County*
for
4. and bears the seal/stamp of notary public in & for the State of Indiana

Certified

5. at Indianapolis, Indiana
6. this *Twenty-first* day of *December, 2005*
7. by Secretary of State of Indiana
8. No. A2005 - 32833
9. Seal/Stamp:

10. Signature:



A handwritten signature of Todd Rokita in black ink.

Todd Rokita
Indiana Secretary of State

*Effective May 1, 2003 all apostilles from the Indiana Secretary of State will have an electronically printed seal.
The Statehouse, Indianapolis, Indiana 46204, (317) 232-6531, Fax (317) 233-3283

TRUE COPY

Melanie S. Bradley
Melanie S. Bradley
 Office Professional
 DOW AGROSCIENCES LLC

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of HAMILTON)

On this 16th day of December, 2005, personally appeared

Melanie S. Bradley

known or identified to me to be the individual who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

Saunders

SEAL

Notary Public
BARBARA L. SABERSON
NOTARY PUBLIC, HAMILTON COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of MARION)

On this 1st day of August, 2003, personally appeared

TERRY WILLIAM BALKO

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Michele D. Lyons Notary Public
State of Indiana Hamilton County
My Commission Expires July 5, 2007

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of MARION)

On this 15th day of August, 2003, personally appeared

STEPHEN CRAIG FIELDS

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Michele D. Lyons
Michele D. Lyons Notary Public
State of Indiana Hamilton County
My Commission Expires July 5, 2007

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of MARION)

On this 1st day of August, 2003, personally appeared

NICHOLAS MARTIN IRVINE

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL


Michele D. Lyons Notary Public
State of Indiana Hamilton County
My Commission Expires July 5, 2007

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of MARION)

On this 4th day of August, 2023, personally appeared

CHRISTIAN THOMAS LOWE

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Michele D. Lyons
Michele D. Lyons Notary Public
State of Indiana Hamilton County
My Commission Expires July 5, 2007

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of MARION)

On this 15th day of August, 2013, personally appeared

PAUL RICHARD SCHMITZER

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Michele D. Lyons
Michele D. Lyons Notary Public
State of Indiana Hamilton County
My Commission Expires July 5, 2007

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of MARION)

On this _____ day of _____, 20____, personally appeared
before me,

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL**Notary Public**

20

TRADUCCIÓN OFICIAL 035/2006 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN IDIOMA
INGLES REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL
APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL
MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA.

COLOMBIA

CASO 63,173 A

Msb

COPIA VERÍDICA

A quien corresponda:

Por la presente certifico que los documentos adjuntos
corresponden a copias verídicas de los documentos originales que
he comparado, en Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de
América hoy 16 de diciembre de 2005.

Firmado: MELANIE S. BRADLEY

PROFESIONAL DE OFICINA

DOW AGROSCIENCES LLC

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

ESTADO DE INDIANA

CONDADO/PARROQUIA DE HAMILTON

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Hoy 16 de diciembre de 2005, compareció personalmente ante mi,
MELANIE S. BRADLEY, conocido o identificado ante mi como la
persona que firmó el documento precedente y reconoció el mismo
como acto de su propia voluntad para los objetivos allí
expuestos.

FIRMA ILEGIBLE

NOTARIO PÚBLICO

BARBARA L. SABERSON

NOTARIO PÚBLICO, CONDADO HAMILTON, INDIANA

MI CARGO VENCE EL 2 DE NOVIEMBRE DE 2012

DECLARACIÓN DE INVENTOR Y CESIÓN INDIVIDUAL

(CON DERECHOS DE PRIORIDAD)

Yo, nosotros, sinceramente creemos que somos los inventores originales, primeros y conjuntos del invento de la referencia y para el cual se busca una patente sobre el invento llamado:

6(1-1-Difluoroalquil)-4-aminopicolinatos y su uso como herbicidas, invento realizado por nosotros en el curso de nuestro empleo con nuestros respectivos patrones, tal como se informa bajo nuestros nombres. Reconocemos que consideramos el invento y todas las patentes y otros derechos obtenibles o ejercitables con respecto al mismo en fideicomiso para nuestros respectivos patrones. En nuestra calidad de fideicomisarios, y a cambio de una compensación adecuada y valiosa y de la remuneración recibida por nuestro trabajo, vendemos, cedemos y transferimos a:

Dow AgroSciences LLC

9330 Zionsville Road

Indianapolis, Indiana 46268

Estados Unidos de América

Una empresa de responsabilidad limitada constituida y existente bajo las leyes del estado de DELAWARE, Estados Unidos de América (que a continuación llamaremos el CESIONARIO)

Todo nuestro derecho, título e interés en todo el mundo, sobre el invento y todos los derechos y poderes para presentar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales en caso de ser permitidas por ley, de patentes a su propio nombre, o en el nombre de su designatario o nominatario) así como todos los derechos y poderes para presentar cualquier solicitud correspondiente o equivalente en cualquier país, incluyendo todos los derechos a reclamar prioridad bajo cualesquiera ley nacional de los Estados Unidos, convención internacional y tratados a

nombre del cesionario y por la presente autorizo al cesionario o sus designatarios a insertar aquí:

Solicitud: (dato en blanco). Fecha de presentación: (dato en blanco) en los Estados Unidos de América, de la solicitud, sobre la cual se basará la reclamación de prioridad y sobre cualquier patente que se expida para el invento en cualquier país. Por la presente acordamos asesorar al cesionario en la tramitación de la solicitud y en cualquier interferencia, conflicto, oposición o litigio que pueda surgir con respecto al invento o la patente o patentes sobre el mismo, y para firmar en cualquier país cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondiente o equivalente a la solicitud arriba identificada que el cesionario pueda solicitar. Además por la presente autorizamos al cesionario o a su designatario o nominatario a insertar aquí cualquier número equivalente correspondiente

Solicitud No. _____ Fecha de
radicación _____, en el país de
_____, con respecto a la solicitud
prioritaria arriba mencionada en cualquier país donde la
propiedad patentaria de ese país deba ser identificada y
registrada para registro de esta cesión. Autorizamos al
cesionario o su designatario a traducir esta cesión a todos los
idiomas que considere necesarios; igualmente solicitamos que
dicha patente sea expedida a nombre del cesionario; y expresamos
nuestro consentimiento sobre el registro de esta cesión o de una
copia notarial verídica del mismo, que indique nuestro convenio
de que no solo tenemos pleno poder para hacer esto, sino que
dichos derechos cedidos no están afectados por ninguna licencia,
otorgamiento u otro derecho otorgado hasta ahora.

Firmado y declarado por nosotros:

En Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América hoy 1
de agosto de 2003.

23
Firma ilegible

Nombre completo: TERRY WILLIAM BALKO

Dirección residencial: 1410 Bowman Drive
Greenfield, Indiana 46140

País: Estados Unidos de América

Ciudadanía: Estados Unidos de América

Dirección postal: misma residencial

Empleado de Dow AgroSciences LLC

País: Estados Unidos de America

En Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América, hoy 1
de agosto de 2003.

Firma ilegible

Nombre completo: Stephen Craig Fields

Dirección residencial: 8820 Westfield Boulevard
Indianapolis, Indiana 46240

País: Estados Unidos de América

Ciudadanía: Estados Unidos de América

Dirección postal: misma residencial

Empleado por Dow AgroSciences LLC

País: Estados Unidos de América

En Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América hoy 1
de agosto de 2003

Nombre completo: Nicholas Martin Irvine

Dirección residencial: 327 West Columbine Lane
Westfield, Indiana 46074

País: Estados Unidos de América

Ciudadanía: Gran Bretaña

Dirección postal: misma residencial

Empleado por: Dow AgroSciences LLC

País: Estados Unidos de América

En Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América, hoy 4 de agosto de 2003.

Firma ilegible

Nombre completo: Christian Thomas Lowe

Dirección residencial: 17034 Troy Lane

Westfield, Indiana 46074

País: Estados Unidos de América

Ciudadanía: Estados Unidos de América

Dirección postal: misma residencial

Empleado por Dow AgroSciences LLC

DE Estados Unidos de América

Nombres, direcciones y firmas adicionales, a adjuntar a la Forma 110, titulada CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DE INVENTORES

En Indianápolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América, 1 de agosto de 2003.

Firma: ilegible

Nombre completo: Paul Richard Schmitzer

Dirección residencial: 7960 North Wittier Place

Indianapolis, Indiana 46250

País: Estados Unidos de América

Ciudadanía: Estados Unidos de América

Dirección postal: misma residencial

Empleado por Dow AgroSciences LLC

País: Estados Unidos de América

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUAL)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, ESTADO DE INDIANA, CONDADO/PARROQUIA DE MARION

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Hoy 1 de agosto de 2003, compareció personalmente ante mí, TERRY WILLIAM BALKO, conocido o identificado ante mi como la persona

25
25
descrita y quien firmó el documento precedente y reconoció que el mismo es un acto libre para los usos y objetivos allí expresados.

FIRMADO: MICHELE D. LYONS, notario público. Condado de Hamilton, estado de Indiana. Mi cargo vence el 5 de julio de 2007

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUAL)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, ESTADO DE INDIANA, CONDADO/PARROQUIA DE MARION

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Hoy 1 de agosto de 2003, compareció personalmente ante mí, STEPHEN CRAIG FIELDS conocido o identificado ante mi como la persona descrita y quien firmó el documento precedente y reconoció que el mismo es un acto libre para los usos y objetivos allí expresados.

FIRMADO: MICHELE D. LYONS, notario público. Condado de Hamilton, estado de Indiana. Mi cargo vence el 5 de julio de 2007

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUAL)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, ESTADO DE INDIANA, CONDADO/PARROQUIA DE MARION

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Hoy 1 de agosto de 2003, compareció personalmente ante mí, NICHOLAS MARIN IRVINE, conocido o identificado ante mi como la persona descrita y quien firmó el documento precedente y reconoció que el mismo es un acto libre para los usos y objetivos allí expresados.

FIRMADO: MICHELE D. LYONS, notario público. Condado de Hamilton, estado de Indiana. Mi cargo vence el 5 de julio de 2007

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUAL)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, ESTADO DE INDIANA, CONDADO/PARROQUIA DE MARION

DECLARACIÓN JURAMENTADA

26

Hoy 4 de agosto de 2003, compareció personalmente ante mí, CHRISTIAN THOMAS LOWE, conocido o identificado ante mi como la persona descrita y quien firmó el documento precedente y reconoció que el mismo es un acto libre para los usos y objetivos allí expresados.

FIRMADO: MICHELE D. LYONS, notario público. Condado de Hamilton, estado de Indiana. Mi cargo vence el 5 de julio de 2007

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUAL)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, ESTADO DE INDIANA, CONDADO/PARROQUIA DE MARION

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Hoy 1 de agosto de 2003, compareció personalmente ante mí, PAUL RICHARD SCHMITZER, conocido o identificado ante mi como la persona descrita y quien firmó el documento precedente y reconoció que el mismo es un acto libre para los usos y objetivos allí expresados.

FIRMADO: MICHELE D. LYONS, notario público. Condado de Hamilton, estado de Indiana. Mi cargo vence el 5 de julio de 2007

ESTADO DE INDIANA

TODD ROKITA

SECRETARIO DE ESTADO

APOSTILLA:

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

1. Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por BARBARA L. SABERSON

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE HAMILTON

4. lleva el sello de NOTARIO PÚBLICO PARA EL ESTADO DE INDIANA
CERTIFICADO

5. en INDIANAPOLIS, INDIANA

- 6. el 21 de diciembre de 2005
- 7. por el Secretario de estado de Indiana
- 8. Número A2005-32833✓

9. Sello:

El sello del estado de Indiana, 1816

10. Firma: TODD ROKITA, SECRETARIO DE ESTADO DE INDIANA.

COLO-10975-841-011-1

WPCL002G ID 7509

Bogotá, 2 de febrero de 2006.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Reguera
TRADUCTOR OFICIAL
ESPAÑOL - ESPAÑOL
Reg. 341. Febrero de 1970

RECEIVED
JAN 24 1971
FBI - INDIANAPOLIS

2 1 5 2

RECEIVED
JAN 24 1971
FBI - INDIANAPOLIS

2 1 5 2

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE
Rafael Leon
Carlos Roques
CONCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA, 03 FEB 2006



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 FEB 3 P 12:53

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

579547
Eduardo Galeano
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 February 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/016887 A1

(51) International Patent Classification: C07D 213/79, A01N 43/40 (74) Agent: MIXAN, Craig, E.; Dow AgroSciences LLC, 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2004/025116

(22) International Filing Date: 4 August 2004 (04.08.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/493,555 4 August 2003 (04.08.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): DOW AGROSCIENCES LLC [US/US]; 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268-1054 (US).

(72) Inventors: BALKO, Terry, William; 1410 Bowman Drive, Greenfield, IN 46140 (US). FIELDS, Stephen, Craig; 8820 Westfield Boulevard, Indianapolis, IN 46240 (US). IRVINE, Nicholas, Martin; 327 West Columbine Lane, Westfield, IN 46074 (US). LOWE, Christian, Thomas; 17034 Troy Lane, Westfield, IN 46074 (US). SCHMITZER, Paul, Richard; 7960 North Whittier Place, Indianapolis, IN 46250 (US).

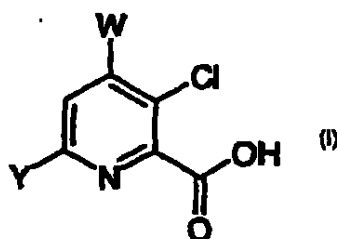
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

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

(54) Title: 6-(1,1-DIFLUOROALKYL)-4-AMINOPICOLINATES AND THEIR USE AS HERBICIDES



(57) Abstract: 4-Aminopicolinic acids of formula (I) wherein Y represents -CF₂(C₁-C₃ alkyl); and W represents -NO₂, -N₃, -NR₁R₂, -N=CR₃R₄ or -NHN=CR₃R₄ having (1,1-difluoroalkyl) substituents in the 6-position and their amine and acid derivatives are potent herbicides demonstrating a broad spectrum of weed control.

WO 2005/016887 A1

29

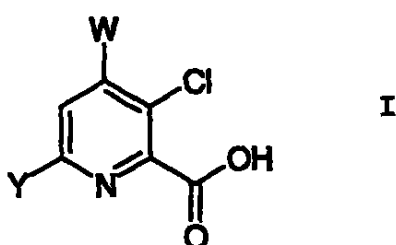
6-(1,1-DIFLUOROALKYL)-4-AMINOPICOLINATES AND THEIR USE AS HERBICIDES

This invention relates to certain novel 6-(1,1-difluoroalkyl)-4-aminopicolinates and their derivatives and to the use of these compounds as herbicides.

A number of picolinic acids and their pesticidal properties have been described in the art. For example, U.S. Patent 3,285,925 discloses 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid derivatives and their use as plant growth control agents and herbicides. U.S. Patent 3,325,272 discloses 4-amino-3,5-dichloropicolinic acid derivatives and their use for the control of plant growth. U.S. Patent 3,317,549 discloses 3,6-dichloropicolinic acid derivatives and their use as plant growth control agents. U.S. Patent 3,334,108 discloses chlorinated dithio-
picolinic acid derivatives and their use as parasiticides. U.S. Patent 3,234,229
discloses 4-amino-polychloro-2-trichloromethylpyridines and their use as herbicides. U.S. Patent 3,755,338 discloses 4-amino-3,5-dichloro-6-bromo-
picolinates as fungicides. Belgian patent 788 756 discloses 6-alkyl-4-amino-3,5-dihalopicolinic acids as herbicides. In *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 59, No. 7, July 1993, pp. 2251-2256, 4-amino-3,6-dichloropicolinic acid is identified as a product of the anaerobic degradation of 4-amino-3,5,6-trichloro-
picolinic acid, the commercially available herbicide picloram. More recently, U.S. Patent 6,297,197 B1 describes certain 4-aminopicolinates and their use as herbicides. U.S. Patent 5,783,522 discloses certain 6-phenyl picolinic acids and their use as herbicides, desiccants and defoliating agents. WO 0311853 describes
certain 6-aryl-4-aminopicolinates and their use as herbicides. WO 9821199 discloses 6-pyrazolylpyridines and their use as herbicides. U. S. Patent 5,958,837 discloses the synthesis of 6-arylpicolinic acids and their use as herbicides, desiccants and defoliating agents. U. S. Patent 6,077,650 discloses the use of 6-phenylpicolinic acids as photographic bleaching agents, and European Patent EP 0
972 765 A1 discloses the synthesis of 2-, 3- or 4-arylpyridines.

It has now been found that certain 6-(1,1-difluoroalkyl)-4-amino-picolinic acids and their derivatives are potent herbicides with a broad spectrum of weed control against woody plants, grasses and sedges as well as broadleaves and with excellent crop selectivity. The invention includes compounds of

5 Formula I:



wherein

Y represents $-\text{CF}_2(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$; and

W represents $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{N}=\text{CR}_3\text{R}_4$ or $-\text{NHN}=\text{CR}_3\text{R}_4$

10 wherein

R_1 and R_2 independently represent H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkynyl, aryl, heteroaryl, hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, amino, $\text{C}_1\text{-C}_6$ acyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ carboalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylcarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ trialkylsilyl or $\text{C}_1\text{-C}_6$ dialkyl phosphonyl or R_1 and R_2 taken together with N represent a 5- or 6-
 15 membered saturated or unsaturated ring which may contain additional O, S or N heteroatoms; and

R_3 and R_4 independently represent H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkynyl, aryl or heteroaryl or R_3 and R_4 taken together with $=\text{C}$ represent a 5- or 6-membered saturated ring; and

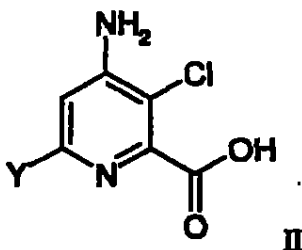
20 agriculturally acceptable derivatives of the carboxylic acid group or the 4-amino group.

30

Compounds of Formula I wherein Y represents $-\text{CF}_2\text{CH}_3$, and wherein W represents $-\text{NR}_1\text{R}_2$ and R_1 and R_2 represent H or $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, are independently preferred.

The invention includes herbicidal compositions comprising a herbicidally effective amount of a compound of Formula I and agriculturally acceptable derivatives of the carboxylic acid group or the 4-amino group in admixture with an agriculturally acceptable adjuvant or carrier. The invention also includes a method of use of the compounds and compositions of the present invention to kill or control undesirable vegetation by application of an herbicidal amount of the compound to the vegetation or to the locus of the vegetation as well as to the soil prior to emergence of the vegetation.

The herbicidal compounds of the present invention are derivatives of 4-aminopicolinic acids of Formula II:



These compounds are characterized by possessing Cl in the 3-position and by possessing $-\text{CF}_2(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$ substituents in the 6-position with $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ being preferred.

The amino group at the 4-position can be unsubstituted or substituted with one or more $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkynyl, aryl, heteroaryl, hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy or amino substituents. The amino group can be further derivatized as an amide, a carbamate, a urea, a sulfonamide, a silylamine, a phosphoramidate, an imine or a hydrazone. Such derivatives are capable of breaking down into the amine. An unsubstituted amino group or one substituted with one or two alkyl substituents is preferred.

The carboxylic acids of Formula I are believed to be the compounds that actually kill or control undesirable vegetation and are typically preferred. Analogs of these compounds in which the acid group of the picolinic acid is derivatized to form a related substituent that can be transformed within plants or the environment to a acid group, possess essentially the same herbicidal effect and are within the scope of the invention. Therefore, an "agriculturally acceptable derivative", when used to describe the carboxylic acid functionality at the 2-position, is defined as any salt, ester, acylhydrazide, imidate, thioimidate, amidine, amide, orthoester, acylcyanide, acyl halide, thioester, thionoester, dithiolester, nitrile or any other acid derivative well known in the art which (a) does not substantially affect the herbicidal activity of the active ingredient, i.e., the 6-(1,1-difluoroalkyl)-4-aminopicolinic acid, and (b) is or can be hydrolyzed, oxidized or metabolized in plants or soil to the picolinic acid of Formula I that, depending upon the pH, is in the dissociated or the undissociated form. The preferred agriculturally acceptable derivatives of the carboxylic acid are agriculturally acceptable salts, esters and amides. Likewise, an "agriculturally acceptable derivative", when used to describe the amine functionality at the 4-position, is defined as any salt, silylamine, phosphorylamine, phosphinimine, phosphoramidate, sulfonamide, sulfilimine, sulfoximine, aminal, hemiaminal, amide, thioamide, carbamate, thiocarbamate, amidine, urea, imine, nitro, nitroso, azide, or any other nitrogen containing derivative well known in the art which (a) does not substantially affect the herbicidal activity of the active ingredient, i.e., the 6-(1,1-difluoroalkyl)-4-aminopicolinic acid, and (b) is or can be hydrolyzed in plants or soil to a free amine of Formula II. N-Oxides which are also capable of breaking into the parent pyridine of Formula II are also covered by the scope of this invention.

Suitable salts include those derived from alkali or alkaline earth metals and those derived from ammonia and amines. Preferred cations include sodium, potassium, magnesium, and aminium cations of the formula:

30



21
31

wherein R₅, R₆, and R₇ each, independently represents hydrogen or C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl or C₃-C₁₂ alkynyl, each of which is optionally substituted by one or more hydroxy, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ alkylthio or phenyl groups, provided that R₅, R₆, and R₇ are sterically compatible. Additionally, any two of R₅, R₆, and R₇ together may represent an aliphatic difunctional moiety containing 1 to 12 carbon atoms and up to two oxygen or sulfur atoms. Salts of the compounds of Formula I can be prepared by treatment of compounds of Formula I with a metal hydroxide, such as sodium hydroxide, or an amine, such as ammonia, trimethylamine, diethanolamine, 2-methylthiopropylamine, bisallylamine, 2-butoxyethylamine, morpholine, cyclododecylamine, or benzylamine. Amine salts are often preferred forms of the compounds of Formula I because they are water-soluble and lend themselves to the preparation of desirable aqueous based herbicidal compositions.

Suitable esters include those derived from C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl or C₃-C₁₂ alkynyl alcohols, such as methanol, *iso*-propanol, butanol, 2-ethylhexanol, butoxyethanol, methoxypropanol, allyl alcohol, propargyl alcohol or cyclohexanol. Esters can be prepared by coupling of the picolinic acid with the alcohol using any number of suitable activating agents such as those used for peptide couplings such as dicyclohexylcarbodiimide (DCC) or carbonyl diimidazole (CDI), by reacting the corresponding acid chloride of a picolinic acid of Formula I with an appropriate alcohol or by reacting the corresponding picolinic acid of Formula I with an appropriate alcohol in the presence of an acid catalyst.

Suitable amides include those derived from ammonia or from C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl or C₃-C₁₂ alkynyl mono- or di-substituted amines, such as but not limited to dimethylamine, diethanolamine, 2-methylthiopropylamine, bisallylamine, 2-butoxyethylamine, cyclododecylamine, benzylamine or cyclic or aromatic amines with or without additional heteroatoms such as but not limited to aziridine, azetidine, pyrrolidine, pyrrole, imidazole, tetrazole or morpholine. Amides can be prepared by reacting the

corresponding picolinic acid chloride, mixed anhydride, or carboxylic ester of Formula I with ammonia or an appropriate amine.

The terms "alkyl", "alkenyl" and "alkynyl", as well as derivative terms such as "alkoxy", "acyl", "alkylthio" and "alkylsulfonyl", as used herein, include within their scope straight chain, branched chain and cyclic moieties. Unless specifically stated otherwise, each may be unsubstituted or substituted with one or more substituents selected from but not limited to halogen, hydroxy, alkoxy, alkylthio, C₁-C₆ acyl, formyl, cyano, aryloxy or aryl, provided that the substituents are sterically compatible and the rules of chemical bonding and strain energy are satisfied. The terms "alkenyl" and "alkynyl" are intended to include one or more unsaturated bonds.

The term "aryl", as well as derivative terms such as "aryloxy", refers to a phenyl, indanyl or naphthyl group with phenyl being preferred. The term "heteroaryl", as well as derivative terms such as "heteroaryloxy", refers to a 5- or 6-membered aromatic ring containing one or more heteroatoms, viz., N, O or S; these heteroaromatic rings may be fused to other aromatic systems. The following heteroaryl groups are preferred:



The aryl or heteroaryl substituents may be unsubstituted or substituted with one or more substituents selected from halogen, hydroxy, nitro, cyano, aryloxy, formyl, C₁-C₆ alkyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₁-C₆ alkoxy, halogenated C₁-C₆ alkyl, halogenated C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ acyl, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfinyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, aryl, C₁-C₆ OC(O)alkyl, C₁-C₆ NHC(O)alkyl, C(O)OH, C₁-C₆ C(O)Oalkyl, C(O)NH₂, C₁-C₆ C(O)NHalkyl, C₁-C₆ C(O)N(alkyl)₂, -OCH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -OCH₂O- or -OCH₂CH₂O- provided that the substituents are sterically compatible and the rules of chemical bonding and strain energy are satisfied. Preferred substituents include halogen, C₁-C₂ alkyl and C₁-C₂ haloalkyl.

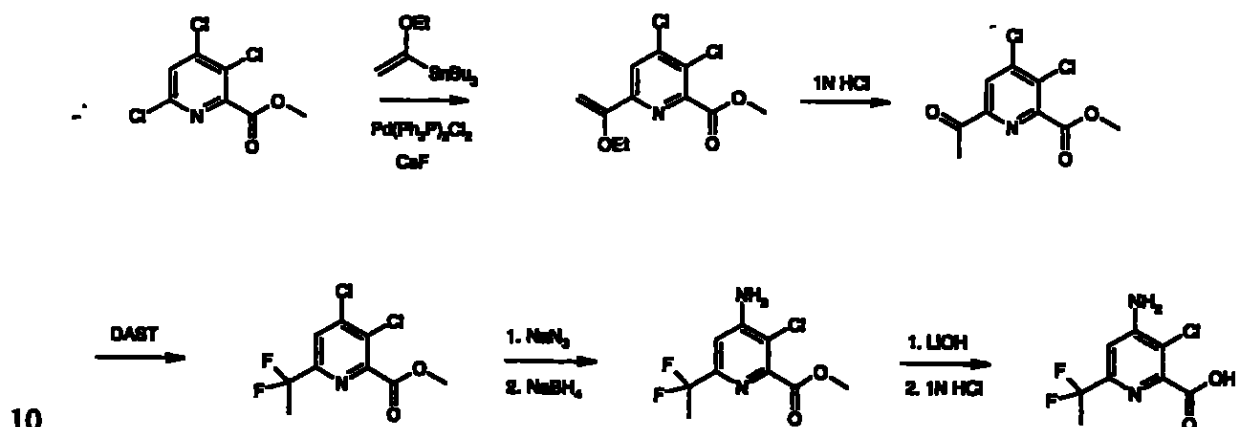
32
32

Unless specifically limited otherwise, the term "halogen" including derivative terms such as "halo" refers to fluorine, chlorine, bromine, and iodine. The terms "haloalkyl" and "haloalkoxy" refer to alkyl and alkoxy groups substituted with from 1 to the maximum possible number of halogen atoms.

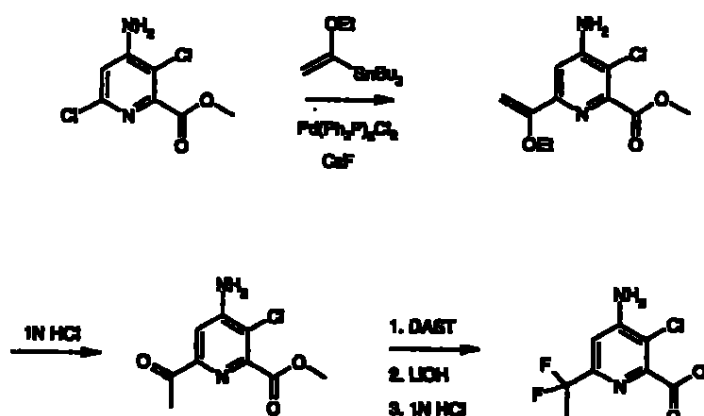
- 5 The compounds of Formula I can be made using well-known chemical procedures. The required starting materials are commercially available or readily prepared utilizing standard procedures, see U.S. Patent 6,297,197 B1.

Typical synthetic sequences by which 6-(1,1-difluoroalkyl)-pyridines of Formula I can be prepared are shown in Schemes 1 and 2:

Scheme 1



Scheme 2



Reactions of alkoxyvinylorganotin compounds are well known as exemplified by the following references:

- 5 (1) Sato, Nobuhiro et. al., *Synthesis* (2001), (10), 1551-1555.
- (2) Legros, J.-Y. et. al., *Tetrahedron* (2001), 57(13), 2507-2514.
- (3) Guillier, F. et. al., *Synthetic Communications* (1996), 26(23), 4421-4436.
- (4) Bracher, Franz; et. al., *Liebigs Annalen der Chemie* (1993), (8), 837-9.

10 Appropriate reactions such as difluorination of the carbonyl using typical fluorinating reagents, e.g., (diethylamino)sulfur trifluoride (DAST), provide the difluoroalkyl group at the 6-position.

Appropriate reactions such as displacement of the corresponding 4-halopyridines with NaN_3 , followed by reduction of the corresponding 4-azido derivatives provide an amino group at the 4-position.

15 4-*N*-Amide, carbamate, urea, sulfonamide, silylamine and phosphoramidate amino derivatives can be prepared by the reaction of the free

33
33

amino compound with, for example, a suitable acid halide, chloroformate, carbamyl chloride, sulfonyl chloride, silyl chloride or chlorophosphate. The imine or hydrazone can be prepared by reaction of the free amine or hydrazine with a suitable aldehyde or ketone.

- 5 Substituted 4-amino analogs can be prepared by reacting the corresponding 4-halopyridine-2-carboxylate or any other displaceable 4-substituent with the substituted amine.

10 The compounds of Formula I, obtained by any of these processes, can be recovered by conventional means. Typically, the reaction mixture is acidified with an aqueous acid, such as hydrochloric acid, and extracted with an organic solvent, such as ethyl acetate or dichloromethane. The organic solvent and other volatiles can be removed by distillation or evaporation to obtain the desired compound of Formula I, which can be purified by standard procedures, such as by recrystallization or chromatography.

- 15 The compounds of Formula I have been found to be useful as pre-emergence and post-emergence herbicides. They can be employed at non-selective (higher) rates of application to control a broad spectrum of the vegetation in an area or at lower rates of application for the selective control of undesirable vegetation. Areas of application include pasture and rangelands, roadsides and rights of ways, power lines and any industrial areas where control of undesirable vegetation is desirable. Another use is the control of unwanted vegetation in crops such as wheat. They can also be used to control undesirable vegetation in tree crops such as citrus, apple, rubber, oil palm, forestry and others. It is usually preferred to employ the compounds postemergence. It is further
25 usually preferred to use the compounds to control a wide spectrum of woody plants, broadleaf and grass weeds, and sedges. Use of the compounds to control undesirable vegetation in established crops is especially indicated. While each of the 6-(1,1-difluoroalkyl)-4-aminopicolinate compounds encompassed by Formula I is within the scope of the invention, the degree of herbicidal activity, the crop
30 selectivity, and the spectrum of weed control obtained varies depending upon the

substituents present. An appropriate compound for any specific herbicidal utility can be identified by using the information presented herein and routine testing.

The term herbicide is used herein to mean an active ingredient that kills, controls or otherwise adversely modifies the growth of plants. An herbicidally effective or vegetation controlling amount is an amount of active ingredient which causes an adversely modifying effect and includes deviations from natural development, killing, regulation, desiccation, retardation, and the like. The terms plants and vegetation include germinant seeds, emerging seedlings and established vegetation.

Herbicidal activity is exhibited by the compounds of the present invention when they are applied directly to the plant or to the locus of the plant at any stage of growth or before planting or emergence. The effect observed depends upon the plant species to be controlled, the stage of growth of the plant, the application parameters of dilution and spray drop size, the particle size of solid components, the environmental conditions at the time of use, the specific compound employed, the specific adjuvants and carriers employed, the soil type, and the like, as well as the amount of chemical applied. These and other factors can be adjusted as is known in the art to promote non-selective or selective herbicidal action. Generally, it is preferred to apply the compounds of Formula I postemergence to relatively immature undesirable vegetation to achieve the maximum control of weeds.

Application rates of 1 to 2,000 g/Ha are generally employed in postemergence operations; for preemergence applications, rates of 1 to 2,000 g/Ha are generally employed. The higher rates designated generally give non-selective control of a broad variety of undesirable vegetation. The lower rates typically give selective control and can be employed in the locus of crops.

The herbicidal compounds of the present invention are often best applied in conjunction with one or more other herbicides to obtain control of a wider variety of undesirable vegetation. When used in conjunction with other herbicides, the presently claimed compounds can be formulated with the other

31X
34

herbicide or herbicides, tank mixed with the other herbicide or herbicides, or applied sequentially with the other herbicide or herbicides. Some of the herbicides that can be employed in conjunction with the compounds of the present invention include sulfonamides such as metosulam, flumetsulam, cloransulam-methyl, diclosulam, penoxsulam and florasulam, sulfonyleureas such as chlorimuron, tribenuron, sulfometuron, nicosulfuron, chlorsulfuron, amidosulfuron, triasulfuron, prosulfuron, tritosulfuron, thifensulfuron, sulfosulfuron and metsulfuron, imidazolinones such as imazaquin, imazapic, imazethapyr, imazapyr, imazamethabenz and imazamox, phenoxyalkanoic acids such as 2,4-D, MCPA, dichlorprop and mecoprop, pyridinyloxyacetic acids such as triclopyr and fluroxypyr, carboxylic acids such as clopyralid, picloram, aminopyralid and dicamba, dinitroanilines such as trifluralin, benefin, benfluralin and pendimethalin, chloroacetanilides such as alachlor, acetochlor and metolachlor, semicarbazones (auxin transport inhibitors) such as chlorflurenol and diflufenzopyr, aryloxyphenoxypropionates such as fluazifop, haloxyfop, diclofop, clodinafop and fenoxaprop and other common herbicides including glyphosate, glufosinate, acifluorfen, bentazon, clomazone, fumiclorac, fluometuron, fomesafen, lactofen, linuron, isoproturon, simazine, norflurazon, paraquat, diuron, diflufenican, picolinafen, cinidon, sethoxydim, tralkoxydim, quinnerac, isoxaben, bromoxynil, metribuzin and mesotrione. The herbicidal compounds of the present invention can, further, be used in conjunction with glyphosate and glufosinate on glyphosate-tolerant or glufosinate-tolerant crops. It is generally preferred to use the compounds of the invention in combination with herbicides that are selective for the crop being treated and which complement the spectrum of weeds controlled by these compounds at the application rate employed. It is further generally preferred to apply the compounds of the invention and other complementary herbicides at the same time, either as a combination formulation or as a tank mix.

The compounds of the present invention can generally be employed in combination with known herbicide safeners, such as cloquintocet, furilazole, dichlormid, benoxacor, mefenpyr-ethyl, fenclorazole-ethyl, flurazole, daimuron, dimepiperate, thiobencarb, fenclorim and fluxofenim, to enhance their

selectivity. They can additionally be employed to control undesirable vegetation in many crops that have been made tolerant to or resistant to them or to other herbicides by genetic manipulation or by mutation and selection. For example, corn, wheat, rice, soybean, sugarbeet, cotton, canola, and other crops that have
5 been made tolerant or resistant to compounds that are acetolactate synthase inhibitors in sensitive plants can be treated. Many glyphosate and glufosinate tolerant crops can be treated as well, alone or in combination with these herbicides. Some crops (e.g. cotton) have been made tolerant to auxinic herbicides such as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. These herbicides may be used
10 to treat such resistant crops or other auxin tolerant crops.

While it is possible to utilize the 6-(1,1-difluoroalkyl)-4-amino-picolinate compounds of Formula I directly as herbicides, it is preferable to use them in mixtures containing a herbicidally effective amount of the compound along with at least one agriculturally acceptable adjuvant or carrier. Suitable
15 adjuvants or carriers should not be phytotoxic to valuable crops, particularly at the concentrations employed in applying the compositions for selective weed control in the presence of crops, and should not react chemically with the compounds of Formula I or other composition ingredients. Such mixtures can be designed for application directly to weeds or their locus or can be concentrates or formulations
20 that are normally diluted with additional carriers and adjuvants before application. They can be solids, such as, for example, dusts, granules, water dispersible granules, or wettable powders, or liquids, such as, for example, emulsifiable concentrates, solutions, emulsions or suspensions.

Suitable agricultural adjuvants and carriers that are useful in
25 preparing the herbicidal mixtures of the invention are well known to those skilled in the art.

Liquid carriers that can be employed include water, toluene, xylene, petroleum naphtha, crop oil, acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, trichloroethylene, perchloroethylene, ethyl acetate, amyl acetate, butyl acetate,
30 propylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol monomethyl ether, methanol, ethanol, isopropanol, amyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol,

35
35

glycerine, and the like. Water is generally the carrier of choice for the dilution of concentrates.

Suitable solid carriers include talc, pyrophyllite clay, silica, attapulgius clay, kaolin clay, kieselguhr, chalk, diatomaceous earth, lime, calcium carbonate, bentonite clay, Fuller's earth, cotton seed hulls, wheat flour, soybean flour, pumice, wood flour, walnut shell flour, lignin, and the like.

It is usually desirable to incorporate one or more surface-active agents into the compositions of the present invention. Such surface-active agents are advantageously employed in both solid and liquid compositions, especially those designed to be diluted with carrier before application. The surface-active agents can be anionic, cationic or nonionic in character and can be employed as emulsifying agents, wetting agents, suspending agents, or for other purposes. Typical surface-active agents include salts of alkyl sulfates, such as diethanol-ammonium lauryl sulfate; alkylarylsulfonate salts, such as calcium dodecyl-benzenesulfonate; alkylphenol-alkylene oxide addition products, such as nonylphenol-C₁₈ ethoxylate; alcohol-alkylene oxide addition products, such as tridecyl alcohol-C₁₆ ethoxylate; soaps, such as sodium stearate; alkylnaphthalene-sulfonate salts, such as sodium dibutylnaphthalenesulfonate; dialkyl esters of sulfosuccinate salts, such as sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate; sorbitol esters, such as sorbitol oleate; quaternary amines, such as lauryl trimethyl-ammonium chloride; polyethylene glycol esters of fatty acids, such as polyethylene glycol stearate; block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide; and salts of mono and dialkyl phosphate esters.

Other adjuvants commonly used in agricultural compositions include compatibilizing agents, antifoam agents, sequestering agents, neutralizing agents and buffers, corrosion inhibitors, dyes, odorants, spreading agents, penetration aids, sticking agents, dispersing agents, thickening agents, freezing point depressants, antimicrobial agents, and the like. The compositions may also contain other compatible components, for example, other herbicides, plant growth regulants, fungicides, insecticides, and the like and can be formulated with liquid

fertilizers or solid, particulate fertilizer carriers such as ammonium nitrate, urea and the like.

The concentration of the active ingredients in the herbicidal compositions of this invention is generally from 0.001 to 98 percent by weight. Concentrations from 0.01 to 90 percent by weight are often employed. In compositions designed to be employed as concentrates, the active ingredient is generally present in a concentration from 5 to 98 weight percent, preferably 10 to 90 weight percent. Such compositions are typically diluted with an inert carrier, such as water, before application. The diluted compositions usually applied to weeds or the locus of weeds generally contain 0.0001 to 1 weight percent active ingredient and preferably contain 0.001 to 0.05 weight percent.

The present compositions can be applied to weeds or their locus by the use of conventional ground or aerial dusters, sprayers, and granule applicators, by addition to irrigation water, and by other conventional means known to those skilled in the art.

The following Examples are presented to illustrate the various aspects of this invention and should not be construed as limitations to the claims. The starting materials useful for the preparation of the compounds of the present invention, e.g., 3,4,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid, are described in U.S. Patent 6,297,197 B1.

Examples:

1. Preparation of Methyl 6-acetyl-3,4-dichloropyridine-2-carboxylate

A solution of methyl 3,4,6-trichloropyridine-2-carboxylate (2.00 g, 8.31 mmol), ethoxyvinyltributyltin (3.09 mL, 9.15 mmol) and cesium fluoride (2.78 g, 18.30 mmol) in dioxane (50 mL) was sparged with nitrogen for 15 minutes. Dichlorobis(triphenylphosphine) palladium(II) (292 mg, 0.42 mmol) was then added and the mixture heated at 100°C for 3 hours. After cooling, the mixture was concentrated, taken up into ethyl acetate and was filtered through a silica gel plug. The solvent was removed and the crude ethoxyvinyl intermediate

3/5
36

- was then dissolved in a solution of tetrahydrofuran (50 mL) and 1N HCl acid (20 mL). After stirring the mixture at room temperature overnight, the tetrahydrofuran was removed in vacuo and the remaining aqueous phase extracted with ethyl acetate. The organic layers were combined, dried (MgSO₄), and concentrated. Purification by column chromatography (10% ethyl acetate in hexane) provided methyl 3,4-dichloro-6-acetylpyridine-2-carboxylate (0.98 g, 3.95 mmol) as a white solid; ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.20 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.71 (s, 3H).

Similarly prepared:

- 10 Methyl 6-acetyl-4-amino-3-chloropyridine-2-carboxylate; ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.06 (s, 1H), 6.95 (br.s, 2H), 1.90 (t, 3H).

2. Preparation of Methyl 3,4-dichloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylate

- (Diethylamino)sulfur trifluoride (DAST, 2.66 mL, 20 mmol) was added to a solution of methyl 6-acetyl-3,4-dichloropyridine-2-carboxylate (0.50 g, 2 mmol) in methylene chloride (25 mL). After stirring for 3 days at room temperature, the reaction mixture was poured into brine. The organic layer was separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane. The organic layers were combined, dried (MgSO₄), and concentrated *in vacuo*. Purification by column chromatography (10% ethyl acetate in hexane) provided methyl 3,4-dichloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylate (0.36 g, 1.33 mmol) as a yellow liquid; ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.85 (s, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.02 (t, d=18.7 Hz, 3H).

3. Preparation of Methyl 4-amino-3-chloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylate (Compound 1)

- 25 Sodium azide (26.5 mg, 0.41 mmol) was added to a solution of methyl 3,4-dichloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylate (100 mg, 0.37 mmol) in dimethylformamide (2 mL) and water (0.2 mL). After the reaction mixture was stirred at 50°C for 5 hours, it was quenched with water and extracted with ethyl ether. The organic phase was dried and concentrated to provide the

crude 4-azide compound. It was immediately taken up into methanol (2 mL) and sodium borohydride (21 mg, 0.55 mmol) was carefully added. After stirring for 10 minutes, water was added and the mixture concentrated. Ethyl acetate was added and the mixture washed with brine. The organic layer was dried (MgSO₄),
5 filtered and concentrated to dryness. The crude product was purified by column chromatography (20% ethyl acetate in hexane) to give methyl 4-amino-3-chloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylate (53 mg, 0.21 mmol) as an oil; ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.04 (s, 1H), 4.92 (b.s, 2H), 3.98 (s, 3H), 1.97 (t, d=18.7 Hz, 3H).

10 4. Preparation of 4-amino-3-chloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylic acid (Compound 2)

A solution of lithium hydroxide (159 mg, 1.27 mmol) in water (6 mL) was added to a solution of methyl 4-amino-3-chloro-6-(1,1-difluoroethyl)-pyridine-2-carboxylate (159 mg, 0.63 mmol) in tetrahydrofuran (6 mL). The
15 mixture was vigorously stirred at room temperature overnight and was then concentrated to near dryness. After adding water, the reaction mixture was washed once with ethyl acetate to remove unreacted starting material. The aqueous layer was then acidified to pH <3 with 1N HCl and extracted with ethyl acetate. The organic layer was dried (MgSO₄), concentrated and the residue
20 triturated with cold hexane to provide 4-amino-3-chloro-6-(1,1-difluoroethyl)-pyridine-2-carboxylic acid (105 mg, 0.44 mmol) as a white solid; ¹H NMR (DMSO- d₆): δ 7.02 (s, 1H), 6.94 (br.s, 2H), 1.90 (t, 3H).

Alternatively prepared from Methyl 6-acetyl-4-amino-3-chloropyridine-2-carboxylate:

25 (Diethylamino)sulfur trifluoride (2.66 mL, 20 mmol) was added to a solution of methyl 6-acetyl-4-amino-3-chloropyridine-2-carboxylate (0.50 g, 2.19 mmol) in methylene chloride (40 mL). After stirring for 3 days at room temperature, the reaction mixture was poured into brine. The organic layer was separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane. The organic
30 layers were combined, dried (MgSO₄), and concentrated *in vacuo*. Crude residue

37
37

was dissolved in THF (25 mL) and a solution of LiOH (0.46 g, 10.9 mmol) in water added. After stirring overnight, half concentrated and washed once with EtOAc. Then aqueous acidified with sat citric acid. Extracted with EtOAc and dried to give the crude acid. Purified by prep HPLC (70%CH₃CN, rtime 3.5 mins) to provide 4-amino-3-chloro-6-(1,1-difluoroethyl)pyridine-2-carboxylic acid as a white solid acid, 238 mg (46% for the 2 steps).

5. Preparation of Herbicidal Compositions

In the following illustrative compositions, parts and percentages are by weight.

10 EMULSIFIABLE CONCENTRATES

Formulation A

	<u>WT%</u>
Compound 1	26.2
Polyglycol 26-3 Nonionic emulsifier-(di-sec-butyl)-phenyl-poly(oxypropylene)block polymer with (oxyethylene). The polyoxyethylene content is 12 moles.	5.2
Witconate P12-20 (Anionic emulsifier-calcium dodecylbenzene sulfonate-60 wt. % active)	5.2
Aromatic 100 (Xylene range aromatic solvent)	63.4

Formulation B

	<u>WT%</u>
Compound 1	3.5
Sunspray 11N (paraffin oil)	40.0
Polyglycol 26-3	19.0
Oleic acid	1.0
Xylene range aromatic solvent	36.5

Formulation C

	<u>WT%</u>
Compound 1	13.2
Stepon C-65	25.7
Ethomeen T/25	7.7
Ethomeen T/15	18.0
Xylene range aromatic solvent	35.4

Formulation D

	<u>WT%</u>
Compound 1	30.0
Agrimer A1-10LC (emulsifier)	3.0
N-methyl-2-pyrrolidone	67.0

28
38Formulation E

	<u>WT%</u>
Compound 1	10.0
Agrimul 70-A (disperant)	2.0
Amsul DMAP 60 (thickener)	2.0
Emulsogen M (emulsifier)	8.0
Attagel 0 (suspension aid)	2.0
Crop oil	76.0

These concentrates can be diluted with water to give emulsions of suitable concentrations for controlling weeds.

5

WETTABLE POWDERS

Formulation F

	<u>WT%</u>
Compound 2	26.0
Polyglycol 26-3	2.0
Polyfon H	4.0
Zeosyl 100 (Precipitated hydrated SiO ₂)	17.0
Barden clay + inerts	51.0

Formulation G

	<u>WT%</u>
Compound 2	62.4
Polyfon H (sodium salt of lignin sulfonate)	6.0
Sellogen HR (sodium naphthalene sulfonate)	4.0
Zeosyl 100	27.6

Formulation H

	<u>WT%</u>
Compound 2	1.4
Kunigel V1 (carrier)	30.0
Stepanol ME Dry (wetter)	2.0
Tosnanon GR 31A	2.0
Kaolin NK-300 Clay (filler)	64.6

- 5 The active ingredient is applied to the corresponding carriers and then these are mixed and ground to yield wettable powders of excellent wettability and suspension power. By diluting these wettable powders with water it is possible to obtain suspensions of suitable concentrations for controlling weeds.

~~31~~
39**WATER DISPERSIBLE GRANULES****Formulation I**

	<u>WT%</u>
Compound 2	26.0
Sellogen HR	4.0
Polyfon H	5.0
Zeosyl 100	17.0
Kaolinite clay	48.0

- 5 The active ingredient is added to the hydrated silica, which is then mixed with the other ingredients and ground to a powder. The powder is agglomerated with water and sieved to provide granules in the range of -10 to +60 mesh. By dispersing these granules in water it is possible to obtain suspensions of suitable concentrations for controlling weeds.

GRANULES

10

Formulation J

	<u>WT%</u>
Compound 2	5.0
Celetom MP-88	95.0

- 15 The active ingredient is applied in a polar solvent such as N-methyl-pyrrolidinone, cyclohexanone, gamma-butyrolactone, etc. to the Celetom MP 88 carrier or to other suitable carriers. The resulting granules can be applied by hand, granule applicator, airplane, etc. in order to control weeds.

Formulation K

	<u>WT%</u>
Compound 2	1.0
Polyfon H	8.0
Nekal BA 77	2.0
Zinc Stearate	2.0
Barden Clay	87.0

All materials are blended and ground to a powder then water is added and the clay mixture is stirred until a paste is formed. The mixture is extruded through a die to provide granules of proper size.

WATER SOLUBLE LIQUIDS**Formulation L**

	<u>WT%</u>
Compound 2	3.67
Monoethanolamine pH buffer	0.5
Water	95.83

The active ingredient is dissolved in and appropriate amount of water and the additional monoethanolamine is added as a buffer. A water-soluble surfactant may be added. Other aids may be incorporated to improve physical, chemical and/or formulation properties.

6. Evaluation of Postemergence Herbicidal Activity

Seeds of the desired test plant species were planted in Grace-Sierra MetroMix® 306 planting mixture, which typically has a pH of 6.0 to 6.8 and an organic matter content of 30 percent, in plastic pots with a surface area of 64

~~45~~
40

square centimeters. When required to ensure good germination and healthy plants, a fungicide treatment and/or other chemical or physical treatment was applied. The plants were grown for 7-21 days in a greenhouse with an approximate 15 hr photoperiod which was maintained at 23-29°C during the day and 22-28°C during the night. Nutrients and water were added on a regular basis and supplemental lighting was provided with overhead metal halide 1000-Watt lamps as necessary. The plants were employed for testing when they reached the first or second true leaf stage.

A weighed amount, determined by the highest rate to be tested, of each test compound was placed in a 20 mL glass vial and was dissolved in 4 mL of a 97:3 v/v (volume/volume) mixture of acetone and dimethyl sulfoxide (DMSO) to obtain concentrated stock solutions. If the test compound did not dissolve readily, the mixture was warmed and/or sonicated. The concentrated stock solutions obtained were diluted with an aqueous mixture containing acetone, water, isopropyl alcohol, DMSO, Atplus 411F crop oil concentrate, and Triton X-155 surfactant in a 48.5:39:10:1.5:1.0:0.02 v/v ratio to obtain spray solutions of known concentration. The solutions containing the highest concentration to be tested were prepared by diluting 2 mL aliquots of the stock solution with 13 mL of the mixture and lower concentrations were prepared by serial dilution of the stock solution. Approximately 1.5 mL aliquots of each solution of known concentration were sprayed evenly onto each of the test plant pots using a DeVilbiss atomizer driven by compressed air pressure of 2 to 4 psi (140 to 280 kiloPascals) to obtain thorough coverage of each plant. Control plants were sprayed in the same manner with the aqueous mixture. In this test an application rate of 1 ppm results in the application of approximately 1 g/Ha.

The treated plants and control plants were placed in a greenhouse as described above and watered by sub-irrigation to prevent wash-off of the test compounds. After 2 weeks the condition of the test plants as compared with that of the untreated plants was determined visually and scored on a scale of 0 to 100 percent where 0 corresponds to no injury and 100 corresponds to complete kill.

By applying the well-accepted probit analysis as described by J. Berkson in *Journal of the American Statistical Society*, 48, 565 (1953) and by D. Finney in "*Probit Analysis*" Cambridge University Press (1952), the above data can be used to calculate GR₅₀ and GR₈₀ values, which are defined as growth reduction factors that correspond to the effective dose of herbicide required to kill or control 50 percent or 80 percent, respectively, of a target plant.

Some of the compounds tested, application rates employed, plant species tested, and results are given in Table 1. Selectivity to wheat is shown in Table 2.

10

Table 1
Post-emergent (%injury)

Compound	Rate (ppm)	XANST	CHEAL	ECHCG	SETFA
1	245	100	100	75	65
2	250	100	100	80	85

XANST = Cocklebur (*Xanthium strumarium*)
CHEAL = Lambsquarter (*Chenopodium album*)
ECHCG = Barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*)
SETFA = Giant Foxtail (*Setaria faberi*)

15

Table 2
Post-emergent (%injury)

Compound	Rate	CHEAL	AMARE	TRZAS
1	123	100	100	0

CHEAL = Lambsquarter (*Chenopodium album*)
AMARE = Pigweed (redroot) (*Amaranthus retroflexus*)
TRZAS = Wheat (var.Mexica) (*Triticum aestivum*)

41

7. Evaluation of Preemergence Herbicidal Activity

Seeds of the desired test plant species were planted in a soil matrix prepared by mixing a loam soil (43 percent silt, 19 percent clay, and 38 percent sand, with a pH of 8.1 and an organic matter content of 1.5 percent) and sand in a 5 70 to 30 ratio. The soil matrix was contained in plastic pots with a surface area of 113 square centimeters. When required to ensure good germination and healthy plants, a fungicide treatment and/or other chemical or physical treatment was applied.

10 A weighed amount, determined by the highest rate to be tested, of each test compound was placed in a 20 mL glass vial and was dissolved in 4 mL of a 97:3 v/v (volume/volume) mixture of acetone and dimethyl sulfoxide to obtain concentrated stock solutions. If the test compound did not dissolve readily, the mixture was warmed and/or sonicated. The stock solutions obtained were diluted with a 99.9:0.1 mixture of water and Tween® 155 surfactant to 15 obtain application solutions of known concentration. The solutions containing the highest concentration to be tested were prepared by diluting 2 mL aliquots of the stock solution with 15 mL of the mixture and lower concentrations were prepared by serial dilution of the stock solution. A 2.5 mL aliquot of each solution of known concentration was sprayed evenly onto the soil surface (113 sq. 20 cm) of each seeded pot using a Cornwall 5.0 mL glass syringe fitted with a TeeJet TN-3 hollow cone nozzle to obtain thorough coverage of the soil in each pot. Control pots were sprayed in the same manner with the aqueous mixture.

The treated pots and control pots were placed in a greenhouse maintained with an approximate 15 hr photoperiod and temperatures of 23-29°C 25 during the day and 22-28°C during the night. Nutrients and water were added on a regular basis and supplemental lighting was provided with overhead metal halide 1000-Watt lamps as necessary. The water was added by top-irrigation. After 3 weeks the condition of the test plants that germinated and grew as compared with that of the untreated plants that germinated and grew was determined visually and 30 scored on a scale of 0 to 100 percent where 0 corresponds to no injury and 100 corresponds to complete kill or no germination.

Some of the compounds tested, application rates employed, plant species tested, and results are given in Table 3.

Table 3
Pre-emergent (%injury)

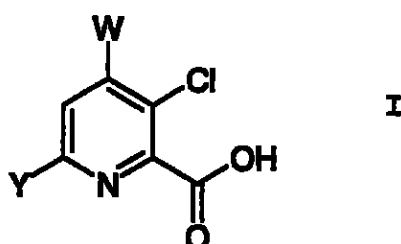
Compound	Rate (ppm)	CHEAL	IPOHE	DIGSA	SETFA
1	560	100	100	100	100
2	560	100	100	98	95

CHEAL = Lambsquarter (*Chenopodium album*)
5 IPOHE = Ivyleaf Morningglory (*Ipomoea hederacea*)
DIGSA = Crabgrass (large) (*Digitaria sanguinalis*)
SETFA = Giant Foxtail (*Setaria faberi*)

42
42

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A compound of the formula I



5

wherein

Y represents $-\text{CF}_2(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$; andW represents $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{N}=\text{CR}_3\text{R}_4$ or $-\text{NHN}=\text{CR}_3\text{R}_4$

wherein

10

R_1 and R_2 independently represent H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkynyl, aryl, heteroaryl, hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, amino, $\text{C}_1\text{-C}_6$ acyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ carboalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylcarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ trialkylsilyl or $\text{C}_1\text{-C}_6$ dialkyl phosphonyl or R_1 and R_2 taken together with N represent a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which may contain additional O, S or N

15

heteroatoms; and

R_3 and R_4 independently represent H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ alkynyl, aryl or heteroaryl or R_3 and R_4 taken together with $=\text{C}$ represent a 5- or 6-membered saturated ring; and

20

agriculturally acceptable derivatives of the carboxylic acid group or the 4-amino group.

43
43

2. The compounds of Claim 1 in which Y represents $-\text{CF}_2\text{CH}_3$.
3. The compounds of Claim 1 in which W represents $-\text{NR}_1\text{R}_2$ where R_1 and R_2 independently represent H or $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl.
- 5 4. The compound of Claim 1 in which Y represents $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ and W represents $-\text{NH}_2$.
5. A herbicidal composition comprising a herbicidally effective amount of a compound of Formula I, as claimed in Claim 1, in admixture with an agriculturally acceptable adjuvant or carrier.
- 10 6. A method of controlling undesirable vegetation which comprises contacting the vegetation or the locus thereof with or applying to the soil to prevent the emergence of vegetation an herbicidally effective amount of a compound of Formula I, as claimed in Claim 1.

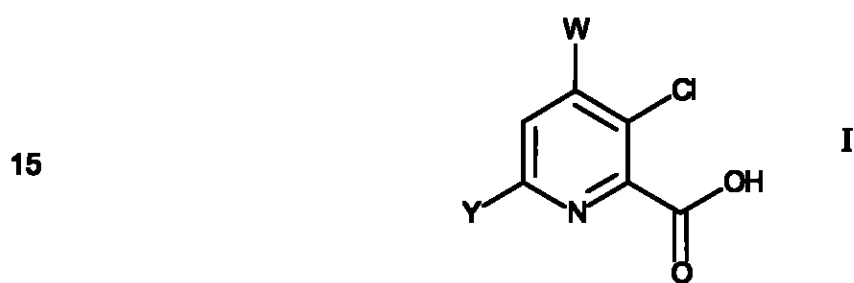
6-(1,1-DIFLUOROALQUIL)-4-AMINOPICOLINATOS Y SU USO COMO
HERBICIDAS

Esta invención se refiere a ciertos 6-(1,1-difluoroalquil)-4-aminopicolinatos novedosos y sus derivados y al uso de estos compuestos como herbicidas.

Un número de ácidos picolínicos y sus propiedades plaguicidas se han descrito en la técnica. Por ejemplo la patente E.U.A. 3,285,925 describe derivados de ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico y su uso como agentes para control de crecimiento de plantas y herbicidas. La patente E.U.A. 3,325,272 describe derivados de ácido 4-amino-3,5-dicloro-picolínico y su uso para el control de crecimiento de plantas. La patente E.U.A. 3,317,549 describe derivados del ácido 3,6-dicloropicolínico y su uso como agentes para control de crecimiento de plantas. La patente E.U.A. 3,334,108 describe derivados de ácido ditiopicolínico clorados y su uso como parasiticidas. La patente E.U.A. 3,234,229 describe 4-amino-policloro-2-triclorometilpiridinas y su uso como herbicidas. La patente E.U.A. 3,755,338 describe 4-amino-3,5-dicloro-6-bromo-picolinatos como funguicidas. La patente de Bélgica 788 756 describe ácidos 6-alquil-4-amino-3,5-dihalogenopicolínicos como herbicidas. En la referencia *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 59, No. 7, julio de 1993, pp. 2251-2256, el ácido 4-amino-3,6-dicloropicolínico se identifica como un producto de la degradación anaeróbica de ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico, el herbicida comercialmente disponible picloram. Más recientemente, la patente E.U.A. 6,297,197 B1 describe ciertos 4-aminopicolinatos y su uso como herbicidas. La patente E.U.A. 5,783,522 describe ciertos ácidos 6-fenilpicolínicos y su uso como herbicidas, desecantes y agentes exfoliantes. El documento WO 0311853 describe ciertos 6-aril-4-aminopicolinatos y su uso como herbicidas. El documento WO 9821199 describe 6-

pirazolilpiridinas y su uso como herbicidas. La patente E.U.A. 5,958,837 describe la síntesis de ácidos 6-arilpicolínicos y su uso como herbicidas, desecantes y agentes exfoliantes. La patente E.U.A. 6,077,650 describe el uso de ácidos 6-fenilpicolínicos como agentes para blanqueo
5 fotográfico, y la patente europea EP 0 972 765 A1 describe la síntesis de 2-, 3- o 4-arilpiridinas.

Actualmente se ha descubierto que algunos ácidos 6-(1,1-difluoroalquil)-4-amino-picolínicos y sus derivados son herbicidas potentes con un amplio espectro de control de hierbas contra plantas
10 leñosas, pastos y juncias así como plagas de hoja ancha y con excelente selectividad de cultivo. La invención incluye compuestos de la fórmula I:



en la cual

Y representa $-\text{CF}_2(\text{alquilo de } \text{C}_1\text{-C}_3)$, y

20 W representa $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{N}=\text{CR}_3\text{R}_4$ o $-\text{NHN}=\text{CR}_3\text{R}_4$
en los cuales

R_1 y R_2 representan de manera independiente H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquenilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, alquinilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, arilo, heteroarilo, hidroxilo, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$, amino, acilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, carboalcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$,
25 alquilcarbamil de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilsulfonilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, trialquilsililo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ o dialquilsulfonilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ o R_1 y R_2 tomados juntos con N representan un anillo de 5 ó 6 miembros saturado o insaturado el cual puede contener heteroátomos O, S o N; y

R_3 y R_4 representan de manera independiente H, alquilo de
30 $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquenilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, alquinilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, arilo o heteroarilo o R_3 y

R₄ tomados juntos con =C representan un anillo saturado de 5 ó 6 miembros; y

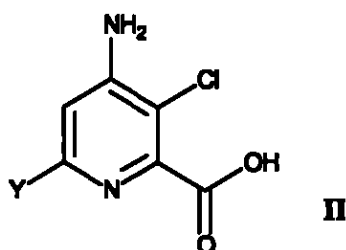
derivados agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico o del grupo 4-amino.

5 Los compuestos de la fórmula I en la cual Y representa -CF₂CH₃, y en la cual W representa -NR₁R₂ y R₁ y R₂ representan H o alquilo de C₁-C₆, se prefieren de manera independiente.

La invención incluye composiciones herbicidas que comprenden una cantidad efectiva desde el punto de vista herbicida de
10 un compuesto de la fórmula I y derivados agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico o del grupo 4-amino en mezcla íntima con un coadyuvante o vehículo agrícolamente aceptable. La invención también incluye un método de uso de los compuestos y composiciones de la presente invención para aniquilar o controlar vegetación indeseable
15 mediante aplicación de una cantidad herbicida del compuesto a la vegetación o al sitio de la vegetación así como al suelo antes de que surja la vegetación.

Los compuestos herbicidas de la presente invención son derivados de ácidos 4-aminopicolínicos de la fórmula II

20



25 Estos compuestos se caracterizan por poseer Cl en la posición 3 y por poseer sustituyentes -CF₂(alquilo de C₁-C₃) en la posición 6 siendo preferido -CF₂CH₃.

El grupo amino en la posición 4 puede estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes alquilo de C₁-C₆, alquenilo de C₃-
30 C₆, alquinilo de C₃-C₆, arilo, heteroarilo, hidroxilo, alcoxi de C₁-C₆ o

amino. El grupo amino se puede convertir posteriormente en derivado tal como una amida, un carbamato, una urea, una sulfonamida, una sililamina, un fosforamidato, una imina o una hidrazona. Dichos derivados se pueden disociar hasta la amina. Se prefiere un grupo amino no sustituido o uno sustituido con uno o dos sustituyentes alquilo.

Se cree que los ácidos carboxílicos de la fórmula I son los compuestos que realmente aniquilan o controlan la vegetación indeseable y típicamente se prefieren. Los análogos de estos compuestos en los cuales el grupo ácido del ácido picolínico está derivatizado para formar un sustituyente relacionado que se puede transformar dentro de las plantas o del ambiente en un grupo ácido poseen esencialmente el mismo efecto herbicida y están dentro del campo de la invención. Por lo tanto, un "derivado agrícolamente aceptable", cuando se utiliza para describir la funcionalidad ácido carboxílico en la posición 2, se define como cualquier sal, éster, acilhidrazida, imidato, tioimidato, amidina, amida, ortoéster, acilcianuro, halogenuro de acilo, tioéster, tionoéster, ditioéster, nitrilo o cualquier otro derivado ácido bien conocido en la técnica el cual (a) no afecta sustancialmente la actividad herbicida del ingrediente activo, es decir, el ácido 6-(1,1-difluoroalquil)-4-aminopicolínico, y (b) está hidrolizado o se puede hidrolizar, oxidar o metabolizar en las plantas o suelo hasta el ácido picolínico de la fórmula I, que, dependiendo del pH, está en forma disociada o no disociada. Los derivados agrícolamente aceptables preferidos del ácido carboxílico son sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables. De igual manera, un "derivado agrícolamente aceptable", cuando se utiliza para describir el grupo funcional amina en la posición 4, se define como cualquier sal, sililamina, fosforilamina, fosfinimina, fosforamidato, sulfonamida, sulfilimina, sulfoximina, aminal, hemiaminal, amida, tioamida, carbamato, tiocarbamato, amidina, urea, imina, nitro, nitroso, azida, o cualquier otro derivado nitrogenado bien

conocido en la técnica el cual (a) no afecta sustancialmente la actividad herbicida del ingrediente activo, es decir, el ácido 6-(1,1-difluoroalquil)-4-aminopicolínico, y (b) es hidrolizado o se puede hidrolizar en plantas o suelo hasta una amina libre de la fórmula II. Los N-óxidos los cuales también pueden disociarse en la piridina precursora de la fórmula II también quedan cubiertos por el campo de la invención.

Las sales apropiadas incluyen aquellas obtenidas a partir de metales alcalinos o alcalino térreos y aquellas derivadas a partir de amoniaco y aminas. Los cationes preferidos incluyen los cationes sodio, potasio, magnesio, y amonio de la fórmula:



en la cual R_5 , R_6 y R_7 cada uno, representan de manera independiente hidrógeno o alquilo de C_1 - C_{12} , alquenilo de C_3 - C_{12} o alquinilo de C_3 - C_{12} , cada uno de los cuales está sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidroxil, alcoxi de C_1 - C_4 , alquiltio de C_1 - C_4 o fenilo, con la condición que R_5 , R_6 y R_7 sean estéricamente compatibles. De manera adicional, cualesquiera dos de R_5 , R_6 , y R_7 juntos pueden representar una porción difuncional, alifática que contiene 1 a 12 átomos de carbono y hasta 2 átomos de oxígeno o azufre. Las sales de los compuestos de la fórmula I se pueden preparar mediante tratamiento de los compuestos de la fórmula I con un hidróxido de metal, tal como hidróxido de sodio, o una amina, tal como amoniaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bis-alilamina, 2-butoxietyl-amina, morfolina, ciclododecilamina, o bencilamina. Las sales de amina con frecuencia son las formas preferidas de los compuestos de la fórmula I debido a que éstas son solubles en agua y conducen por sí mismas a la preparación de composiciones herbicidas con base acuosa deseables.

Los ésteres apropiados incluyen aquellos obtenidos a partir de alcoholes de alquilo de C_1-C_{12} , alquenilo de C_3-C_{12} o alquinilo de C_3-C_{12} , tales como metanol, *iso*-propanol, butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, metoxipropanol, alcohol alílico, alcohol propargílico o ciclohexanol. Los ésteres se pueden preparar copulando el ácido picolínico con el alcohol utilizando cualquier número de agentes activadores apropiados tales como aquellos utilizados para copulaciones de péptido tal como diciclohexilcarbodi-imida (DCC) o carbonil diimidazol (CDI), haciendo reaccionar el cloruro de acilo correspondiente de un ácido picolínico de la fórmula I con un alcohol apropiado o haciendo reaccionar el ácido picolínico correspondiente de la fórmula I con un alcohol apropiado en presencia de un catalizador ácido.

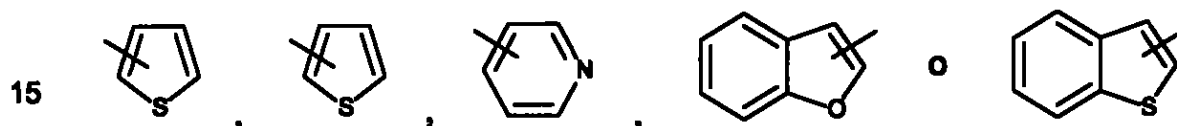
Las amidas apropiadas incluyen aquellas obtenidas a partir de amoníaco o a partir de aminas mono sustituidas o disustituidas de alquilo de C_1-C_{12} , alquenilo de C_3-C_{12} , o alquinilo de C_3-C_{12} , tales como pero sin limitarse a, dimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, ciclododecil-amina, bencilamina o aminas cíclicas o aromáticas con o sin heteroátomos adicionales tales como, pero sin limitarse a, aziridina, azetidina, pirrolidina, pirrol, imidazol, tetrazol o morfolina. Las amidas se pueden preparar haciendo reaccionar el cloruro de ácido picolínico correspondiente, anhídrido mixto, o éster carboxílico de la fórmula I con amoníaco o una amina apropiada.

Los términos "alquilo", "alquenilo" y "alquinilo", así como los términos derivados tales como "alcoxi", "acilo", "alquiltio" y "alquilsulfonilo", tal como se utilizan en la presente invención, incluyen dentro de su campo porciones de cadena recta, cadena ramificada y cíclicas. A menos que se indique específicamente lo contrario, cada una puede no estar sustituida o sustituida con uno o más sustituyentes que se seleccionan a partir de, pero sin limitarse a, halógeno, hidroxilo, alcoxi,

50
50

alquiltio, acilo de C_1-C_6 , formilo, ciano, ariloxi o arilo, con la condición que los sustituyentes sean estéricamente compatibles y se satisfagan las reglas de unión química y energía de esfuerzo. Los términos "alquenilo" y "alquinilo" pretenden incluir uno o más enlaces no saturados.

El término "arilo", así como los términos derivados tales como "ariloxi", se refieren a un grupo fenilo, indanilo o naftilo siendo preferido fenilo. El término "heteroarilo", así como los términos derivados tales como "heteroariloxi", se refieren a un anillo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene uno o más heteroátomos, por ejemplo, N, O o S; estos anillos heteroaromáticos pueden estar fusionados a otros sistemas aromáticos. Se prefieren los siguientes grupos heteroarilo:



Los sustituyentes arilo o heteroarilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes que se seleccionan a partir de halógeno, hidroxilo, nitro, ciano, ariloxi, formilo, alquilo de C_1-C_6 , alquenilo de C_2-C_6 , alquinilo de C_2-C_6 , alcoxi de C_1-C_6 , alquilo de C_1-C_6 halogenado, alcoxi de C_1-C_6 halogenado, acilo de C_1-C_6 , alquiltio de C_1-C_6 , alquilsulfinilo de C_1-C_6 , alquilsulfonilo de C_1-C_6 , arilo, $OC(O)$ alquilo de C_1-C_6 , $NHC(O)$ alquilo de C_1-C_6 , $C(O)OH$, $C(O)O$ alquilo de C_1-C_6 , $C(O)NH_2$, $C(O)NH$ alquilo de C_1-C_6 , $C(O)N(alquil)_2$ de C_1-C_6 , $-OCH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-OCH_2O-$ o $-OCH_2CH_2O-$, con la condición que los sustituyentes sean estéricamente compatibles y que se satisfagan las reglas de unión química y energía de esfuerzo. Los sustituyentes preferidos incluyen halógeno, alquilo de C_1-C_2 y halogenoalquilo de C_1-C_2 .

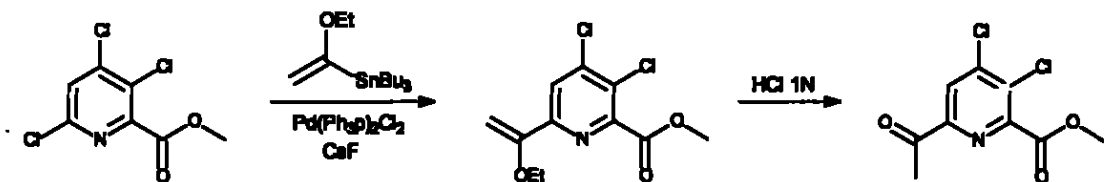
81
51

A menos que se limite específicamente de otra manera, el término "halógeno" incluyendo los términos derivados tales como "halo" se refieren a flúor, cloro, bromo y yodo. Los términos "halogenoalquilo" y "halogenoalcoxi" se refieren a grupos alquilo y alcoxi sustituidos con desde 1 hasta el número máximo posible de átomos de halógeno.

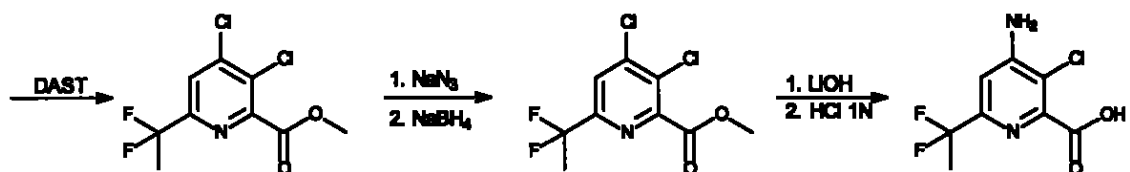
Los compuestos de la fórmula I se pueden elaborar utilizando procedimientos químicos bien conocidos. Los materiales de partida requeridos se pueden conseguir comercialmente o se pueden preparar fácilmente utilizando procedimientos estándar, véase patente E.U.A 6,297,197 B1.

Las secuencias de síntesis típicas mediante las cuales se pueden preparar las 6-(1,1-difluoroalquil)-piridinas de la fórmula I se muestran en los esquemas de reacción 1 y 2:

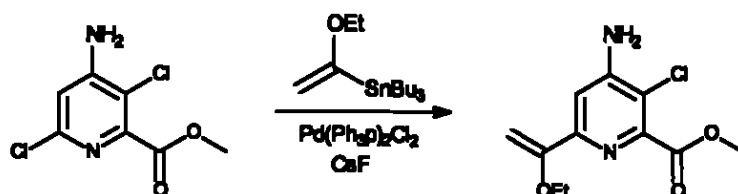
15

ESQUEMA DE REACCION 1

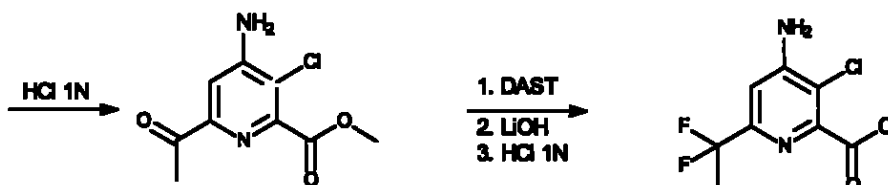
20

**ESQUEMA DE REACCION 2**

25



30



87
52

Las reacciones de compuestos de alcoxivinilorganoestaño son bien conocidas como se ejemplifica mediante las siguientes referencias:

- (1) Sato, Nobuhiro *et al.*, *Synthesis* (2001), (10), 1551-1555.
- 5 (2) Legros, J.-Y. *et al.*, *Tetrahedron* (2001), 57(13), 2507-2514.
- (3) Guillier, F. *et al.*, *Synthetic Communications* (1998), 26(23), 4421-4436.
- (4) Bracher, Franz; *et al.*, *Liebigs Annalen der Chemie*
- 10 (1993), (8), 837-9.

Las reacciones apropiadas tales como difluoración del carbonilo utilizando reactivos para fluoración típicos, por ejemplo, trifluoruro de (dietilamino) azufre (DAST), proveen el grupo difluoroalquilo en la posición 6.

- 15 Las reacciones apropiadas tales como el desplazamiento de las 4-halogenopiridinas correspondientes con NaN_3 , seguido por reducción de los derivados 4-azido correspondientes proveen un grupo amino en la posición 4.

- Se pueden preparar los derivados 4-N-amida, carbamato, urea, sulfonamida, sililamina y fosforamidato mediante la reacción del
- 20 compuesto amino libre con, por ejemplo, un halogenuro de ácido apropiado, cloroformiato, cloruro de carbamilo, cloruro de sulfonilo, cloruro de sililo o clorofosfato. La imina o hidrazonas se puede preparar mediante reacción de la amina o hidrazina libre con un aldehído o
- 25 cetona apropiado.

Los análogos 4-amino sustituidos se pueden preparar haciendo reaccionar la 4-halogenopiridina-2-carboxilato correspondiente o cualquier otro sustituyente en la posición 4 desplazable con la amina sustituida.

~~§3~~
§3

Los compuestos de la fórmula I, obtenidos mediante cualquiera de estos procedimientos, se pueden recuperar utilizando medios convencionales. Típicamente, la mezcla de reacción se acidula con un ácido acuoso, tal como ácido clorhídrico, y se extrae con un solvente orgánico, tal como acetato de etilo o diclorometano. El solvente orgánico y otros compuestos volátiles se pueden eliminar mediante destilación o evaporación para obtener el compuesto de la fórmula I deseado, el cual se puede purificar utilizando procedimientos estándar, tales como mediante re-cristalización o cromatografía.

Se ha descubierto que los compuestos de la fórmula I son útiles como herbicidas para antes del surgimiento y después del surgimiento. Estos se pueden emplear a tasas de aplicación no selectivas (más altas) para controlar un amplio espectro de la vegetación en un área o a tasas de aplicación más bajas para el control selectivo de vegetación indeseable. Las áreas de aplicación incluyen terrenos para pastura y pastoreo, andenes y derechos de paso con líneas de energía y cualesquiera áreas industriales en las cuales es deseable el control de vegetación indeseable. Otro uso es en el control de vegetación no deseada en cultivos tales como trigo. Estos también se pueden utilizar para controlar vegetación indeseable en cultivos arborícolas tales como palmera de aceite, silvicultura y otros. Normalmente se prefiere emplear los compuestos después del surgimiento. También normalmente se prefiere utilizar los compuestos para controlar un espectro amplio de plantas leñosas, hierbas de hoja ancha y pastos, y juncias. El uso de los compuestos para controlar la vegetación indeseable en cultivos establecidos está indicado en especial. Aunque cada uno de los compuestos de 6-(1,1-difluoroalquil)-4-aminopicolinato abarcados por la fórmula I está dentro del campo de la invención, con el grado de actividad herbicida, la selectividad de cultivo, y el espectro de control de malas hierbas obtenido varía en

función de los sustituyentes presentes. Un compuesto apropiado para cualquier utilidad herbicida específica se puede identificar utilizando la información presentada en la presente invención y análisis de rutina.

El término herbicida se utilizan la presente invención para
5 indicar un ingrediente activo que aniquila, controla o de alguna otra manera modifica de manera adversa el crecimiento de las plantas. Una cantidad efectiva como herbicida o para controlar la vegetación es una cantidad de ingrediente activo que ocasiona un efecto modificador
10 adverso e incluye desviaciones del desarrollo natural, aniquilación, regulación, desecamiento, retraso, y similares. Los términos plantas y vegetación incluyen semillas exterminación, plántulas en surgimiento, y vegetación establecida.

La actividad herbicida es presentada por los compuestos de la presente invención cuando éstos aplican directamente la planta o al
15 sitio de la planta en cualquier etapa de crecimiento o antes de plantar o del surgimiento. El efecto observado depende de la especie de planta que se va controlar, la etapa de crecimiento de la planta, los parámetros de diluido y tamaño de gota de la aspersión para aplicación, el tamaño de partículas de los componentes sólidos, las condiciones ambientales
20 al momento de uso, el compuesto específico empleado, los coadyuvantes y vehículos específicos utilizados, el tipo de suelo y similares, así como de la cantidad de producto químico aplicado. Estos y otros factores se pueden ajustar como se sabe en la técnica para promover acción herbicida no selectiva o selectiva. En términos
25 generales, se prefiere a aplicar los compuestos de la fórmula I después del surgimiento a la vegetación indeseable relativamente inmadura para lograr el máximo control de malas hierbas.

Por lo general se emplean tasas de aplicación de 1 a 2,000 g/Ha en operaciones después de la emergencia; para aplicaciones antes
30 de la emergencia, por lo general se emplean tasas de aplicación de 1 a

SS
SS

2,000 g/Ha. Las tasas más altas designadas por lo general brindan control no selectivo de una amplia variedad de vegetación indeseable. Las tasas más bajas típicamente brindan control selectivo y se pueden emplear en el sitio de los cultivos.

5 Los compuestos herbicida es la presente invención con frecuencia se aplican mejor en conjunto con uno o más de otros herbicidas para obtener control de una variedad más amplia de vegetación indeseable. Cuando se utilizan en conjunto con otros herbicidas, los compuestos reclamados en la presente invención se

10 pueden formular con el otro u otros herbicidas, mezclar en tanque con el otro u otros herbicidas, o aplicar en secuencia con el otro u otros herbicidas. Algunos de los herbicidas que se pueden emplear en conjunto con los compuestos de la presente invención incluyen sulfonamidas tales como metosulam, flumetsulam, cloransulam-metilo,

15 diclosulam, penoxsulam y florasulam, sulfonilureas tales como clorimuron, tribenuron, sulfometuron, nicosulfuron, clorsulfuron, amidosulfuron, triasulfuron, prosulfuron, tritosulfuron, tifensulfuron, sulfosulfuron y metsulfuron, imidazolinonas tales como imazaquin, imazapic, imazetapyr, imzapyr, imazametabenz e imazamox, ácidos

20 fenoxialcanólicos tales como 2,4D, MCPA, diclorprop y mecoprop, ácidos piridiniloxiacéticos tales como triclopir y fluroxipir, ácidos carboxílicos tales como clopiralid, picloram, aminopirialid y dicamba, dinitroanilinas tales como trifluralin, benefin, benfluralin y pendimetalin, cloroacetanilidas tales como alaclor, acetoclor y metolaclor,

25 semicarbazonas (inhibidores del transporte de auxina) tales como clorflurenol y diflufenzopir, ariloxifenoxipropionatos tales como fluazifop, haloxyfop, diclofop, clodinafop y fenoxaprop y otros herbicidas comunes incluyendo glifosato, glufosinato, acifluorfen, bentazon, clomazone, fumiclorac, fluometuron, fomesafen, lactofen, linuron, isoproturon,

30 simazine, norflurazon, paraquat, diuron, diflufenican, picolnafen,

cinidon, setoxidim, tralcoxidim, quinmerac, isoxaben, bromoxinil, metribuzin y mesotriona. Los compuestos herbicidas de la presente invención también se pueden utilizar en conjunto con glifosato y glufosinato en cultivos tolerantes a glifosato o tolerantes a glufosinato.

- 5 Por lo general se prefiere utilizar los compuestos de la invención en combinación con herbicidas que sean selectivos para el cultivo que está siendo tratado y los cuales complementan el espectro de malas hierbas controladas por estos compuestos a la tasa de aplicación empleada. Por lo general también se prefiere aplicar los compuestos de la invención y
- 10 otros herbicidas complementarios al mismo tiempo, ya sea como una formulación de combinación o como una mezcla en tanque.

- Los compuestos de la presente invención se pueden emplear generalmente en combinación con protectores de herbicida conocidos, tales como cloquintocet, furilazol, diclormid, benoxacor, mefenpir-étilo,
- 15 fenclorazol-étilo, flurazol, daimuron, dimepiperato, tiobencarb, fenclorim y fluxofenim, para incrementar su selectividad. Estos también se pueden emplear de manera adicional para controlar vegetación indeseable en muchos cultivos que se han vuelto tolerantes a o resistentes a los mismos o a otros herbicidas mediante manipulación genética o mediante
- 20 mutación y selección. Por ejemplo, se pueden tratar maíz, trigo, arroz, frijol de soya, remolacha azucarera, algodón, canola, y otros cultivos que se han vuelto tolerantes o resistentes a los compuestos que son inhibidores de acetolactato sintetasa en plantas sensibles. También se pueden tratar muchos cultivos tolerantes a glifosato y glufosinato, solos
- 25 o en combinación con estos herbicidas. Algunos cultivos (por ejemplo, algodón) se han vuelto tolerantes a herbicidas auxínicos tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Estos herbicidas se pueden utilizar para tratar dichos cultivos resistentes u otros cultivos tolerantes a auxina.

- Aunque es posible utilizar los compuestos de 6-(1,1-
- 30 difluoroalquil)-4-aminopicolinato de la formula I directamente como

herbicidas, es preferible utilizarlos en mezclas que contengan una cantidad efectiva desde el punto de vista herbicida del compuesto junto con por lo menos un coadyuvante o vehículo agrícolamente aceptable. Los coadyuvantes o vehículos apropiados no deben ser fitotóxicos hacia

5 cultivos valiosos, en particular a las concentraciones empleadas en la aplicación de las composiciones para el control selectivo de malas hierbas en presencia de los cultivos, y no deben flexionar químicamente con los compuestos de la fórmula I u otros ingredientes de la composición. Dichas mezclas se pueden diseñar para aplicación

10 directamente a las malas hierbas o sus sitios o pueden ser concentrados o formulaciones que normalmente se diluye con vehículos y coadyuvantes adicionales antes del aplicación. Estos pueden ser sólidos, tales como, por ejemplo, polvos, gránulos, gránulos dispersables en agua, o polvos humectables, o líquidos, tales como, por

15 ejemplo, concentrados que se puedan convertir en emulsión, soluciones, emulsiones o suspensiones.

Los coadyuvantes y vehículos agrícolas apropiados que son útiles para preparar las mezclas herbicidas de la invención son bien conocidos por los expertos en la técnica.

20 Los vehículos líquidos que se pueden utilizar incluyen agua, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite para cultivos, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter mono-metílico de propilenglicol y éter mono-metílico de dietilenglicol, metanol, etanol,

25 Isopropanol, alcohol amílico, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, y similares. El agua es por lo general el vehículo de elección para la dilución de los concentrados.

Los vehículos sólidos apropiados incluyen talco, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulguita, arcilla de caolín, kieselguhr, tiza,

30 tierra de diatomáceas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra

de Fuller, cascarillas de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soya, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez, lignina, y similares.

Normalmente es deseable incorporar uno o más agentes
5 tensioactivos entre las composiciones de la presente invención. Dichos
agentes tensioactivos se emplean de manera conveniente en
composiciones tanto sólidas como líquidos, en especial aquellas
diseñadas para que se diluye con vehículo antes del aplicación. Los
agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no
10 iónico y se pueden emplear como agentes emulsificantes, agentes
humectantes, agentes suspensores, o para otros propósitos. Los
agentes tensioactivos típicos incluyen sales de alquilsulfatos, tales
como laurilsulfato de dietanol-amonio; sales de alquil arilsulfonato, tales
como dodecil-bencensulfonato de calcio; productos de adición de
15 alquilfenol-óxido de alquileo, tales como nonilfenol-etoxilato de C₁₀;
productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como alcohol
tridecílico-etoxilato de C₁₀; jabones, tales como estearato de sodio;
sales de alquilnaftalen-sulfonato, tales como dibutilnaftalensulfonato de
sodio; ésteres di-alquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-
20 etilhexil)-sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato
de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauril-trimetil-
amonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como
estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno
y óxido de propileno; y sales de ésteres de monoalquilfosfato y dialquil-
25 fosfato.

Otros coadyuvantes comúnmente utilizados en
composiciones agrícolas incluyen agentes para compatibilidad, agentes
anti-espumantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y
reguladores de pH, inhibidores de corrosión, colorantes, agentes
30 aromatizantes, agentes para diseminación, auxiliares de penetración,

agentes para adhesión, agentes dispersantes, agentes espesantes, agentes para reducir el punto de congelamiento, agentes antimicrobianos, y similares. Las composiciones también pueden contener otros componentes compatibles, por ejemplo, otros herbicidas, reguladores de crecimiento vegetal, fungicidas, insecticidas, y similares y se pueden formular con fertilizantes líquidos o vehículos para fertilizantes en partículas, sólidos tales como nitrato de amonio, urea y similares.

La concentración de los ingredientes activos en las composiciones herbicidas de esta invención por lo general es de 0.001 hasta 98 por ciento en peso. Con frecuencia se utilizan concentraciones de 0.01 hasta 90 por ciento en peso. En composiciones diseñadas para que se utilizan como concentrados, el ingrediente activo por lo general está presente en una concentración de 5 a 98 por ciento en peso, de preferencia 10 a 90 por ciento en peso. Dichas composiciones típicamente se diluyen con un vehículo inerte, tal como agua, antes de la aplicación. Las composiciones diluidas normalmente aplicadas a las malas hierbas o al sitio de las malas hierbas por lo general contienen 0.0001 a 1 por ciento en peso de ingrediente activo y de preferencia contienen 0.001 a 0.05 por ciento en peso.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a malas hierbas o a sus sitios mediante el uso de aplicadores, aspersores, y aplicadores de gránulos en tierra o aéreos, mediante adición al agua de irrigación, y utilizando otros medios convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar los diversos aspectos de esta invención y no se debe considerar como limitaciones a las reivindicaciones. Los materiales de partida útiles para la preparación de los compuestos de la presente invención, por ejemplo

ácido 3,4,6-tricloropiridin-2-carboxílico, se describen en la patente E.U.A. 6,297,197 B1.

EJEMPLOS

5

1. Preparación de 6-acetil-3,4-dicloropiridin-2-carboxilato de metilo

Se burbujea con nitrógeno durante 15 minutos una solución de 3,4,6-tricloropiridin-2-carboxilato de metilo (2.00 g, 8.31 mmoles),
10 etoxiviniltributilestaño (3.09 ml, 9.15 mmoles) y fluoruro de cesio (2.78 g, 18.30 mmoles) en dioxano (50 ml). Después se agrega diclorobis(trifenilfosfina) paladio(II) (292 mg, 0.42 mmoles) y la mezcla se calienta a 100°C durante 3 horas. Después de enfriar, la mezcla se concentra, se lleva a acetato de etilo y se filtra a través de un tapón de
15 gel de sílice. Se elimina el solvente y el intermediario de etoxivinilo crudo se disuelve después en una solución de tetrahidrofurano (50 ml) y HCl 1N (20 ml). Después de agitar la mezcla a temperatura ambiente durante la noche, se elimina el tetrahidrofurano al vacío y la fase acuosa remanente se extrae con acetato de etilo. Las capas orgánicas se
20 combinan, se secan (MgSO₄), y se concentran. La purificación mediante cromatografía en columna (10% de acetato de etilo en hexano) provee 3,4-dicloro-6-acetilpiridin-2-carboxilato de metilo (0.98 g, 3.95 mmoles) como un sólido de color blanco.

¹H RMN (CDCl₃): δ 8.20 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.71 (s, 3H).

25 En una forma similar se prepara:

6-acetil-4-amino-3-cloropiridin-2-carboxilato de metilo.

¹H RMN (CDCl₃): δ 7.06 (s, 1H), 6.95 (br.s, 2H), 1.90 (t, 3H).

30

~~61~~
61

2. Preparación de 3,4-dicloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxilato de metilo

Se agrega difluoruro de (dietilamino)azufre (DAST, 2.66 ml, 20 mmoles) a una solución de 6-acetil-3,4-dicloropiridin-2-carboxilato de metilo (0.50 g, 2 mmoles) en cloruro de metileno (25 ml). Después de agitar durante 3 días a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vierte en salmuera. La capa orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con diclorometano. Las capas orgánicas se combinan, se secan (MgSO₄), y se concentran al vacío. La purificación mediante cromatografía en columna (10% de acetato de etilo en hexano) provee 3,4-dicloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxilato de metilo (0.36 g, 1.33 mmoles) como un líquido de color amarillo.

¹H RMN (CDCl₃): δ 7.85 (s, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.02 (t, d=18.7 Hz, 3H).

15

3. Preparación de 4-amino-3-cloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxilato de metilo (compuesto 1)

Se agrega azida de sodio (26.5 mg, 0.41 mmoles) a una solución de 3,4-dicloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxilato de metilo (100 mg, 0.37 mmoles) en dimetilformamida (2 ml) y agua (0.2 ml). Después que la mezcla de reacción se agita a 50°C durante 5 horas, ésta se extingue con agua y se extrae con éter etílico. La fase orgánica se seca y se concentra para proveer el compuesto 4-azida crudo. Este se lleva inmediatamente a metanol (2 ml) y se agrega cuidadosamente borohidruro de sodio (21 mg, 0.55 mmoles). Después de agitar durante 10 minutos, se agrega agua y la mezcla se concentra. Se agrega acetato de etilo y la mezcla se lava con salmuera. La capa orgánica se seca (MgSO₄), se filtra y se concentra hasta sequedad. El producto crudo se purifica mediante cromatografía en columna (20% de acetato de etilo en hexano) para obtener 4-amino-3-cloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxilato de metilo (53 mg, 0.21 mmoles) como un aceite.

30

62
62

^1H RMN (CDCl_3): δ 7.04 (s, 1H), 4.92 (b.s, 2H), 3.98 (s, 3H), 1.97 (t, $d=18.7$ Hz, 3H).

4. Preparación de ácido 4-amino-3-cloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxílico (compuesto 2)

Se agrega una solución de hidróxido de litio (159 mg, 1.27 mmoles) en agua (6 ml) a una solución de 4-amino-3-cloro-6-(1,1-difluoroetil)-piridin-2-carboxilato de metilo (159 mg, 0.63 mmoles) en tetrahidrofurano (6 ml). La mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante la noche y después se concentra casi hasta sequedad. Después de agregar agua, la mezcla de reacción se lava una vez con acetato de etilo para eliminar el material de partida sin reaccionar. La capa acuosa se acidula después hasta pH <3 con HCl 1N y se extrae con acetato de etilo. La capa orgánica se seca (MgSO_4), se concentra, y el residuo se tritura con hexano frío para proveer el ácido 4-amino-3-cloro-6-(1,1-difluoroetil)-piridin-2-carboxílico (105 mg, 0.44 mmoles) como un sólido de color blanco.

^1H RMN ($\text{DMSO}-d_6$): δ 7.02 (s, 1H), 6.94 (br.s, 2H), 1.90 (t, 3H).

De manera alternativa se prepara a partir de 6-acetil-4-amino-3-cloropiridin-2-carboxilato de metilo:

Se agrega trifluoruro de (dietilamino)azufre (2.66 ml, 20 mmoles) a una solución de 6-acetil-4-amino-3-cloropiridin-2-carboxilato de metilo (0.50 g, 2.19 mmoles) en cloruro de metileno (40 ml). Después de agitar durante 3 días a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vierte en salmuera. Se separa la capa orgánica y la fase acuosa se extrae con diclorometano. Las capas orgánicas se combinan, se secan (MgSO_4), y se concentran al vacío. El residuo crudo se disuelve en THF (25 ml) y se agrega una solución de LiOH (0.46 g, 10.9 mmoles) en agua. Después de agitar durante la noche, se concentra hasta la mitad y se

lava una vez con EtOAc. Después la fase acuosa se acidula con ácido cíclico saturado. Se extrae con EtOAc y se seca para obtener el ácido crudo. Se purifica mediante HPLC preparativa (70% de CH₃CN, tiempo de residencia 3.5 minutos) para proveer el ácido 4-amino-3-cloro-6-(1,1-difluoroetil)piridin-2-carboxílico como un ácido sólido de color blanco, 238 mg (46% para los 2 pasos).

5. Preparación de composiciones herbicidas

En las siguientes composiciones ilustrativas, las partes y porcentajes están en peso.

CONCENTRADOS EMULSIFICABLES

Formulación A

		% en peso
15	Compuesto 1	26.2
	Poliglicol 26-3 emulsificante no iónico-polímero en bloque (di-sec-butil)-fenil-poli(oxipropileno) con (oxietileno). El contenido de polioxietileno es de 12 moles	5.2
20	Witconate P12-20 (emulsificante aniónico-dodecibencensulfonato de calcio-60% en peso de activo)	5.2
	Aromatic 100 (solvente aromático de intervalo de xileno)	63.4

Formulación B

		% en peso
25	Compuesto 1	3.5
	Sunspray 11N (aceite de parafina)	40.0
	Poliglicol 26-3	19.0
	Ácido oleico	1.0
	Solvente aromático de intervalo de xileno	36.5

Formulación C

	% en peso
Compuesto 1	13.2
Stepon C-65	25.7
5 Ethomeen T/25	7.7
Ethomeen T/15	18.0
Solvente aromático de intervalo de xileno	35.4

10

Formulación D

	% en peso
Compuesto 1	30.0
Agrimer A1-10LC (emulsificante)	3.0
N-metil-2-pirrolidona	67.0

15

Formulación E

	% en peso
Compuesto 1	10.0
20 Agrimul 70-A (dispersante)	2.0
Amsul DMAP 60 (espesante)	2.0
Emulsogen M (emulsificante)	8.0
Attagel 0 (auxiliar para suspensión)	2.0
Aceite de cultivo	76.0

25

Estos concentrados se pueden diluir con agua para obtener emulsiones de concentraciones apropiadas para controlar malas hierbas.

30

P LVOS HUMECTABLES**Formulación F**

		% en peso
5	Compuesto 2	26.0
	Poliglicol 26-3	2.0
	Polifon H	4.0
	Zeosil 100 (SiO ₂ hidratado, precipitado)	17.0
	Arcilla Barden + materiales inertes	51.0
10		

Formulación G

		% en peso
	Compuesto 2	62.4
	Polifon H (sal sódica de sulfonato de lignina)	6.0
15	Sellogen HR (naftalensulfonato de sodio)	4.0
	Zeosil 100	27.6

Formulación H

		% en peso
20	Compuesto 2	1.4
	Kunigel V1 (vehículo)	30.0
	Stepanol ME seco (humectante)	2.0
	Tosnanon GR 31A	2.0
	Arcilla caolín NK-300 (material de relleno)	64.6

25

El ingrediente activo se aplica a los vehículos correspoandientes y estos después se mezclan y muelen para obtener polvos humectables con excelente capacidad de humectación y poder de suspensión. Mediante dilución de estos polvos humectables con agua

~~66~~
66

es posible obtener suspensiones de concentraciones apropiadas para controlar malas hierbas.

GRANULOS DISPERSABLES EN AGUA

5

Formulación I

	% en peso
Compuesto 2	26.0
Sellofen HR	4.0
10 Polifon H	5.0
Zeosil 100	17.0
Arcilla caolinita	48.0

El ingrediente activo se agrega a la sílice hidratada, la cual se mezcla después con los otros ingredientes y se muele hasta un polvo. El polvo se aglomera con agua y se tamiza para proveer gránulos en el intervalo de malla -10 a +60. Mediante dispersión de estos gránulos en agua es posible obtener suspensiones de concentraciones apropiadas para controlar malas hierbas.

20

GRANULOS

Formulación J

	% en peso
25 Compuesto 2	5.0
Celetom MP-88	95.0

El ingrediente activo se aplica en un solvente polar tal como N-metil-pirrolidinona, ciclohexanona, gamma-butirolactona, etc, al

30

~~67~~
67

vehículo Celetom MP 88 o a otros vehículos apropiados. Los gránulos resultantes se pueden aplicar manualmente, con aplicador de gránulos, con aeroplano, etc, con el fin de controlar malas hierbas.

5

Formulación K

10

	% en peso
Compuesto 2	1.0
Polifon H	8.0
Nekal BA 77	2.0
Estearato de zinc	2.0
Arcilla Barden	87.0

Todos los materiales se combinan y muelen hasta un polvo y después se agrega agua y la mezcla de arcilla se agita hasta que se forma una pasta. La mezcla se extruye a través de un dado para proveer gránulos de tamaño apropiado.

LIQUIDOS SOLUBLES EN AGUA

20

Formulación L

	% en peso
Compuesto 2	3.67
Monoetanolamina, regulador de pH	0.5
Agua	95.83

El ingrediente activo se disuelve en una cantidad apropiada de agua y se agrega la monoetanolamina adicional como un regulador de pH. Se puede agregar un agente tensioactivo soluble en agua. Se pueden incorporar otros auxiliares para mejorar las propiedades físicas, químicas y/o de formulación.

68
68

6. Evaluación de actividad herbicida después del surgimiento

Se plantan semillas de las especies vegetales de prueba deseadas en mezcla para plantación Grace-Sierra MetroMix® 306, la
5 cual típicamente tiene un pH de 6.0 a 6.8 y un contenido de materia orgánica de 30 por ciento, en macetas de plástico con un área de superficie de 64 cuadrados. Cuando se requiere para asegurar una buena germinación y plantas saludables, se puede aplicar un tratamiento de fungicida y/u otro tratamiento químico o físico. Las plantas se dejan
10 crecer durante 7-21 días en un invernadero con un foto-período de 15 horas aproximadamente, el cual se mantiene a 23-29°C durante el día y 22-28°C durante la noche. Se agregan nutrientes y agua en una base regular y se provee iluminación complementaria con lámparas superiores de halogenuro de metal de 1000 Watts según sea necesario. Las plantas
15 se utilizan para evaluación cuando éstas llegan a la etapa de primera o segunda hoja verdadera.

Se coloca una cantidad pesada, determinada por la tasa más alta que será evaluada, de cada compuesto de prueba, en un frasco de vidrio de 20 ml y se disuelve en 4 ml de una mezcla 97:3 v/v
20 (volumen/volumen) de acetona y sulfóxido de dimetilo (DMSO) para obtener soluciones de reserva concentradas. Si el compuesto de prueba no se disuelve fácilmente, la mezcla se calienta y/o se somete a energía sónica. Las soluciones de reserva concentradas obtenidas se diluyen con una mezcla acuosa que contiene acetona, agua, alcohol
25 isopropílico, DMSO, concentrado de aceite para cultivo Atplus 411F y agente tensioactivo Triton X-155 en una relación 48.5:39:10:1.5:1.0:0.02 v/v para obtener soluciones para aspersión de concentración conocida. Las soluciones que contienen la concentración más alta que se va a evaluar se preparan diluyendo alícuotas de 2 ml de la solución de
30 reserva con 13 ml de la mezcla y las concentraciones más bajas se

preparan mediante dilución en serie de la solución de reserva. Se asperjan alícuotas de 1.5 ml aproximadamente de cada solución de concentración conocida de manera uniforme sobre cada una de las macetas de plantas de prueba utilizando un atomizador DeVilbiss accionado por una presión de aire comprimido de (140 a 280 kiloPascuales) para obtener cobertura completa de cada planta. Las plantas de control se asperjan en la misma manera con la mezcla acuosa. En esta prueba una tasa de aplicación de 1 ppm da como resultado la aplicación de aproximadamente 1 g/Ha.

10 Las plantas tratadas y las plantas de control se colocan en un invernadero como se describió anteriormente y se riegan mediante sub-irrigación para evitar la lixiviación de los compuestos de prueba. Después de 2 semanas se determina la condición de las plantas de prueba en comparación con aquella de las plantas sin tratar, en forma visual y se califican en una escala de 0 a 100 por ciento en el cual 0
15 corresponde a no daño y 100 corresponde a aniquilación completa.

Mediante aplicación del análisis probit bien aceptado como se describe por J. Berkson en *Journal of the American Statistical Society*, 48, 565 (1953) y por D. Finney en "*Probit Analysis*" Cambridge University Press (1952), los datos anteriores se pueden utilizar para
20 calcular los valores GR_{50} y GR_{80} , los cuales se definen como factores de reducción de crecimiento que corresponden a la dosis efectiva de herbicida requerido para aniquilar o controlar 50 por ciento u 80 por ciento, respectivamente, de una planta objetivo.

25 Algunos de los compuestos evaluados, las tasas de aplicación empleadas, las especies vegetales evaluadas, y los resultados se suministran en el cuadro 1. La selectividad hacia trigo se muestra en el cuadro 2.

30
20

CUADRO 1

Después del surgimiento (% de daño)

	Compuesto	Tasa (ppm)	XANST	CHEAL	ECHCG	SETFA
5	1	245	100	100	75	65
	2	250	100	100	80	85

XANST = *Xanthium strumarium*
CHEAL = *Chenopodium album*
ECHCG = *Echinochloa crus-galli*
SETFA = *Setaria faberi*

10

CUADRO 2

Después del surgimiento (% de daño)

	Compuesto	Tasa	CHEAL	AMARE	TRZAS
15	2	123	100	100	0

CHEAL = *Chenopodium album*
AMARE = *Amaranthus retroflexus*
TRZAS = *Triticum aestivum*

7. Evaluación de actividad herbicida antes del surgimiento

20 Se plantan semillas de la especie vegetal de prueba deseada en una matriz de suelo que se prepara mezclando un suelo de greda (43 por ciento de limo, 19 por ciento de arcilla, y 38 por ciento de arena, con un pH de 8.1 y un contenido de materia orgánica de 1.5 por ciento) y arena en una relación 70 a 30. La matriz de suelo se coloca en

25 macetas de plástico con un área de superficie de 113 centímetros cuadrados. Cuando se requiere para asegurar una buena germinación y plantas saludables, se puede aplicar un tratamiento de funguicida y/u otro tratamiento químico o físico.

 Se coloca una cantidad pesada, determinada por la tasa

30 más alta que será evaluada, de cada compuesto de prueba, en un frasco



de vidrio de 20 ml y se disuelve en 4 ml de una mezcla 97:3 v/v (volumen/volumen) de acetona y sulfóxido de dimetilo para obtener soluciones de reserva concentradas. Si el compuesto de prueba no se disuelve fácilmente, la mezcla se calienta y/o se somete a energía
5 sónica. Las soluciones de reserva concentradas obtenidas se diluyen con una mezcla de agua 99.9:0.1 de agua y agente tensioactivo Tween 155 para obtener soluciones para aplicación de concentración conocida. Las soluciones que contienen la concentración más alta que se va a evaluar se preparan diluyendo alícuotas de 2 ml de la solución de
10 reserva con 15 ml de la mezcla y las concentraciones más bajas se preparan mediante dilución en serie de la solución de reserva. Se asperjan alícuotas de 2.5 ml de cada solución de concentración conocida de manera uniforme sobre la superficie del suelo (113 cm³) de cada maceta sembrada utilizando una jeringa de vidrio de 5.0 ml con
15 Cornwall equipada con una boquilla de cono hueco TN-3 de TeeJet para obtener cobertura completa del suelo en cada maceta. Las macetas de control se asperjan en la misma manera con la mezcla acuosa.

Las macetas tratadas y las macetas de control se colocan en un invernadero que se mantiene con un foto-periodo aproximado de 15
20 horas y temperaturas de 23-29°C durante el día y 22-28°C durante la noche. Se agregan nutrientes y agua en una base regular y se provee iluminación complementaria con lámparas superiores de halogenuro de metal de 1000 Watts según sea necesario. El agua se agrega mediante irrigación desde arriba. Después de 3 semanas se determina la
25 condición de las plantas de prueba que germinaron y crecieron en comparación con aquella de las plantas sin tratar que germinaron y crecieron, en forma visual y se califican en una escala de 0 a 100 por ciento en el cual 0 corresponde a no daño y 100 corresponde a aniquilación completa o no germinación.

32
72

Algunos de los compuestos evaluados, las tasas de aplicación empleadas, las especies vegetales evaluadas, y los resultados se suministran en el cuadro 3.

5

CUADRO 3

Antes del surgimiento (% de daño)

Compuesto	Tasa (ppm)	CHEAL	IPOHE	DIGSA	SETFA
1	560	100	100	100	100
2	560	100	100	98	95

10

CHEAL = *Chenopodium album*
IPOHE = *Ipomoea hederacea*
DIGSA = *Digitaria sanguinalis*
SETFA = *Setaria faberi*

15

20

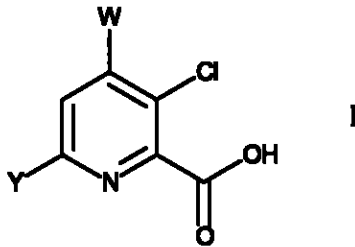
25

30

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de la fórmula I:

5



en la cual

10

Y representa $-\text{CF}_2(\text{alquilo de C}_1\text{-C}_3)$, y

W representa $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{N}=\text{CR}_3\text{R}_4$ o $-\text{NHN}=\text{CR}_3\text{R}_4$

en los cuales

15

R_1 y R_2 representan de manera independiente H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquenilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, alquinilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, arilo, heteroarilo, hidroxilo, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$, amino, acilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, carboalcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilcarbamil de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilsulfonilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, trialquilsililo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ o dialquilsfosfonilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ o R_1 y R_2 tomados juntos con N representan un anillo de 5 ó 6 miembros saturado o insaturado el cual puede contener heteroátomos O, S o N; y

20

R_3 y R_4 representan de manera independiente H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquenilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, alquinilo de $\text{C}_3\text{-C}_6$, arilo o heteroarilo o R_3 y R_4 tomados juntos con $=\text{C}$ representan un anillo saturado de 5 ó 6 miembros; y

25

derivados agrícolamente aceptables del grupo ácido carboxílico o del grupo 4-amino.

2.- El compuesto de conformidad con la reivindicación 1 en el cual Y representa $-\text{CF}_2\text{CH}_3$.

30

3.- El compuesto de conformidad con la reivindicación 1 en el cual W representa $-\text{NR}_1\text{R}_2$ en el cual R_1 y R_2 representa de manera independiente H o alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$.

~~74~~
74

4.- El compuesto de conformidad con la reivindicación 1 en el cual Y representa $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ y W representa $-\text{NH}_2$.

5.- Una composición herbicida que comprende una cantidad efectiva de un herbicida de un compuesto de la fórmula I, de conformidad con la reivindicación 1, en mezcla íntima con derivados agrícolamente aceptables con un coadyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.

6.- Un método para controlar vegetación indeseable en el cual comprende poner en contacto la vegetación o el sitio de la misma con, o aplicar al suelo para evitar el surgimiento de vegetación, una cantidad efectiva desde el punto de vista herbicida de un compuesto de la fórmula I de conformidad con la reivindicación 1.

ID 260/WPC10975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D213/79 A01N43/40

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 C07D 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/51468 A (DOW AGROSCIENCES LLC) 19 July 2001 (2001-07-19) claims 1,5; example 26	1-6
Y	WO 01/51684 A (DOW AGROSCIENCES LLC) 19 July 2001 (2001-07-19) page 1, line 10 - line 16 page 2, line 15 - line 23	1-6

☐ 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 doubt 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2004

Date of mailing of the international search report

09/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

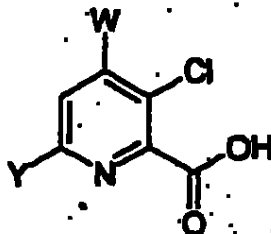
Seymour, L

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0151468	A	19-07-2001	AU 760286 B2	08-05-2003
			AU 2945301 A	24-07-2001
			BR 0107649 A	08-10-2002
			CA 2396874 A1	19-07-2001
			CN 1416419 T	07-05-2003
			EP 1246802 A1	09-10-2002
			HU 0204118 A2	28-03-2003
			JP 2003519685 T	24-06-2003
			MX PA02006933 A	28-01-2003
			NO 20023370 A	19-08-2002
			NZ 520244 A	25-07-2003
			PL 356588 A1	28-06-2004
			RU 2220959 C1	10-01-2004
			WO 0151468 A1	19-07-2001
			US 2001047099 A1	29-11-2001
			ZA 200205557 A	11-07-2003
WO 0151684	A	19-07-2001	AT 247726 T	15-09-2003
			AU 2945701 A	24-07-2001
			CA 2396253 A1	19-07-2001
			CN 1394241 T	29-01-2003
			DE 60100620 D1	25-09-2003
			DE 60100620 T2	11-03-2004
			DK 1248867 T3	08-12-2003
			EP 1248867 A1	16-10-2002
			ES 2204866 T3	01-05-2004
			HU 0204185 A2	28-03-2003
			JP 2003519726 T	24-06-2003
			MX PA02006890 A	28-01-2003
			NZ 519768 A	26-11-2002
			PL 355993 A1	31-05-2004
			PT 1248867 T	31-12-2003
			TR 200301395 T4	21-04-2004
			TW 548347 B	21-08-2003
			WO 0151684 A1	19-07-2001
			US 2001054559 A1	27-12-2001

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

4-Aminopicolinic acids of

Formula I:



I

wherein

Y represents $-\text{CF}_2(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$; andW represents $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{N}^+\text{CR}_3\text{R}_4$ or $-\text{NHN}^+\text{CR}_3\text{R}_4$

having (1,1-difluoroalkyl) substituents in the 6-position and their amine and acid derivatives are potent herbicides demonstrating a broad spectrum of weed control.

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

DEC 30 2004

PCT

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2004/025116

International filing date (day/month/year)
04.08.2004

Priority date (day/month/year)
04.08.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C07D213/79, A01N43/40

Applicant
DOW AGROSCIENCES LLC

1. This opinion 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 Rule 43bis.1(a)(i) 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

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 68.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523658 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Seymour, L

Telephone No. +49 89 2399-8694



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/025116

24
79

Box No. 1 Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation 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)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

80

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/025116

Box No. II Priority

1. ☒ The following document has not been furnished:

- ☒ copy of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 43*bis*.1 and 66.7(a)).
- ☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 43*bis*.1 and 66.7(b)).

Consequently it has not been possible to consider the validity of the priority claim. This opinion has nevertheless been established on the assumption that the relevant date is the claimed priority date.

2. ☐ This opinion has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rules 43*bis*.1 and 64.1). Thus for the purposes of this opinion, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.

3. Additional observations, if necessary:

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application,
- ☒ claims Nos. 1-6 with respect to "agriculturally acceptable derivatives"

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):
- ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):
- ☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
- ☒ no international search report has been established for the whole application or for said claims Nos. 1-6 with respect to "agriculturally acceptable derivatives"
- ☐ the nucleotide and/or amino acid sequence listing does not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions in that:
- the written form ☐ has not been furnished
- ☐ does not comply with the standard
- the computer readable form ☐ has not been furnished
- ☐ does not comply with the standard
- ☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in computer readable form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-bis of the Administrative Instructions.
- ☐ See separate sheet for further details

**Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/is.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or
Industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-6
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-6
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-6
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the International application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Item III

The present claims do not meet the requirements of Article 6 PCT. The matter for which protection is sought is not clearly defined owing to the expression "agriculturally acceptable derivatives of the carboxylic acid group or the 4-amino group", which does not enable the skilled person to determine the technical features necessary to perform the stated function. It is thus unclear which specific compounds fall within the scope of said claim.

In addition, the requirements of Article 5 PCT are not fulfilled. The definitions given in the present description (p. 4, lines 6 - 26) are so vague that the person skilled in the art would not be able to carry out the invention over the whole area claimed without undue burden.

A lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT and disclosure within the meaning of Article 5 PCT arises to such an extent as to render a meaningful search of the claims impossible. Consequently, the search did not include "agriculturally acceptable derivatives" of the compounds of formula I.

Item V

1. The following documents are referred to in this communication:
D1: WO-A-01 51468 D2 : WO-A-01 51684
2. The subject-matter of the present claims is new (Article 33(2) PCT); the distinguishing feature of the present compounds is the $-\text{CF}_2(\text{C}_1-\text{C}_3 \text{ alkyl})$ group Y.
3. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject matter of the present claims does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3)PCT.

Document D1, which is considered to represent the most relevant state of the art discloses 4-amino-3-chloro-6-trifluoromethyl-2-pyridinecarboxylic acid (see example 26) and its use as a herbicide (cf. claim 5). This compound only differs from the

present compounds in that the present $\text{-CF}_2(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$ group Y has been replaced by -CF_3 . It is generally disclosed in D1 (see claim 1) and D2 (see p. 2, lines 15-23) that the substituent Y can vary widely in structure in this class of herbicides. The present minor modification to the compound of D1 must therefore be regarded as being an obvious solution to the problem of providing further herbicidal picolinic acid derivatives.

An inventive step cannot therefore be acknowledged, in the absence of evidence showing that substantially all the claimed compounds have an unexpected property or improved activity with respect to the structurally closest prior art compounds of D1, which is attributable to the distinguishing feature of the invention.

Item VIII

It appears from the description (p. 6, line 3 - p. 7, line 4) that some of the terms used in claim 1 have not been given the meaning which they normally have in the art, since they include substituted derivatives unless otherwise specified. Moreover, the definition of "alkyl", "alkenyl" and "alkynyl" to include cyclic moieties does not conform with IUPAC recommendations. These inconsistencies result in a lack of clarity of the claims (Article 6 PCT).

85

IN THE INTERNATIONAL BUREAU OF WIPO

Applicant (s): Dow AgroSciences LLC

International Application No.: PCT/US2004/025116

Filed: 08 August 2004

For: 6-(1,1-DIFLUOROALKYL)-4-AMINOPICOLINATES AND THEIR USE
AS HERBICIDES

DAS REFERENCE: 63,173A

Authorized Officer: L. Seymour

CERTIFICATION OF FACSIMILE TRANSMISSION
I HEREBY CERTIFY THAT THIS PAPER IS BEING FACSIMILE TRANSMITTED TO THE INTERNATIONAL BUREAU OF WIPO ON THE DATE SHOWN BELOW:
9 February 2005
DATE OF DEPOSIT
Melanie S. Bradley
PRINT OR TYPE NAME OF PERSON SIGNING CERTIFICATE
<i>Melanie S. Bradley</i>
SIGNATURE OF PERSON SIGNING CERTIFICATE

Dear Sir/Madam:

RESPONSE

This communication is in response to the Written Opinion of the International Searching Authority dated 9 December 2004.

Novelty and Industrial Applicability have been acknowledged. However, inventive step has not been acknowledged in the absence of a showing of an unexpected property or improved activity over the structurally closest prior art compounds of WO-A-01 51468 (D1).

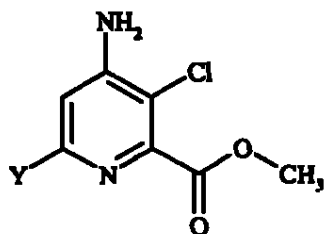
The compounds of the present invention require the Y substituent to be a -CF₂(C₁-C₃ alkyl) group. In the structurally closest prior art compound of D1, Y is -CF₃. The following table summarizes the postemergent herbicidal activity of a

63,173A

-1-

ENTERED ON DOCKET/
REVIEWED
Date 02/18/05 By *[Signature]*

compound of the present invention (Y=CF₂CH₃) and directly compares it to the closest prior art compound of D1 (Y=CF₃).



Post-emergent Evaluation

Common Name	Species	Rate	Y = CF ₃	Y = (CF ₃)CH ₃
		<i>g/Ha</i>	<i>% Foliar Injury</i>	
common chickweed	STEME	35	0	70
dandelion	TAROF	35	75	95
broadleaf plantain	PLAMA	35	50	85
white clover	TRFRE	35	70	95

This data illustrates the unexpectedly improved activity of the compounds of the present invention over the closest compounds of the prior art for a variety of broadleaf weeds.

On the basis of this data, a favorable acknowledgement of inventive step is respectfully requested for the International Preliminary Examination Report.

Respectfully submitted,

Craig E. Mixan

Craig E. Mixan
Registration No. 32,709
Phone: (317) 337-4812

February 9, 2005
9330 Zionsville Road
Indianapolis, Indiana 46268
CEM/msb

Refno Folio 82
- Extracto



FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royal
Technologies S.A.
Incorporated in Puerto Rico

87

Expediente No		No. de Folios
Item	No. de unidades	
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	
10	OTROS:	
Observaciones: arte final		

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 06010722 00000000

Folios: 89

Fecha (IMP): 2006-02-03 17:37:10

Tramite : 011 PCI-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 7,509
FECHA : ENERO 30 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36494410	30/01/2006	43,526,000.

***** CONCEPTO *****

CONT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50003-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	463,000.00

SOM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 10975-841-010-3



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
-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. X	()	()	()
-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 se 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 se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:

Fecha:

Febrero 03 de 2006

90

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 92

2020
Bogotá D.C.,

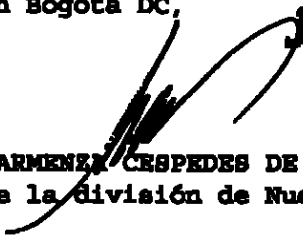
Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
DOW AGROSCIENCES LLC

REFERENCIA	Radicación No.	06 10722
	Solicitud internacional	US2004/025116
	Fecha inicio fase nacional	06/03/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	371
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

11 ABR 2006


ALIX CARMEN CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

adpa11