

Industria y C
SUPERINTEN

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-054611- -00000-0000

Fecha: 2013-03-19 16:29:58 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 93

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. 13-54611

54. TÍTULO COMPOSICIONES FUNGICIDAS Y ALGUCIDAS
SINERGICAS QUE INCLUYEN HETEROCICLOILHIDRAZONAS
DE 2-HIDROXIFENILALDEHIDO Y 2 -
HIDROXIFENILCETONA Y COBRE

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE DOW AGROSCIENCES LLC

DOMICILIO INDIANA, INDIANAPOLIS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C., _____

	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-054611- -00000-0000 Fecha: 2013-03-19 16:29:58 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 93
---	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/048242	Fecha 18-AUG-11
Publicación Internacional No.		WO 2012/024483 A1	Fecha 23-FEB-12
3	TÍTULO DE LA INVENCION		
COMPOSICIONES FUNGICIDAS Y ALGUICIDAS SINÉRGICAS QUE INCLUYEN HETEROCICLOILHIDRAZONAS DE 2-HIDROXIFENILALDEHÍDO Y 2- HIDROXIFENILCETONA Y COBRE			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
A01N 033/026, A61K 031/015			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
DOW AGROSCIENCES LLC			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268	No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD		Indianapolis	CORREO ELECTRÓNICO clientes@cavelier.com
DEPARTAMENTO/ESTADO		Indiana	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
PAÍS DE RESIDENCIA		Estados Unidos de América	Estado de Delaware, Estados Unidos de América
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. SHABER		Steven H.	Estadounidense
2. WEBSTER		Jeffery D.	Estadounidense
3. YOUNG		David H.	Estadounidense
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América	Indiana	Zionsville	10948 Perry Pear Drive, Zionsville, Indiana 46077,
2. Estados Unidos de América	Indiana	New Palestine	7581 W. Oakwood Court, New Palestine, Indiana 46163,
3. Estados Unidos de América	Indiana	Carmel	5263 Navajo Way, Carmel, Indiana 46033,
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			

9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS De Páez		NOMBRES Luz Clemencia	IDENTIFICACIÓN C.C . 35.456.344 T.P . 23.555
DIRECCIÓN	Carrera 4ª No. 72-35		No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD	BOGOTA		CORREO ELECTRÓNICO <u>cavelier@cavelier.com</u>
PAÍS	COLOMBIA		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN U.S.A.		CÓDIGO PAÍS US	(31) NÚMERO 61/375,284
(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 2010/08/20			
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. <u>13-0019213</u>	Fecha: <u>2013/02/27</u>
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL		
<i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>			
Nombre del Firmante LUZ CLEMENCIA DE PAEZ		Firma <u>Luz Clemencia De Páez</u> <u>TP # 23555 @ 55</u>	
C.C 35.456.344 de Usaquen		Tarjeta Profesional 23.555	

17	ANEXOS
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: <u>62</u> 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: <u>21</u> 3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios: 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de DOW AGROSCIENCES LLC 10. ☒ Dos (2) documentos que legalmente prueba la cesión de los inventores al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$500.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
23 February 2012 (23.02.2012)

(10) International Publication Number
WO 2012/024483 A1

(51) International Patent Classification:
A01N 33/26 (2006.01) A61K 31/15 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2011/048242

(22) International Filing Date:
18 August 2011 (18.08.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/375,284 ✓ 20 August 2010 (20.08.2010) US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **SHABER, Steven, H.** [US/US]; 10948 Perry Pear Drive, Zionsville, IN 46077 (US). **WEBSTER, Jeffery, D.** [US/US]; 7581 W. Oakwood Court, New Palestine, IN 46163 (US). **YOUNG, David, H.** [US/US]; 5263 Navajo Way, Carmel, IN 46033 (US).

(74) Agent: **ARNETT, Charles**; Dow AgroSciences LLC, 9330 Zionsville Rd, Indianapolis, Indiana 46268 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: SYNERGISTIC FUNGICIDAL AND ALGICIDAL COMPOSITIONS INCLUDING 2-HYDROXYPHENYLALDEHYDE AND 2-HYDROXYPHENYLKETONE HETEROCYCLOYLHYDRAZONES AND COPPER

(57) Abstract: The present invention relates to the use of mixtures containing 2- hydroxyphenylaldehyde and 2-hydroxyphenylketone heterocycloylhydrazone compounds and copper for controlling the growth of fungi and algae.

WO 2012/024483 A1

COMPOSICIONES FUNGICIDAS Y ALGUICIDAS SINÉRGICAS
QUE INCLUYEN HETEROCICLOILHIDRAZONAS DE 2-
HIDROXIFENILALDEHÍDO Y 2-HIDROXIFENILCETONA Y
COBRE

5

Referencia Cruzada y Solicitudes Relacionadas

Esta solicitud reclama el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de los EE.UU. No. de Serie 61/375,284 presentada el 20 de agosto del 2010, la cual se incorpora expresamente como referencia en la presente.

10

Campo de la Invención

La presente invención se refiere al uso de hidrazonas en combinación con cobre, fungicidas basadas en cobre, alguicidas basadas en cobre u otros materiales que contienen cobre como mezclas fungicidas o alguicidas sinérgicas.

15

Antecedentes de la Invención

Se utiliza cobre para controlar el crecimiento de organismos, especialmente microorganismos, en una variedad de aplicaciones tales como aquellas descritas en el *Manual de Compuestos y Aplicaciones de Cobre (Handbook of Copper Compounds and Applications)*, editado por H. W. Richardson y publicado por Marcel Dekker, Inc. New York (1997), que se incorpora expresamente como referencia en la presente. Estas aplicaciones pueden incluir su uso en la agricultura para controlar un amplio rango de enfermedades fúngicas y

20

25

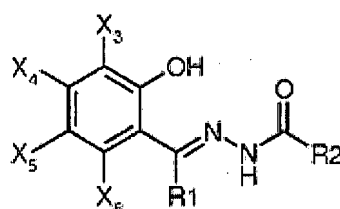
bacterianas de las plantas. Productos de cobre pueden también utilizarse como biocidas acuáticas en ambientes frescos o marinos. Los productos de cobre pueden utilizarse en aplicaciones antiincrustantes y para controlar organismos no
5 deseados en estanques y lagos basados en la toxicidad de cobre hacia las algas, los hongos, los macrófitos y los moluscos. Materiales basados en cobre pueden también utilizarse como conservantes de la madera y en otros materiales para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias. Otros usos
10 también incluyen matar raíces de las plantas en los sistemas de alcantarillado.

Estudios de evaluación de riesgos ecológicos han demostrado que los productos de cobre, que normalmente se aplican a dosis elevadas, puede ser tóxico para aves,
15 mamíferos, peces y otras especies acuáticas ("Reregistration Eligibility Decision (RED) for Coppers," EPA 738-R-06-020, Julio del 2006, que se incorpora expresamente como referencia en la presente). Así, mientras que el cobre es un agente muy útil para controlar el crecimiento de organismos no deseados en
20 distintos entornos o ambientes, es deseable minimizar la cantidad de cobre aplicado.

Breve Descripción de la Invención

Una modalidad ejemplar de la presente descripción incluye una mezcla sinérgica para controlar el crecimiento de hongos y
25 algas, la mezcla sinérgica incluye cobre un compuesto de

hidrazona de la Fórmula I:



Fórmula I

R₁ es H, o alquilo de C₁-C₆;

R₂ es un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros, aromático, saturado o parcialmente saturado cuyos miembros consisten de carbono y al menos un átomo distinto de O, N o S que puede opcionalmente fusionarse con un segundo anillo sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros, aromático, saturado, o parcialmente saturado cuyos miembros consisten de carbono o cuyos miembros consisten de carbono y uno o más átomos distintos de O, N o S;

X₃ es H, halógeno, o alquenilo de C₂-C₆;

X₄ es H;

X₅ es H o halógeno; y

X₆ es H;

con la condición de que X₅ y X₆ puedan formar un anillo fusionado aromático de 6 miembros que consiste de carbono e hidrógeno.

El término "alquilo" se refiere a una cadena de carbono ramificada, no ramificada o cíclica, incluyendo metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, butilo terciario, pentilo,

hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares.

El término "cicloalquilo" se refiere a un sustituyente saturado monocíclico o policíclico que consiste de carbono e
5 hidrógeno.

El término "alquenilo" se refiere a una cadena de carbono ramificada, no ramificada o cíclica que contiene uno o más dobles enlaces que incluyen etenilo, propenilo, butenilo, isopropenilo, isobutenilo, ciclohexenilo, y similares.

10 El término "alquinilo" se refiere a una cadena de carbono ramificada o no ramificada que contiene uno o más triples enlaces que incluyen propinilo, butinilo y similares.

Como se utiliza en esta especificación, el término 'R' se refiere al grupo que consiste de alquilo de C_1-C_6 , alquenilo de C_2-C_6 , alquinilo de C_2-C_6 , cicloalquilo de C_3-C_6 , haloalquilo de C_1-C_6 , haloalquenilo de C_2-C_6 , haloalquinilo de C_2-C_6 , o halocicloalquilo de C_3-C_6 , a menos que se establezca de otra
15 manera.

El término "alcoxi" se refiere a un sustituyente $-OR$.

20 El término "alquiltio" se refiere a un sustituyente $-SR$.

El término "haloalquiltio" se refiere a un alquiltio, el cual es sustituido con Cl, F, I o Br o cualquier combinación de los mismos.

El término "ciano" se refiere a un sustituyente $-C\equiv N$.

25 El término "hidroxilo" se refiere a un sustituyente $-OH$.

El término "haloalcoxi" se refiere a un sustituyente -OR-X, en donde X es Cl, F, Br, o I, o cualquier combinación de los mismos.

El término "haloalquilo" se refiere a un alquilo, el cual es
5 sustituido con Cl, F, I, o Br o cualquier combinación de los mismos.

El término "halocicloalquilo" se refiere a un sustituyente saturado monocíclico o policíclico que consiste de carbono e hidrógeno, el cual es sustituido con Cl, F, I, o Br o cualquier
10 combinación de los mismos.

El término "haloalquenilo" se refiere a un alquenilo, el cual es sustituido con Cl, F, I, o Br o cualquier combinación de los mismos.

El término "haloalquinilo" se refiere a un alquinilo, el cual
15 es sustituido con Cl, F, I, o Br o cualquier combinación de los mismos.

El término "halógeno" o "halo" se refiere a uno o más átomos de halógeno, definidos como F, Cl, Br, e I.

El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático
20 cíclico que consiste de hidrógeno y carbono.

El término "heteroarilo" se refiere a un sustituyente cíclico que puede ser completamente insaturado, en donde la estructura cíclica contiene al menos un carbono y al menos un heteroátomo, en donde el heteroátomo es nitrógeno, azufre u
25 oxígeno.

El término "fenoxi" se refiere a un sustituyente $-O$ con un anillo completamente insaturado de seis miembros que consiste de hidrógeno y carbono.

El término "nitro" se refiere a un sustituyente $-NO_2$.

5 El término "bencilo" se refiere a un $-CH_3$ sustituido con un anillo completamente insaturado de seis miembros que consiste de hidrógeno y carbono.

El término "benzoilo" se refiere a un carbonilo sustituido con un anillo completamente insaturado de seis miembros que
10 consiste de hidrógeno y carbono.

El término "anillo heterocíclico" se refiere a una estructura cíclica que puede estar completamente o parcialmente saturada o completamente insaturada, en donde la estructura cíclica contiene al menos un carbono y al menos un heteroátomo, en
15 donde el heteroátomo es nitrógeno, azufre u oxígeno.

El término "azido" se refiere a un sustituyente $-N_3$.

Ciertos compuestos descritos en este documento pueden existir como uno o más isómeros. Será apreciado por aquellos expertos en la técnica que un isómero puede ser más activo que
20 los otros. Las estructuras descritas en la presente descripción se dibujan en una única forma geométrica para mayor claridad, pero se pretende abarcar todas las formas geométricas o tautoméricas de la molécula.

Características y ventajas adicionales de la presente
25 invención serán evidentes para los expertos en la técnica tras

la consideración de la siguiente descripción detallada de las modalidades ilustrativas que ejemplifican el mejor modo de llevar a cabo la invención como se percibe actualmente.

Descripción Detallada de la Invención

5 Las modalidades de la invención descritas en la presente no están destinadas para ser exhaustivas o para limitar la invención a las formas precisas descritas. Más bien, las modalidades seleccionadas para la descripción de han elegido para permitir que un experto en la técnica poner en práctica la
10 invención. Aunque la descripción está descrita como una combinación de cobre sinérgica, fungicidas basados en cobre, alguicidas basados en cobre u otros materiales que contienen cobre y una hidrazona o derivado de hidrazona se debe entender que los conceptos presentados en este documento
15 pueden ser utilizados en diversas aplicaciones y no deben ser limitados.

Las mezclas de la presente invención tienen actividad fungitóxica contra los hongos fitopatógenos, contra patógenos fúngicos de mamíferos, incluyendo humanos, y contra el
20 deterioro de la madera causando hongos. Las mezclas de la presente invención pueden tener actividad fungitóxica de espectro amplio, particularmente contra hongos fitopatógenos. Son activos contra los hongos de una variedad de clases incluyendo Deuteromicetos (Fungi Imperfecti), Basidiomicetos,
25 Oomicetos y Ascomicetos. Más particularmente, el método de

esta invención proporciona actividad contra organismos incluyendo, pero no limitados a, las especies de *Phytophthora*, *Plasmopara viticola*, *Pseudoperonospora cubensis*, especies de *Pythium*, *Pyricularia oryzae*, especies de *Colletotrichum*,
5 especies de *Helminthosporium*, especies de *Alternaria*, *Septoria nodorum*, *Leptosphaeria nodorum*, *Ustilago maydis*, *Erysiphe graminis*, especies de *Puccinia*, especies de *Sclerotinia*, *Sphaerotheca fuliginea*, especies de *Cercospora*, especies de *Rhizoctonia*, *Uncinula necator*, *Septoria tritici*, y *Podosphaera*
10 *leucotricha*.

El método de la presente invención también proporciona actividad contra patógenos fúngicos de mamíferos (incluyendo humanos) que incluyen, pero no están limitados a, las especies de *Candida* tales como *C. albicans*, *C. glabrata*, *C. parapsilosis*,
15 *C. krusei*, y *C. tropicalis*, especies de *Aspergillus* tales como *Aspergillus fumigatus*, especies de *Fusarium*, *Coccidioides immitis*, *Cryptococcus neoformans*, *Histoplasma capsulatum*, especies de *Microsporum*, y especies de *Tricophyton*. El método de la presente invención también proporciona actividad contra
20 los hongos que causan deterioro de la madera tales como *Gleophyllum trabeur*, *Phialophora mutabilis*, *Poria palcenta* y *Trametes versicolor*.

La presente invención contempla todos los vehículos por los cuales la composición de la presente invención pueden ser
25 formulados para suministrar y usar como una composición

pesticida, incluyendo soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos humectables y gránulos dispersables en agua, concentrados emulsificables, gránulos, polvos, cebos, y similares, Típicamente, son aplicadas formulaciones después de

5 la dilución de la formulación concentrada con agua como soluciones, suspensiones o emulsiones acuosas, o combinaciones de las mismas. Tales soluciones, suspensiones o emulsiones son producidas de formulaciones solubles en agua, suspendidas en agua o suspendibles en agua,

10 emulsionada en agua o emulsionable o emulsificable en agua o combinaciones de las mismas las cuales son sólidas, incluyendo y normalmente conocidas como polvos humectables o gránulos dispersables en agua; o líquidos que incluye y normalmente conocidos como concentrados emulsionables, suspensiones

15 acuosas o concentrados de suspensión, y emulsiones acuosas o emulsiones en agua, o mezclas de las mismas tales como emulsiones en suspensión. Como se apreciará fácilmente, cualquier material al que se puede añadir esta composición se puede utilizar, siempre que proporcionen la utilidad deseada sin

20 una interferencia significativa con la actividad deseada de los ingredientes pesticidamente activos como agentes pesticidas y la vida útil mejorada residual o disminución de la concentración eficaz se logra.

Polvos humectables, que puede ser compactados para

25 formar gránulos dispersables en agua, comprenden una mezcla

íntima de uno o más de los ingredientes pesticidamente activos, un portador inerte y tensioactivos. La concentración del ingrediente pesticidamente activo en el polvo humectable es normalmente de aproximadamente 10 por ciento a 5 aproximadamente 90 por ciento en peso con base en el peso total del polvo humectable, de más preferencia aproximadamente 25 por ciento en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso. En la preparación de formulaciones de polvo humectables, los ingredientes pesticidamente activos pueden 10 ser compuestos con cualquier sólido finamente dividido, tal como pirofilita, talco, tiza, yeso, tierra de Fuller, bentonita, atapulgita, almidón, caseína, gluten, arcillas de montmorillonita, tierras diatomáceas, silicatos purificados o similares. En tales operaciones, el portador finamente dividido y tensioactivos son 15 típicamente mezclados con los compuestos y molidos.

Concentrados emulsionables del ingrediente pesticidamente activo comprenden una concentración conveniente, tal como de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso del ingrediente 20 pesticidamente activo, en un líquido adecuado, con base en el peso total del concentrado. Los ingredientes pesticidamente activos son disueltos en un portador inerte, el cual es ya sea un solvente miscible en agua o una mezcla de solventes orgánicos inmiscibles en agua, y emulsificantes o emulsionantes. Los 25 concentrados pueden ser diluidos con agua y aceite para formar

mezclas pulverizadas en la forma de emulsiones aceite-en-agua. Solventes orgánicos útiles incluyen productos aromáticos, especialmente las porciones de petróleo naftalénico y olefínico de alto punto de ebullición tales como nafta aromática pesada.

5 Otros solventes orgánicos pueden también utilizarse, tales como, por ejemplo, solventes terpénicos, incluyendo derivados de colofonia, cetonas alifáticas, tales como ciclohexanona, y alcoholes complejos, tales como 2-etoxietanol.

Emulsificantes que pueden ser empleados ventajosamente
10 en la presente pueden ser determinados fácilmente por aquellos expertos en la técnica e incluyen emulsificadores no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos, o una mezcla de dos o más emulsificadores. Ejemplos de emulsificadores no iónicos útiles en la preparación de concentrados emulsificables incluyen los
15 éteres polialquilenglicólicos y productos de condensación de alquilo y arilfenoles, alcoholes alifáticos, aminas alifáticas o ácidos grasos con óxido de etileno, óxidos de propileno tales como alquilfenoles etoxilados y ésteres carboxílicos esterificados con el poliol o polioxilalquilenos. Emulsificadores
20 catiónicos incluyen compuestos de amonio cuaternario y sales de amina grasa. Emulsificadores aniónicos incluyen las sales solubles en aceite (por ejemplo, calcio) de ácidos alquilaril sulfónicos, sales solubles en aceite de éteres poliglicólicos sulfatados y sales apropiadas de éter poliglicólicos fosfatados.

25 Líquidos orgánicos representativos que pueden ser

empleados en la preparación de concentrados emulsificables son los líquidos aromáticos tales como xileno, fracciones de propilbenceno; o fracciones de naftaleno mixtos, aceites minerales, líquidos orgánicos aromáticos sustituidos, tales como ftalato de dioctilo; queroseno; dialquilamidas de diversos ácidos grasos, particularmente las dimetil amidas; y éteres glicólicos tales como el éter n-butílico, éter etílico o éter metílico de dietilenglicol, y el éter metílico de trietilenglicol y similares. Mezclas de dos o más líquidos orgánicos pueden también emplearse en la preparación del concentrado emulsificable. Agentes tensioactivos emulsificables se emplean típicamente en formulaciones líquidas y en una cantidad de 0.1 a 20 por ciento en peso con base en el peso combinado de los agentes emulsificantes. Las formulaciones pueden también contener otros aditivos compatibles, por ejemplo, reguladores del crecimiento de plantas y otros compuestos biológicamente activos utilizados en la agricultura.

Suspensiones acuosas comprenden suspensiones de uno o más ingredientes pesticidamente activos insolubles en agua dispersados en un vehículo acuoso a una concentración en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso, con base en el peso total de la suspensión acuosa. Son preparadas suspensiones moliendo finamente uno o más de los ingredientes pesticidamente activos, y mezclando vigorosamente el material molido en un vehículo comprendido

(8)

de agua y tensioactivos elegidos de los mismos tipos discutidos anteriormente. Otros componentes, tales como sales inorgánicas y gomas sintéticas o naturales, pueden también agregarse para aumentar la densidad y viscosidad del vehículo acuoso. Con frecuencia es más eficaz triturar y mezclar al mismo tiempo preparando la mezcla acuosa y homogeneizándola en un implemento o utensilio tal como un molino de arena, molino de bolas, u homogeneizador de tipo pistón.

10 Emulsiones acuosas comprenden emulsiones de uno o más ingredientes pesticidamente activos insolubles en agua emulsificados en un vehículo acuoso a una concentración típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso, con base en el peso

15 total de la emulsión acuosa. Si el ingrediente pesticidamente activo es un sólido, debe ser disuelto en un solvente adecuado inmiscible en agua antes de la preparación de la emulsión acuosa. Las emulsiones son preparadas emulsificando el ingrediente pesticidamente activo líquido o solución inmiscible

20 en agua de las mismas en un medio acuoso típicamente con la inclusión de tensioactivos y auxiliares en la formación y estabilización de la emulsión como se describe anteriormente. Esto se logra a menudo con la ayuda de mezclado vigoroso proporcionada por mezcladores de alto cizallamiento u

25 homogeneizadores.

Las composiciones de la presente invención pueden también ser formulaciones granulares, que son particularmente útiles para aplicaciones al suelo. Las formulaciones granulares normalmente contienen de aproximadamente 0.5 a 5 aproximadamente 10 por ciento en peso, con base en el peso total de la formulación granular de los ingredientes pesticidamente activos, dispersados en un portador inerte que consiste completamente o en gran parte de material inerte grueso dividido tal como atapulgita, bentonita, diatomita, arcilla 10 o una sustancia barata similar. Tales formulaciones son preparadas normalmente al disolver los ingredientes pesticidamente activos en un solvente adecuado y aplicándolos a un portador granular que ha sido preformado al tamaño de partícula apropiado, en el intervalo de aproximadamente 0.5 a 15 aproximadamente 3 mm. Un solvente adecuado es un solvente en el cual el compuesto es sustancialmente o completamente soluble. Tales formulaciones pueden también ser preparadas haciendo una masa o pasta del portador o excipiente y del compuesto y del solvente, y triturando y secando para obtener 20 la partícula granular deseada.

Pueden prepararse polvos mezclando íntimamente uno o más de los ingredientes pesticidamente activos en forma de polvo con un vehículo agrícola adecuado en polvo, tal como, por ejemplo, arcilla caolín, suelo de roca volcánica, y similares. Los 25 polvos pueden contener adecuadamente de aproximadamente 1

a aproximadamente 10 por ciento en peso de los compuestos, con base en el peso total del polvo.

Las formulaciones pueden contener adicionalmente tensioactivos adyuvantes para mejorar la deposición, humectación y penetración de los ingredientes pesticidamente activos en el sitio de destino como un cultivo o un organismo. Estos tensioactivos adyuvantes pueden emplearse opcionalmente como un componente de la formulación o como una mezcla de depósito. La cantidad de tensioactivo adyuvante variará típicamente de 0.01 a 1.0 por ciento en volumen, con base en un volumen de agua pulverizada, de preferencia de 0.05 a 0.5 por ciento en volumen. Tensioactivos adyuvantes adecuados incluyen, pero no están limitados a nonilfenoles etoxilados, alcoholes sintéticos o naturales etoxilados, sales de los ésteres de ácidos sulfosuccínicos, organosiliconas etoxiladas, aminas grasas etoxiladas y mezclas de tensioactivos con aceites mineral o vegetal.

Las formulaciones pueden incluir opcionalmente combinaciones que contienen otros compuestos pesticidas. Tales compuestos pesticidas adicionales pueden ser fungicidas, insecticidas, nematocidas, miticidas, artropodicidas, bactericidas o combinaciones de los mismos que son compatibles con las mezclas de la presente invención en el medio seleccionado para aplicación, y no antagonistas para la actividad de las mezclas presentes. Por consiguiente, en tales

modalidades, el otro compuesto pesticida se emplea como un agente tóxico suplementario para el mismo o para un uso pesticida diferente. Las mezclas de la presente invención y el compuesto pesticida en la combinación pueden generalmente estar presentes en una relación en peso de 1:100 a 100:1.

Para uso farmacéutico, las mezclas descritas en la presente pueden ser tomadas hasta en vehículos farmacéuticamente aceptables, tales como, por ejemplo, soluciones, suspensiones, tabletas, cápsulas, ungüentos, elíxires y composiciones inyectables. Las preparaciones farmacéuticas pueden contener de 0.1% a 99% en peso de ingrediente activo. Las preparaciones que están en forma de dosis única, "forma de dosificación unitaria", de preferencia contienen de 20% a 90% de ingrediente activo, y las preparaciones que no están en forma de dosis única de preferencia contienen de 5% a 20% de ingrediente activo. Como se utiliza en la presente, el término "ingrediente activo" se refiere a mezclas descritas en la presente, sales de las mismas, hidratos, y mezclas con otros compuestos farmacéuticamente activos. Formas unitarias de dosificación tales como, por ejemplo, tabletas o cápsulas, típicamente contienen de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 1.0 g de ingrediente activo.

Las mezclas de la presente invención pueden también combinarse con otros fungicidas agrícolas para formar mezclas

fungicidas y mezclas sinérgicas de las mismas. Las mezclas fungicidas de la presente invención son con frecuencia aplicadas en conjunto con uno o más fungicidas distintos para controlar una variedad más amplia de enfermedades no deseables. Cuando se utiliza en conjunto con otros fungicidas, las mezclas reclamadas actualmente pueden formularse con los otros fungicidas, mezclarse en tanque con los otros ingredientes o aplicarse sustancialmente con los otros fungicidas. Tales fungicidas distintos incluyen amisulbrom 2-
10 (tiocianatometiltio)-benzotiazol, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, antimicina, Ampelomyces, quiscualis, azaconazol, azoxistrobina, *Bacillus subtilis*, cepa QST713 de *Bacillus subtilis*, benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb-isopropilo, sal de bencilaminobenceno-sulfonato (BABS), bicarbonatos,
15 bifenilo, bismertiazol, bitertanol, bixafen, blasticidin-S, bórax, boscalid, bromuconazol, bupirimato, BYF 1047, polisulfuro de calcio, captafol, captan, carbendazim, carboxina, carpropamid, carvone, clazafenona, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, *Coniothyrium minitans*, ciazofamid, ciflufenamid, cimoxanilo,
20 ciproconazol, ciprodinilo, cumarina, dazomet, debacarb, bis-(ditiocarbamato) de etileno-diamonio, diclofluanid, diclorofeno, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, ion difenzoquat, diflumetorim, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinobuton, dinocap, difenilamina,
25 ditianon, dodemorf, acetato de dodemorf, dodina, base libre de

dodina, edifenfos, enestrobina, epoxiconazol, etaboxam, etoxiquin, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fempiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fempirazamina, fentina, acetato de
5 fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumorf, fluopicolida, fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, formaldehído, fosetilo, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina,
10 acetatos de guazatina, GY-81, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris(albesilato) de iminoctadina, yodocarb, ipconazol, ipfenpirazolona, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolan, isopirazam, isotianilo,
15 clorhidrato de kasugamicina hidratada, cresoxim-metilo, laminarina, mancopper, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepanipirim, mepronilo, meptil-dinocap, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro de mercurio, metalaxilo, mefenoxam, metalaxil-M, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio,
20 metconazol, metasulfocarb, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, metiram, metominostrobin, metrafenona, mildiomicina, miclobutanilo, nabam, nitrotal-isopropilo, nuarimol, octilinona, ofurace, ácido oleico (ácidos grasos), orisastrobina, oxadixilo, oxina-cobre, fumarato de oxpocanzol, oxicarboxina,
25 pefurazoato, penconazol, pencicuron, pentaclorofenol, laurato

de pentaclorofenilo, pentiopirad, acetato de fenilmercurio, ácido
 fosfónico, ftalida, picoxistrobina, polioxina B, polioxinas,
 polioxorim, bicarbonato de potasio, hidroxiquinolin-sulfato de
 potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb,
 5 clorhidrato de propamocarb, propiconazol, propineb, pro-
 quinazid, protioconazol, piraclostrobina, pirazofos, piribencarb,
 piributicarb, pirifenox, pirimetanilo, piriofenona, piroquilon,
 quinoclamina, quinoxifen, quintozeno, extracto de *Reynoutria*
sachalinensis, siltiofam, simeconazol, 2-fenilfenóxido de sodio,
 10 bicarbonato de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, azufre, SYP-
 Z071, SYP-048, SYP-Z048, aceites de alquitrán, tebuconazol,
 tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato-
 metilo, tiram, tiadinilo, tolclofos-metilo, tolilfluanid, triadimefon,
 triadimenol, triazolopirimidina, triazoxida, triciclazol, tridemorf,
 15 trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina,
 vinclozolin, zineb, ziram, zoxamida, *Candida oleophila*,
Fusarium cocysporum, *Gliocladium* spp., *Phlebiopsis gigantea*,
Streptomyces griseoviridis, *Trichoderma* spp., (RS)-N-(3,5-
 diclorofenil)-2-(metoximetil)-succinimida, 1,2-dicloropropano,
 20 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroacetona hidratada, 1-cloro-2,4-
 dinitronaftaleno, 1-cloro-2-nitropropano, 2-(2-heptadecil-2-
 imidazolin-1-il)etanol, 1,1,4,4-tetraóxido de 2,3-dihidro-5-fenil-
 1,4-diti-ina, acetato de 2-metoxietilmercurio, cloruro de 2-
 metoxietilmercurio, silicato de 2-metoxietilmercurio, 3-(4-
 25 clorofenil)-5-metilrodanina, 4-(2-nitroprop-1-enil)fenil-

tiocianatemo, ampropilfos, anilazina, azitiram, polisulfuro de bario, Bayer 32394, benodanilo, benquinox, bentaluron, benzamacrilo; benzamacril-isobutilo, benzamorf, binapacrilo, sulfato de bis(metilmercurio), óxido de bis(tributil-estaño),
5 butiobato, cromato-sulfato de cadmio-calcio-cobre-zinc, carbamorf, CECA, clobentiazona, cloraniformetano, clorfenazol, clorquinox, climbazol, ciclafuramid, cipendazol, ciprofuram, decafentina, diclona, diclozolina, diclobutrazol, dimetirimol, dinocton, dinosulfon, dinoterbon, dipiritiona, ditalimfos,
10 dodicina, drazoxolon, EBP, ESBP, etaconazol, etem, etirim, fenaminosulf, fenapanil, fenitropan, 5-fluorocitosina y profungicidas de los mismos, fluotrimazol, furcabanilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, halacrinato, Hercules 3944, hexiltiofos, ICIA0858,
15 isopanfos, isovalediona, mebenilo, mecarbinzid, metazoxolon, metfuroxam, diciandiamida de metilmercurio, metsulfovax, milneb, anhídrido mucoclórico, miclozolin, N-3,5-diclorofenil-succinimida, N-3-nitrofenil-itaconimida, natamicina, N-etilmercurio-4-toluensulfonanilida, bis(dimetil-ditiocarbamato)
20 de níquel, OCH, dimetilditiocarbamato de fenilmercurio, nitrato de fenilmercurio, fosdifen, picolinamida UK-2A y derivados de los mismos, protiocarb; clorhidrato de protiocarb, piracarbolid, piridinitrilo, piroxiclor, piroxifur, quinacetol; sulfato de quinacetol, quinazamid, quinconazol, rabenzazol, salicilanilida,
25 SSF-109, sultropen, tecoram, tiadifluor, ti-ciofen, tioclorfenfim,

tiofanato, tioquinox, tioximid, triamifos, triarimol, triazbutilo, triclamida, urbacid, zarilamida, y cualesquiera combinaciones de los mismos.

Las mezclas de la presente invención pueden también
5 combinarse con otros compuestos antifúngicos utilizados para controlar infecciones en mamíferos para formar mezclas fungicidas y mezclas sinérgicas de los mismos. Las mezclas fungicidas de la presente invención pueden aplicarse en conjunto con uno o más compuestos antifúngicos distintos o sus
10 sales farmacéuticamente aceptables para controlar una variedad más amplia de enfermedades no deseables. Cuando se utiliza en conjunto con otros compuestos antifúngicos, las mezclas reclamadas actualmente pueden formularse con los otros compuestos antifúngicos, co-administrados con los otros
15 compuestos antifúngicos o aplicados secuencialmente con los otros compuestos antifúngicos. Compuestos antifúngicos típicos incluyen, pero no están limitados a compuestos seleccionados del grupo que consiste de un azol tal como fluconazol, voriconazol, itraconazol, cetoconazol, y miconazol, un polieno
20 tal como anfotericina B, nistatina o formas liposomales y lípidos de los mismos tales como Abelcet, AmBisome y Anfocilo, un inhibidor de nucleótido-purina tal como 5-fluorocitosina, una polioxina tal como nicomicina, y pneumocandina o derivados de equinocandina tales como caspofungina y micofungina.

25 Adicionalmente, las mezclas de la presente invención

pueden combinarse con otros pesticidas, incluyendo insecticidas, nematocidas, miticidas, artropodicidas, bactericidas o combinaciones de los mismos que son compatibles con las mezclas de la presente invención en el medio seleccionado para aplicación, y no antagonistas para la actividad de las mezclas presentes para formar mezclas pesticidas y mezclas sinérgicas de las mismas. Las mezclas fungicidas de la presente invención son con frecuencia aplicadas en conjunto con uno o más pesticidas distintos para controlar una variedad más amplia de pestes o plagas no deseables. Cuando se utiliza en conjunto con otros pesticidas, las mezclas actualmente reclamadas pueden formularse con los otros pesticidas, tanque de mezclado con los otros pesticidas o aplicados secuencialmente con los otros pesticidas.

Insecticidas típicos incluyen, pero no están limitados a: insecticidas antibióticos tales como alosamidina y turingiensina; insecticidas de lactona macrocíclicas tales como espinosad; insecticidas de avermectina tales como abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina y selamectina; insecticidas de milbemicina tales como lepimectina, milbemectina, milbemicina-oxima y moxidectina; insecticidas arsénicas tales como arsenato de calcio, acetoarsenita de cobre; arsenato de cobre, arsenato de plomo, arsenita de potasio y arsenita de sodio; insecticidas botánicas tales como anabasina, azadiractina, d-limoneno, nicotina,

piretrinas, cinerinas, cinerina I, cinerina II, jasmolina I, jasmolina II, piretrina I, piretrina II, cuasia, rotenona, riania y sabadila; insecticidas de carbamato tales como bendiocarb y carbarilo; insecticidas de metilcarbamato de benzofuranilo tales como benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, decarbofuran y furatiocarb; insecticidas de dimetilcarbamato, dimitan, dimetilan, hiquincarb y pirimicarb; insecticidas de carbamato de oxima tales como alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxima, butoxi-carboxima, metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb y tiofanox; insecticidas de metilcarbamato de fenilo tales como alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacilo, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC y xililcarb; insecticidas de dinitrofenol tales como dinex, dinoprop, dinosam y DNOC; insecticidas de flúor tales como hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio y sulfluramid; insecticidas de formamidina tales como amitraz, clordimefrom, formetanato y formparanato; insecticidas fumigantes tales como acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo,

cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo y tetracloroetano; insecticidas inorgánicas tales como bórax, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, cloruro de mercurio, tiocianato de potasio y tiocianato de sodio; inhibidores de la
5 síntesis de quitina tales como bistrifluorona, buprofezina, clorfluazuron, ciromazina, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluoron, teflubenzuron y triflumuron; miméticos de hormonas juveniles tales como epofenonano, fenoxicarb, hidropreno,
10 quinopreno, metopreno, piriproxifeno, y tripreno; hormonas juveniles tales como hormona juvenil I, hormona juvenil II y hormona juvenil III; agonistas de la hormona de muda tales como cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida; hormonas de la muda tales como alfa-ecdisona y
15 ecdisterona; inhibidores de la muda tales como diofenolan; precocenos tales como precoceno I, precoceno II y precoceno III; reguladores del crecimiento de insectos no clasificados tales como diciclanilo; insecticidas análogos de nereistoxina tales como bensultap, cartap, tiociclam y tiosultap; insecticidas
20 nicotinoides tales como flonicamid; insecticidas de nitroguanidina tales como clotianidina, dinotefuran, imidacloprid y tiametoxam; insecticidas de nitrometileno tales como nitepiram y nitiazina; insecticidas de piridilmetil-amina tales como acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram y tiacloprid;
25 insecticidas organoclorados tales como bromo-DDT, canfeclor,

DDT, pp'-DDT, etil-DDD, HCH, gamma-HCH, lindano, metoxiclor, pentaclorofenol y TDE; insecticidas de ciclodieno tales como aldrina, bromocicleno, clorbicicleno, clordano, clordecona, dieldrina, dilor, endosulfan, endrin, HEOD, heptaclor, HHDN, 5 isobenzan, isodrina, quelvan y mirex; insecticidas de organofosfato tales como bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidon, propafos, TEPP y tetraclorvinfos; 10 insecticidas de organotiofosfato tales como dioxabenzofos, fosmetilan y fentoato; insecticidas de organotiofosfato alifático tales como acetión, amitón, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefion, demefion-O, demefion-S, demeton, demeton-O, demeton-S, demeton-metilo, demeton-O-metilo, demeton-S- 15 metilo, demeton-S-metilsulfon, disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malation, metacrifos, oxidemeton-metilo, oxideprofos, oxidisulfoton, forato, sulfotep, terbufos y tiometon; insecticidas de organotiofosfato de amina alifática tales como amidition, ciantoato, dimetoato, etoato-metilo, formotion, 20 mecarbam, ometoato, protoato, sofamida y vamidotión; insecticidas de organotiofosfato de oxima tales como clorfosima, fosima y fosim-metilo; insecticidas de organotiofosfato heterocíclico tales como azametifos, coumafos, coumitoato, dioxatión, endotión, menazon, morfotión, fosalona, 25 piraclofos, piridafentión y quinotión; insecticidas de

organotiofosfato de benzotiofano tales como ditiofos y
tiofos; insecticidas de organotiofosfato de benzotriazina tales
como azinfos-etilo y azinfos-metilo; insecticidas de
organotiofosfato de isoindol tales como dialifos y fosmet;
5 insecticidas de organotiofosfato de isoxazol tales como
isoxatión y zolaprofos; insecticidas de organotiofosfato de
pirazolopirimidina tales como clorprazofos y pirazofos;
insecticidas de organotiofosfato de piridina tales como
clorpirifos y clorpirifos-metilo; insecticidas de organotiofosfato
10 de pirimidina tales como butatiofos, etrimfos, lirimfos, pirimifos-
etilo, pirimifos-metilo, primidofos, pirimitato y tebupirimfos;
insecticidas de organotiofosfato de quinoxalina tales como
quinalfos y quinalfos-metilo; insecticidas de organotiofosfato de
tiadiazol tales como atidatión, litidatión, metidatión y
15 protidatión; insecticidas de organotiofosfato de triazol tales
como isazofos y triazofos; insecticidas de organotiofosfato de
fenilo tales como azotoato, bromofos, bromofos-etilo,
carbofenotión, clortiofos, cianofos, citioato, dicaptón,
diclofentión, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrotión, fensulfotión,
20 fentión, fentión-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos,
paratión, paratión-metilo, fencaptón, fosniclor, profenofos,
protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3 y trifenofos;
insecticidas de fosfonato tales como butonato y triclorfón;
insecticidas de fosfonotioato tales como mecarfón; insecticidas
25 de etilfosfonotioato de fenilo tales como fonofos y tricloronat;

insecticidas de fenilfosfonotioato de fenilo tales como cianofenfos, EPN y leptofos; insecticidas de fosforamidato tales como crufomato, fenamifos, fostietano, mefosfolano, fosfolano y pirimetafos; insecticidas de fosforamidotioato tales como
5 acefato, isocarbofos, isofenfos, metamidofos y propetanfos; insecticidas de fosforodiamida tales como dimefox, mazidox, mipafox y scradano; insecticidas de oxadiazina tales como indoxacarb; insecticidas de ftalimida tales como dialifos, fosmet y tetrametrina; insecticidas de pirazol tales como acetoprol,
10 cienopirafeno, etiprol, fipronilo, flufiprol, pirafluprol, piriprol, tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol; insecticidas de éster piretroide tales como acrinatrina, aletrina, bioaletrina, bartrina, bifentrina, bioetanometrina, cicletrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-
15 cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, thetañ-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato, esfenvalerato, flucitrinato, fluvalinato, tau-fluvalinato, furetrina, imiprotrina,
20 meperflutrina, metoflurtrina, permetrina, biopermetrina, transpermetrina, fenotrina, praletrina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina, bioresmetrina, cismetrina, teflutrina, teraletrina, tetrametrina, tetrametilflutrina, tralometrina y transflutrina; insecticidas de éster piretroide tales como etofenprox,
25 flufenprox, halfenprox, protrifenbuto y silafluofeno; insecticidas

de pirimidinamina tales como flufenimer y pirimidifeno; insecticidas de pirrol tales como clorfenapir; insecticidas de ácido tetrónico tales como espiromesifeno; insecticidas de tiourea tales como diafentiurón; insecticidas de urea tales como flucofurona y sulcofurona; e insecticidas no clasificadas tales como closantel, crotamitón, EXD, fenazaflor, fenoxacrim, flubendiamida, hidrametilnona, isoprothiolano, malonobeno, metaflumizona, metoxadiazona, nifluridida, piridabeno, piridalilo, rafoxanida, triaratenó, triazamato, meptildinocap, piribencarb y cualesquiera combinaciones de los mismos.

Las mezclas tienen intervalos amplios de eficacia como fungicidas. Las cantidades exactas de hidrazonas y materiales que contienen cobre a ser aplicadas es dependiente no solamente en los materiales específicos que son aplicados y cantidades relativas de hidrazona y cobre en las mezclas, sino también en la acción particular deseada, las especies fúngicas a ser controladas, y la etapa de crecimiento de las mismas, así como también la parte de la planta u otro producto a ser contactado con la mezcla. Así, todas las mezclas, y formulaciones que contienen las mismas, pueden ser no igualmente efectivas en concentraciones similares o contra las mismas especies fúngicas.

Las mezclas son efectivas en el uso con plantas en una enfermedad que inhibe y una cantidad fitológicamente aceptable. El término "enfermedad que inhibe y cantidad

fitológicamente aceptable" se refiere a una cantidad de una mezcla que mata o inhibe la enfermedad de la planta para la cual el control es deseado, pero no es significativamente tóxico a la planta. La cantidad exacta de una mezcla requerida varía con la enfermedad fúngica a ser controlada, el tipo de formulación empleado, el método de aplicación, las especies de plantas particulares, condiciones del clima, y similares. La dilución y velocidad de aplicación dependerá del tipo de equipo empleado, el método y frecuencia de aplicación deseado y enfermedades a ser controladas. Para el control foliar de infecciones fúngicas en plantas, la cantidad de cobre utilizada en la mezcla con hidrazona puede variar de 0.001 a 5 kilogramos por hectárea (kg/ha), y de preferencia de 0.05 a 1 kg/ha. La cantidad de hidrazona utilizada en la mezcla con cobre puede variar de 0.001 a 5 kg/ha, y de preferencia de 0.05 a 1 kg/ha. La relación molar de cobre a hidrazona puede variar de 0.1:1 a 10,000:1, de preferencia de 0.5:1 a 1000:1 y de más preferencia de 1:1 a 20:1.

Se deben entender que la cantidad preferida de un material de cobre que se mezcla con hidrazona en una aplicación dada puede estar influenciada por la disponibilidad de cobre a partir de otras fuentes tales como cobre presente en el suelo o el agua de riego, cobre presente en el follaje de fuentes naturales, cobre aplicado para el control de la enfermedad fúngica o bacteriana, cobre aplicado como un

componente fertilizante, cobre presente en el agua utilizada en la preparación de soluciones fungicidas para aplicaciones tales como en la aplicación por pulverización, cobre presente en formulaciones utilizadas en la preparación de soluciones por pulverización o polvos para aplicación, o cualquier otra fuente de cobre adecuada.

Para el control fúngico la hidrazona puede ser aplicada antes o después de la aplicación de cobre tal que la mezcla es generada en la ubicación o zona donde se desea el control fúngico. Adicionalmente, aplicaciones múltiples de cobre o puede ser aplicada la hidrazona.

Como un protector de semillas, la cantidad de tóxico cubierta sobre la semilla está normalmente en una tasa de dosificación de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 gramos (g) y de preferencia de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 g por 50 kilogramos (kg) de la semilla. Como un fungicida del suelo, el químico puede ser incorporado en el suelo o aplicado a la superficie normalmente a una tasa de 0.5 a aproximadamente 20 kg y de preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 kg/ha.

Las mezclas de la presente invención pueden tener un espectro de actividad alguicida amplio. Las algas que pueden ser controladas por el método de la presente invención incluyen especies individuales y cultivos mixtos. Ejemplos de especies controladas incluyen algas verdes tales como *Chlamydomonas*

reinhardtii, *Chlorella pyrenoidosa*, *Scenedsmus quadricauda*,
Chlorococcum oleofaciens, y especies de *Selenastrum*; algas
azul-verde (cianobacteria) tal como las especies *Phormidium*,
Anabaena flosaquae, *Nostoc commune*, especies de
5 *Osiffiatae*, especies de *Synechocystis*, y especies de
Synechococcus; y algas marinas tales como *Dunaliella parva*.

De acuerdo con el método de la presente invención, las
mezclas descritas en la presente pueden ser combinadas con
otros compuestos antialgas conocidos que incluyen: compuestos
10 de cloro/bromo, glutaraldehído, isotiazoles, isotiazolonas,
formulaciones de órgano-estaño, compuestos de amonio
cuaternario y triazinas.

La cantidad de la mezcla activa requerida para controlar
algas dependerá de muchos factores tales como, por ejemplo: el
15 tipo de superficie; la cantidad de agua presente; si la mezcla
activa es incorporada en una composición de recubrimiento,
aplicada directamente a un objeto, o agregada a una solución
acuosa u otra solución; y el tipo y extensión de la infestación
de algas.

20 Mientras que las mezclas descritas en la presente pueden
ser administradas solo para controlar las algas, es preferible
administrarlas como formulaciones. Las formulaciones útiles
comprenden uno o más compuestos y uno o más portadores o
vehículos aceptables. El término "vehículo aceptable" significa
25 un vehículo compatible con la mezcla activa y otros

ingredientes de la formulación y que no es tóxica al sistema o que no causará degradación del sistema. Las formulaciones de las mezclas pueden contener de 0.01 a 99.9 por ciento en peso de la mezcla. Más típicamente las soluciones y formulaciones
5 contendrán de 1.0 a 85 por ciento en peso de la mezcla. Formulaciones útiles incluyen soluciones acuosas, soluciones a base de solventes, polvos humectables, concentrados emulsificables, polvos, formulaciones granulares, gránulos (pellets), aerosoles, o concentrados fluidos de emulsión. En
10 tales formulaciones, los compuestos son extendidos con vehículos líquidos o sólidos y, cuando se desea, son incorporados tensioactivos adecuados.

En el caso de formulaciones de pulverización, es con frecuencia deseable para incluir uno o más adyuvantes, tales
15 como agentes humectantes, agentes de propagación, agentes dispersantes, adherentes (que se mezclan con insecticidas), adhesivos, agentes emulsificantes y similares. Tales adyuvantes comúnmente utilizados en la técnica pueden encontrarse en la John W. McCutcheon, Inc., publicación de
20 *Detergentes y Emulsificantes, Annual*, Allured Publishing Company, Ridgewood, New Jersey, U.S.A. Formulaciones de pulverización pueden administrarse utilizando métodos de aplicación común, tales como pulverizaciones hidráulicas de alto volumen convencionales, pulverizaciones de bajo volumen,
25 pulverización a chorro de aire, pulverizaciones aéreas,

pulverizaciones de mochila y de mano, y polvos. La dilución y velocidad de aplicación dependerá del tipo de equipo empleado, el método de aplicación, del área tratada, y las algas a ser controladas.

5 Las mezclas de la presente invención pueden también utilizarse para controlar las algas en aguas de torre de enfriamiento. En tales aplicaciones los componentes de hidrazona y cobre de las mezclas son mantenidas a una concentración de 0.001 ppm a la solubilidad límite del
10 compuesto, de preferencia de 0.01 a 200 ppm.

Además, los compuestos de la presente invención son útiles para impartir resistencia a las algas a recubrimientos o composiciones impregnadas. En tales aplicaciones, las mezclas son incorporadas en el recubrimiento o en la composición de
15 impregnación a una concentración de 0.1 a 10 por ciento en peso, de preferencia de 1 a 5 por ciento en peso.

Los compuestos de la presente invención pueden también ser útiles para impartir resistencia a las algas a productos de construcción tales como estuco, masillas para techos, masillas
20 para pared y recubrimientos de albañilería; en acabados y recubrimientos claros para proteger substratos subyacentes de las algas; para controlar las algas en acuarios, criaderos de peces, estanques de camarones, estanques de peces, moluscos y crustáceos de cultivo; para controlar algas en masas o
25 cuerpos recreativos y decorativos de agua tales como piscinas,

lagos, fuentes y estanques decorativos; para controlar algas en cuerpos de agua para uso industrial o municipal, tales como estanques de sedimentación o separación, estanques de tratamiento de residuos, y depósitos de agua; para controlar
5 algas en campos de cultivo hidropónico y de arroz; para controlar algas en el procesamiento y la fabricación de productos de pulpa y papel; y para inclusión en plásticos o en recubrimientos para plásticos para proteger contra las algas. Se debe tener cuidado en la selección de compuestos y dosis de
10 aplicación para evitar los efectos negativos en organismos no objetivos.

Las mezclas tienen amplios intervalos de eficacia como alguicidas. Las cantidades exactas de materiales que contienen hidrazonas y cobre a ser aplicados es dependiente no
15 solamente de los materiales específicos que son aplicados y de las cantidades relativas de hidrazona y cobre en las mezclas, sino también en la acción particular deseada, las especies de algas que son controladas, y la etapa de crecimiento de las mismas, así como la ubicación que se pone en contacto con la
20 mezcla. Así, todas las mezclas, y formulaciones que contienen lo mismo, pueden no ser igualmente efectivas en concentraciones similares o contra las mismas especies de algas.

La cantidad exacta de una mezcla requerida varía con las
25 especies de algas para ser controlada, el tipo de formulación

empleado, el método de aplicación, condiciones climáticas, y similares. La dilución y dosis de aplicación dependerá del tipo de equipo empleado, el método y la frecuencia de aplicación deseada y las especies de algas a ser controladas. La relación
5 molar de cobre a hidrazona en la mezcla activa puede variar de 0.1:1 a 10,000:1, de preferencia de 0.5:1 a 1000:1 y de más preferencia de 1:1 a 20:1.

Se debe entender que la cantidad preferida de un material de cobre que se mezcla con hidrazona en una aplicación dada
10 puede estar influenciada por la disponibilidad de cobre de otras fuentes tales como cobre presente en el cuerpo de agua o material a tratar, cobre presente en el agua o solvente utilizado en la preparación de soluciones alguicidas para aplicación tal como aplicación por pulverización, cobre presente en
15 formulaciones utilizadas en la preparación de soluciones por pulverización o polvos para aplicación, o cualquier otra fuente de cobre adecuada.

Para el control de algas la hidrazona puede aplicarse antes o después de la aplicación de cobre tal que la mezcla es
20 generada en la ubicación donde se desea controlar. Adicionalmente, aplicaciones múltiples de cobre o de la hidrazona pueden aplicarse.

Como se ejemplifica a continuación, hidrazonas de la presente invención, o sus complejos de metal, en una mezcla
25 con sales de cobre mono- o divalentes inorgánicas u orgánicas

o quelatos (referidos de aquí en adelante como "productos de cobre") aumentan la potencia biológica de productos de cobre, permitiendo una eficacia comparable o mejorada a bajas tasas de uso de cobre. Aunque no se pretende ser exhaustivo, los

5 productos de cobre que pueden estar mezclados con los compuestos de la presente invención para proporcionar potencia mejorada pueden incluir los siguientes: oxiclورو de cobre, octanoato de cobre, carbonato de amonio-cobre, arsenato de cobre, oxisulfato de cobre, formato de cobre,

10 propionato de cobre, oxiacetato de cobre, citrato de cobre, cloruro de cobre, cloruro de cobre-diamonio, nitrato de cobre, carbonato de cobre, fosfato de cobre, pirofosfato de cobre, EDTA disódico-cobre, EDTA de cobre-diamonio, oxalato de cobre, tartrato de cobre, gluconato de cobre, glicinato de cobre,

15 glutamato de cobre, aspartato de cobre, adipato de cobre, palmitato de cobre, estearato de cobre, caprilato de cobre, decanoato de cobre, undecilenato de cobre, neodecanoato de cobre, linoleato de cobre, oleato de cobre, borato de cobre, metansulfonato de cobre, sulfamato de cobre, acetato de cobre,

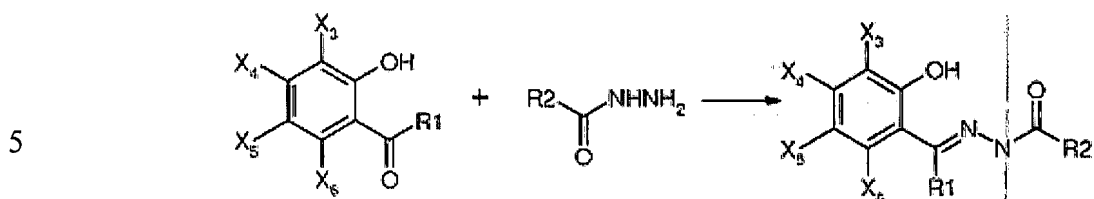
20 hidróxido de cobre, óxido de cobre, oxiclورو-sulfato de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre básico, oxina de cobre, 3-fenilsalicilato de cobre, cloruro-hidróxido de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre, sulfato de amonio-cobre, sulfato de cobre-magnesio, naftenato de cobre, etanolamina de cobre,

25 arsenato de cobre cromado, arsenato de cobre amoniacal,

arsenato de cobre-zinc amoniacal, borato de cobre amoniacal, mezcla Burdeos, cromato de cobre-zinc, cufraneb, sulfato de hidrazinio cúprico, cuprobam, materiales de nano-cobre, cloruro de didecildimetilamonio-cobre, Algimicina P11-C, Acuatrina, A&V-70, Cutrina-plus, Stocktrine II y K-Tea alguicida y cuando sea apropiado los hidratos de tales compuestos.

Métodos para la preparación de benzoilhidrazonas de salicilaldehído y benzoilhidrazonas de 2-hidroxifenilcetona de salicilaldehídos o 2-hidroxifenil-cetonas e hidrazidas de ácido benzoico son bien conocidos en la literatura. Estos métodos son fácilmente adaptables a la preparación de heterocicloilhidrazonas de 2-hidroxifenilaldehído y 2-hidroxifenilcetona mediante la sustitución de una hidrazida de ácido carboxílico heterocíclico para el material de partida de hidrazida de ácido benzoico. Además la preparación de complejos de metal de estos materiales es también bien conocida (ver por ejemplo Ainscough et al. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 77, 125-133, que se incorpora expresamente como referencia en la presente). La preparación de heterocicloilhidrazonas de 2-hidroxifenilaldehído y 2-hidroxifenilcetona de salicilaldehídos o 2-hidroxifenilcetonas y una hidrazida de ácido carboxílico heterocíclico está también bien documentada (ver, por ejemplo, Vergara et al. *J. Med. Chem.* **2009**, 44, 4954-4959; Gupta et al. *Polyhedron* **2009**, 28, 3577-3585; y Gadre et al. *Indian J. Chem., Sect. B* **2007**, 46B,

653-9, los cuales se incorporan expresamente como referencia en la presente).



Métodos de preparación de las hidrazidas precursoras son también bien conocidos. Las hidrazidas pueden prepararse, por ejemplo, de ácidos carboxílicos tales como en Maxwell et al. *J. Med. Chem.* **1984**, 27, 1565-1570 o como en Ramalakshmi et al. *Int. J. Chem. Sci.* **2008**, 6, 1213-1222, que se incorporan expresamente como referencia en la presente. Pueden también prepararse de ésteres carboxílicos tales como en Dydio et al. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1525-1530 o como en Chary et al. *Sulfur Letters*, **1988**, 8, 79-88, que se incorporan expresamente como referencia en la presente.

Así, la síntesis de cualquier heterocicloilhidrazona de 2-hidroxifenilaldehído o 2-hidroxifenilcetona de Fórmula I y sus complejos de metal está completamente descrito en donde el aldehído o la cetona de partida, y la hidrazida heterocíclica de partida, ácido o éster son descritos o están disponibles comercialmente.

Las hidrazonas descritas pueden también estar en la forma de sales e hidratos pesticidamente aceptables.

Los compuestos de Fórmula I pueden, por lo tanto,

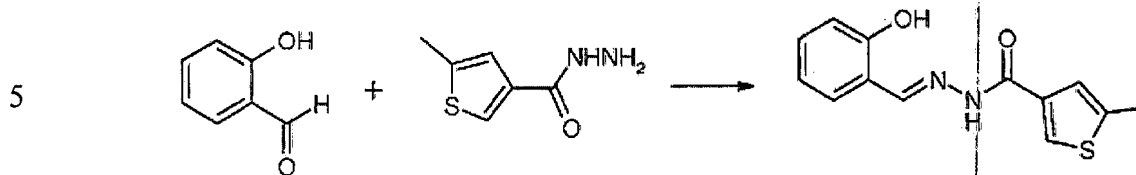
hacerse utilizando procedimientos químicos bien conocidos. Intermediarios no mencionados específicamente en esta descripción son ya sea disponibles comercialmente, pueden hacerse por rutas descritas en la literatura química, o pueden ser fácilmente sintetizados a partir de materiales de partida comerciales utilizando procedimientos estándar.

Los siguientes ejemplos están presentados para ilustrar los diversos aspectos de los compuestos de la presente descripción y no deben ser considerados como limitaciones de las reivindicaciones.

Método General A – Preparación de heterocicloilhidrazonas de 2-hidroxifenilaldehído y 2-hidroxifenilcetona de 2-hidroxifenilaldehídos o 2-hidroxifenilcetonas y una hidrazida de ácido carboxílico heterocíclico

Un 2-hidroxifenilaldehído o 2-hidroxifenilcetona se agitan juntos en un solvente adecuado, tal como alcohol etílico (EtOH) con o sin la adición de hasta 10% de ácido acético (HOAc), con una cantidad equimolar de una hidrazida de ácido carboxílico heterocíclico durante un período desde 1 a 24 horas (h) a una temperatura desde la temperatura ambiente a 60°C. Durante la reacción o tras el enfriamiento, el producto generalmente se precipita de la solución y se aísla por filtración. En casos donde el producto no se solidifique fácilmente, la adición de una pequeña cantidad de agua generalmente inicia la precipitación.

Ejemplo 1. Preparación de [1-(2-hidroxifenil)-metilideno]-hidrazida del ácido 5-metiltiofeno-3-carboxílico (Compuesto 24)



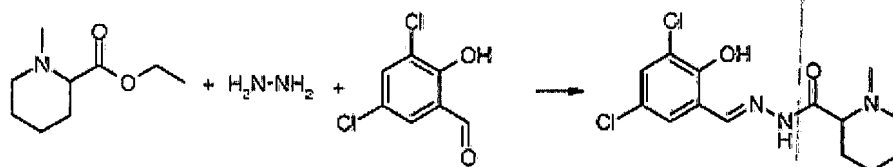
Salicilaldehído (200 miligramos (mg), 1.62 milimoles (mmol) e hidrazida del ácido 5-metiltiofeno-3-carboxílico (254 mg, 1.62 mmol) se agitaron juntos en EtOH (5 mililitros (mL)) a
 10 temperatura ambiente durante 3 horas. El sólido resultante se aisló por filtración para producir el material deseado (150 mg, 36%) como un sólido blanco: p.f. 180-182°C; RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ 11.86 (s, 1H), 11.22 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.54 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.33 – 7.25 (m, 2H), 6.97 – 6.87
 15 (m, 2H), 2.48 (s, 3H); ESIMS m/z 261 ([M+H]⁺).

Métodos General B – Preparación de heterocicloilhidrazonas de 2-hidroxifenilaldehído y 2-hidroxifenilcetona de 2-hidroxifenilaldehídos o 2-hidroxifenilcetonas, un éster de ácido carboxílico
 20 **heterocíclico, e hidracina.**

Un éster de ácido carboxílico heterocíclico e hidracina (3 a 20 equivalentes molares) se agitaron juntos en EtOH de 60 a 90°C durante un período de 1 a 72 horas. La mezcla de reacción cruda se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó
 25 para eliminar el solvente y el exceso de hidracina. El residuo y

un 2-hidroxifenilaldehído o 2-hidroxifenilcetona (1 equivalente molar) se absorbieron en un solvente adecuado, tal como EtOH con o sin la adición de hasta 10% de HOAc, y se agitaron durante un período de 1 a 24 horas a una temperatura desde la temperatura ambiente a 60°C. Durante la reacción o tras el enfriamiento, el producto generalmente se precipita de la solución y se aísla por filtración. En casos donde el producto no se solidifica fácilmente, la adición de una pequeña cantidad de agua generalmente inicia la precipitación.

Ejemplo 2. Preparación de [1-(3,5-dicloro-2-hidroxifenil)-metilideno]-hidrazida del ácido 1-metil-piperidina-2-carboxílico (Compuesto 54)



15

1-Metilpiperidina-2-carboxilato de etilo (100 mg, 0.584 mmol) e hidracina (0.108 mL, 3.44 mmol) se agregaron a EtOH (2 mL) y se agitaron juntos a 90°C durante 48 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El solvente y el exceso de hidracina se eliminaron *in vacuo*.

20

Al residuo se agregaron EtOH (2 mL) y 3,5-dicloro-2-hidroxibenzaldehído (112 mg, 0.584 mmol). La mezcla se agitó y se calentó a 60°C durante 6 horas. Tras el enfriamiento se aisló el sólido resultante por filtración para producir el material deseado (146 mg, 76%) como un sólido amarillo pálido: p.f.

25

107-110°C; RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ 12.02 (s, 2H), 8.47 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 2.95 – 2.86 (m, 1H), 2.64 – 2.56 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.09 – 1.96 (m, 1H), 1.81 – 1.68 (m, 2H), 1.66 – 1.49 (m, 3H), 1.31 – 1.17 (m, 5 1H); ESIMS m/z 330 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 328 ($[\text{M}+\text{H}]^-$).

10

15

20

25

Tabla 1. Estructuras para Compuestos Ejemplificados

5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
1	
2	
3	
4	
5	
6	

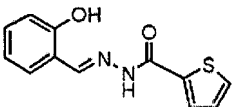
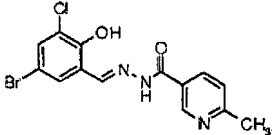
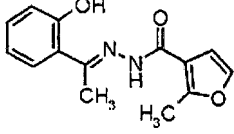
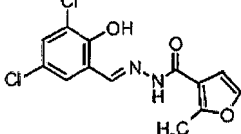
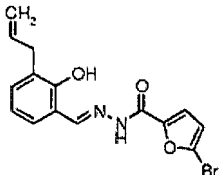
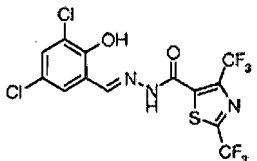
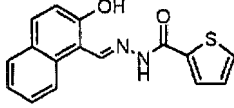
5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	

5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	

5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	

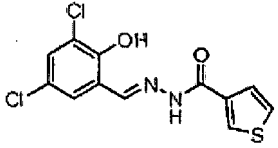
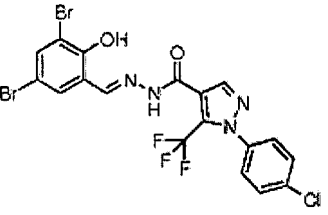
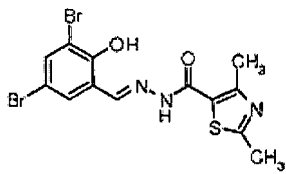
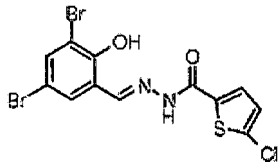
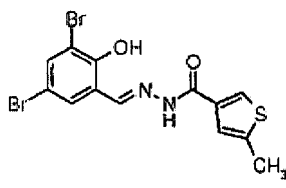
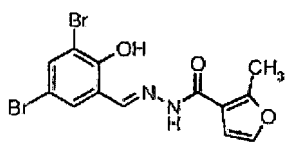
5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
28	
29	
30	
31	
32	
33	

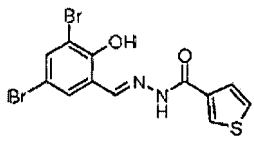
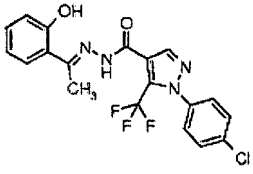
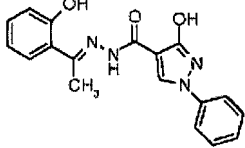
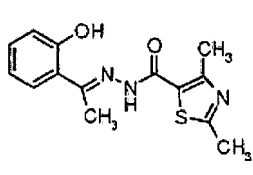
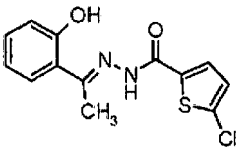
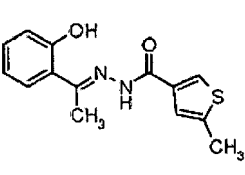
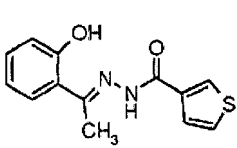
5

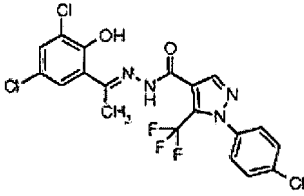
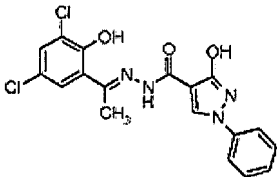
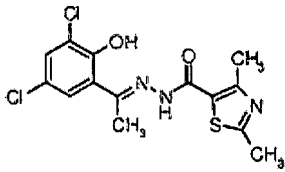
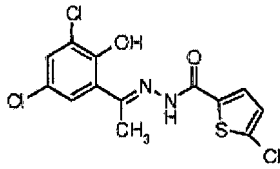
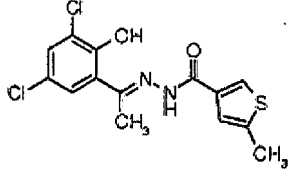
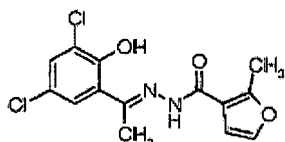
10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
34	
35	
36	
37	
38	
39	
40	

Número de Compuesto	Estructura
41	
42	
43	
44	
45	
46	

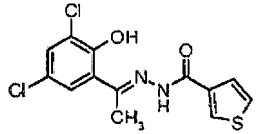
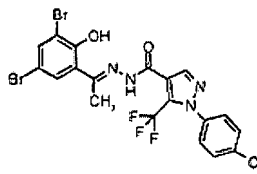
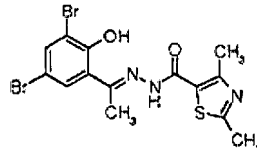
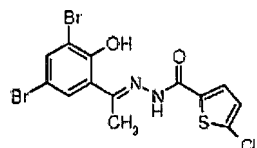
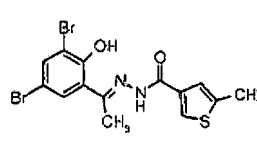
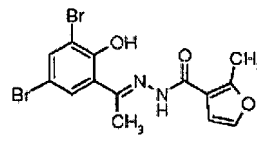
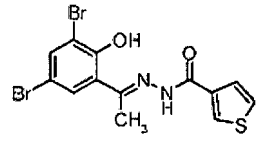
5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Estructura
47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	

5

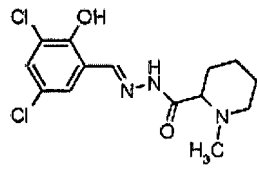
Número de Compuesto	Estructura
54	

Tabla 2. Datos Analíticos para Compuestos en la Tabla 1

10

15

20

25

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	p.f. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆ a menos que se indique lo contrario), δ
1	A	sólido amarillo	265–267	454	452	12.84 (s, 1H), 12.23 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.38 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.00–7.92 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.75 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 2.73 (s, 3H)
2	A	sólido blanquecino	251–254	399	397	13.24 (s, 1H), 11.82 (s, 1H), 8.35–8.27 (m, 1H), 8.02–7.85 (m, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.67 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.38–7.31 (m, 1H), 6.98–6.90 (m, 2H), 2.76–2.68 (m, 3H), 2.48–2.41 (m, 3H)
3	A	sólido blanquecino	270–275	384	382	12.41 (s, 1H), 11.00 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.38 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.99–7.90 (m, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.64 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.37–7.31 (m, 1H), 6.99–6.92 (m, 2H), 2.74–2.69 (m, 3H)
4	A	sólido amarillo	296–299	339	337	12.37 (s, 1H), 11.65 (s, 1H), 11.24 (s, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.38–7.29 (m, 2H), 6.98–6.91 (m, 2H), 2.64 (s, 3H)
5	A	sólido blanquecino		281	279	

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	p.f. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ a menos que se indique lo contrario), δ
6	A	sólido blanquecino		323	321	
7	A	sólido blanquecino		247	245	
8	A	sólido amarillo		369	367	
9	A	sólido blanco		259	257	
10	A	sólido amarillo		313	311	
11	A	sólido amarillo		350	348	
12	A	sólido amarillo	189–190	452	450	Aparece como dos isómeros en DMSO: 13.00 (s, 1H), 12.80 (s, 1H), 11.81 (s, 1H), 10.40 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.74 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 7.69 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 7.64 (d, <i>J</i> = 2.6 Hz, 1H), 7.48 (d, <i>J</i> = 2.6 Hz, 1H)
13	A	sólido naranja		297	295	
14	A	sólido amarillo pálido		299	297	
15	A	sólido amarillo pálido	215–217	362	360	12.59 (s, 1H), 12.50 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 7.73 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.70 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 7.64 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 7.61 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 7.19 – 7.12 (m, 1H), 4.05 (s, 3H)
16	A	sólido blanco	221–222	341	339	12.41 (s, 1H), 12.31 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 7.69 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 7.65 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 6.79 (s, 1H), 4.45 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 2.22 (s, 3H), 1.32 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H)
17	A	sólido blanco	216–217	477	475	12.64 (s, 1H), 12.17 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.73 – 7.60 (m, 6H)

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	p.f. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ a menos que se indique lo contrario), δ
18	A	sólido blanco	205–207	409	407	Aparece como dos isómeros en DMSO: 12.26 – 11.98 (m, 1H), 11.02 – 10.00 (m, 1H), 8.62 – 8.37 (m, 1H), 8.36 – 8.18 (m, 1H), 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.66 – 7.49 (m, 3H), 7.36 – 7.20 (m, 1H), 6.98 – 6.82 (m, 2H)
19	A	sólido amarillo pálido		331	329	
20	A	sólido amarillo pálido	220–221	297	295	Aparece como dos isómeros en DMSO: 12.46 – 11.91 (m, 1H), 11.11 – 10.07 (m, 1H), 8.74 – 8.46 (m, 1H), 8.45 – 8.20 (m, 1H), 8.10 – 7.58 (m, 3H), 7.55 – 7.43 (m, 2H), 7.36 – 7.25 (m, 1H), 7.00 – 6.90 (m, 2H)
21	A	sólido blanco	231–233	322	320	12.28 (s, 1H), 11.18 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.15 – 8.04 (m, 2H), 7.66 – 7.60 (m, 2H), 7.56 (dd, <i>J</i> = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.53 – 7.47 (m, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 6.97 – 6.91 (m, 2H), 2.60 (s, 3H)
22	A	sólido amarillo	191–192	325	323	Aparece como dos isómeros en DMSO: 12.57 – 12.25 (m, 1H), 10.87 – 10.03 (m, 1H), 8.55 – 8.38 (m, 1H), 7.93 – 7.60 (m, 3H), 7.60 – 7.48 (m, 3H), 7.35 – 7.23 (m, 1H), 6.96 – 6.87 (m, 2H)
23	A	sólido amarillo pálido	228–230	281		
24	A	sólido blanco	180–182	261		11.86 (s, 1H), 11.22 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.54 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 7.33 – 7.25 (m, 2H), 6.97 – 6.87 (m, 2H), 2.48 (s, 3H)
25	A	sólido amarillo pálido	217–219	344		12.35 (s, 1H), 11.93 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.60 (s, 3H)

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	p.f. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , a menos que se indique lo contrario), δ
26	A	sólido blanco	248–250		347	12.58 (s, 1H), 12.17 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 7.85 – 7.80 (m, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.66 – 7.62 (m, 1H), 7.34 – 7.27 (m, 1H)
27	A	sólido amarillo pálido	189–191	329		12.47 (s, 1H), 12.28 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.67 (d, <i>J</i> = 2.1 Hz, 1H), 7.62 (d, <i>J</i> = 2.3 Hz, 1H), 7.31 (s, 1H)*
28	A	sólido blanco	315–318	315		12.47 (s, 1H), 12.36 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.39 – 8.34 (m, 1H), 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.64 – 7.60 (m, 2H)
29	A	sólido blanco	237–238	567		12.67 (s, 1H), 12.41 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.86 (s, 2H), 7.70 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H), 7.62 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H)
30	A	sólido amarillo pálido	225–226	434		
31	A	sólido blanco	247–248		437	12.62 (s, 1H), 12.41 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.87 – 7.81 (m, 3H), 7.31 (d, <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H)
32	A	sólido blanco	203–205	419		12.69 (s, 1H), 12.31 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.31 (s, 1H)*
33	A	sólido amarillo	270–272	403		
34	A	sólido blanquecino	236–237	405		12.68 (s, 1H), 12.39 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.86 – 7.79 (m, 2H), 7.74 – 7.68 (m, 1H), 7.62 (d, <i>J</i> = 4.9 Hz, 1H)
35	A	sólido marrón o café claro	201–202	423		13.10 (s, 1H), 11.60 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.70 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 7.67 – 7.57 (m, 3H), 7.32 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 2.46 (s, 3H).

5

10

15

20

25

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	p.f. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ a menos que se indique lo contrario), δ
36	A	sólido café claro	276–277	337		13.10 (s, 1H), 10.80 (s, 1H), 10.38 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.66 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.56 – 7.50 (m, 2H), 7.36 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H), 7.32 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 6.95 – 6.88 (m, 2H), 2.45 (s, 3H)
37	A	sólido amarillo	202–204	290		13.15 (s, 1H), 11.16 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.30 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 6.94 – 6.87 (m, 2H), 2.67 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)
38	A	sólido blanco	204–205	295		13.07 (s, 1H), 11.36 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.36 – 7.25 (m, 2H), 6.95 – 6.86 (m, 2H)*
39	A	sólido blanquecino	158–160	275		13.29 (s, 1H), 11.03 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.63 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H), 7.34 – 7.26 (m, 2H), 6.94 – 6.86 (m, 2H), 2.47 (s, 3H)*
40	A	sólido café claro	148–150	261		13.29 (s, 1H), 11.12 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.69 (dd, <i>J</i> = 5.0, 2.9 Hz, 1H), 7.66 – 7.60 (m, 2H), 7.30 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 1H), 6.94 – 6.87 (m, 2H), 2.48 (s, 3H)
41	A	sólido amarillo pálido	209–211	491		(400 MHz, CD ₃ OD) 8.18 (s, 1H), 7.63 – 7.58 (m, 3H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.46 (s, 1H), 2.47 (s, 3H)
42	A	sólido café claro	269–271	405		14.22 (s, 1H), 11.00 (s, 1H), 10.37 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 1H), 2.47 (s, 3H)
43	A	sólido amarillo	208–209	358		14.27 (s, 1H), 11.44 (s, 1H), 7.69 – 7.65 (m, 1H), 7.64 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.45 (s, 3H)

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	pt. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ a menos que se indique lo contrario), δ
44	A	sólido amarillo	221– 224	363		14.15 (s, 1H), 11.58 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.32 (d, <i>J</i> = 3.6 Hz, 1H)*
45	A	sólido blanquecino	218– 220	343		(400 MHz, DMSO + D ₂ O) 8.18 (s, 1H), 7.67 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H), 7.63 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H), 7.33 (s, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.49 (s, 3H)
46	A	sólido amarillo	212– 215	327		
47	A	sólido amarillo	230– 232	329		8.36 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.71 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H), 7.61 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H)
48	A	sólido amarillo pálido	121– 125	581		(400 MHz, DMSO+D ₂ O) 8.36 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.71 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H), 7.61 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H)
49	A	sólido amarillo pálido	221– 223	448		14.40 (s, 1H), 11.45 (s, 1H), 7.85 – 7.83 (m, 1H), 7.81 – 7.79 (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.45 (s, 3H)
50	A	sólido blanco	253– 255		451	14.29 (s, 1H), 11.59 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.32 (d, <i>J</i> = 3.9 Hz, 1H)*
51	A	sólido blanco	237– 239	433		(400 MHz, CDCl ₃) 13.46 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.68 (d, <i>J</i> = 2.1 Hz, 1H), 7.52 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.36 (s, 3H)
52	A	sólido blanco	201– 204	417		14.58 (s, 1H), 11.08 (s, 1H), 7.85 – 7.81 (m, 1H), 7.81 – 7.78 (m, 1H), 7.66 – 7.63 (m, 1H), 7.04 (s, 1H), 2.58 (s, 3H), 2.48 (s, 3H)
53	A	sólido amarillo pálido	251– 253	419		14.53 (s, 1H), 11.36 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 7.85 – 7.82 (m, 1H), 7.82 – 7.79 (m, 1H), 7.72 – 7.68 (m, 1H), 7.63 (d, <i>J</i> = 4.9 Hz, 1H)*

5

Número de Compuesto	Método de Síntesis	Apariencia	p.f. (°C)	ESIMS (+)	ESIMS (-)	RMN ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) a menos que se indique lo contrario, δ
54	B	sólido amarillo pálido	107-110	330	328	12.02 (s, 2H), 8.47 (s, 1H), 7.60 (d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 1H), 7.58 (d, <i>J</i> = 2.6 Hz, 1H), 2.95 - 2.86 (m, 1H), 2.64 - 2.56 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.09 - 1.96 (m, 1H), 1.81 - 1.68 (m, 2H), 1.66 - 1.49 (m, 3H), 1.31 - 1.17 (m, 1H)

*Resonancia de metilo fue obscurecido por la resonancia del solvente.

10 **Ejemplo 3. Efecto del cobre en fungitoxicidad de hidrazonas hacia *Leptosphaeria nodorum***

 Ensayos de fungitoxicidad *in vitro* contra *Leptosphaeria nodorum* (LEPTNO) se realizaron utilizando el medio de crecimiento líquido descrito por Coursen y Sisler (*American*
15 *Journal of Botany* **1960**, *47*, 541-549) excepto que el micronutriente de cobre, normalmente incluido como CuSO₄ fue omitido. El medio, denominado "cobre-menos", se preparó disolviendo 10 g de glucosa, 1.5 g de K₂HPO₄, 2 g de KH₂PO₄ y 1 g de (NH₄)₂SO₄ en 1 litro de agua desionizada y tratando la
20 solución con 0.5 g de resina Chelex 100 (Grado analítico Bio-Rad, malla 50-100, forma de sodio, cat.# 142-2822) agitando a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó MgSO₄•7H₂O (0.5 g), y se continuó la agitación durante una hora adicional. Se agregaron elementos de traza (CuSO₄ menos), y vitaminas
25 descritas por Coursen y Sisler a partir de soluciones madre

concentradas y el medio completo fue esterilizado por filtración. El medio que contiene cobre se preparó al agregar $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al medio de cobre-menos a 20 μM . Se disolvieron compuestos de prueba en sulfóxido de dimetilo (DMSO) a 10 $\mu\text{g/mL}$ y
5 alícuotas de 1 μL se agregaron a dos pozos o pocillos de las placas microtituladoras de 96 pocillos de fondo plano. Se agregó medio de cobre-menos (100 μL) a uno de los pocillos y el medio de cobre-menos al segundo pocillo. Los pocillos de control, incluidos para cada medio, recibieron 1 μL de DMSO y
10 100 μL de medio.

LEPTNO fue cultivó en agar de dextrosa de papa o patata en placas de Petri de 9 cm de diámetro durante 7 días (d). Se agregó agua desionizada estéril (20 mL) a una placa de cultivo y las esporas se suspendieron por raspado de la superficie con
15 cuidado con un lazo de plástico estéril. La suspensión resultante se filtró a través de una capa doble de gasa estéril. La suspensión de espora filtrada (5 mL) se centrifugó en una centrífuga de mesa a 2000 rpm durante 2 minutos. El gránulo (pellet) de espora resultante se resuspendió en 10 mL de agua
20 desionizada estéril (la cual ha sido tratada con resina Chelex 100 utilizando 0.5 g de resina por litro de agua agitando a temperatura ambiente durante 1 hora), y se recentrifugó. Las esporas fueron resuspendidas en un medio de cobre-menos, y la suspensión se ajustó a 2×10^5 esporas por mL. Las placas
25 microtituladoras se inocularon con 100 μL de esta suspensión

de espora y las placas se incubaron a 25°C durante 72 h antes de evaluar el crecimiento de hongos mediante la medición de dispersión de luz en un lector de placas NepheloStar. La inhibición del crecimiento se determinó comparando el
5 crecimiento en presencia del compuesto de prueba con el crecimiento en los pocillos de control que carecen de compuesto de prueba.

Los resultados para la inhibición del crecimiento por los compuestos de prueba a 0.05 µg/mL en un medio de cobre-más
10 (% de Inhn. Plus Copper Observado) se compararon con valores previstos (% de Inhn. Plus Copper Previsto) que fueron calculados utilizando la fórmula establecida por S. R. Colby en *Weeds* 1967, 15, 20-22 con base en los resultados obtenidos por los mismos compuestos en el medio de cobre-menos (% de
15 Inhn. Minus Copper Observado) y la inhibición atribuida al cloruro de cobre solamente, como se determinó comparando el crecimiento en los medios de cobre-menos y de cobre-más sin ningún compuesto de prueba a través de experimentos. Los datos son presentados en la Tabla 3. Los resultados ilustran
20 que las hidrazonas y el cobre producen un efecto fungitóxico sinérgico hacia LEPTNO.

Ejemplo 4. Eficacia de hidrazonas en la mezcla con cobre contra la plaga del tomate (*Phytophthora infestans*)

Compuestos de hidrazona a 50 ppm en combinación con 50
25 µM de CuCl₂•2H₂O se evaluaron como tratamientos profilácticos

aplicados 24 h antes de la inoculación. Se determinó la eficacia con base en el porcentaje del control de la enfermedad contra el tizón tardío del tomate (TLB), agente causal *Phytophthora infestans*. Los tratamientos se distribuyeron en un diseño completamente al azar con 3 repeticiones cada uno. Una maceta con una planta de tomate se consideró como una unidad experimental. Las hidrazonas se disolvieron en acetona y se re-suspendieron en agua que contenía 0.01% de Triton® X-100, 0.1% de Atlox 4913 y 50 µM de CuCl₂•2H₂O a una concentración final de 10% de acetona. Todos los tratamientos se aplicaron a correr 24 h antes de la inoculación utilizando un pulverizador de mesa giratoria. La inoculación con una suspensión acuosa de esporangios *P. infestans* se realizó utilizando un pulverizador de pintura Delta. El porcentaje del control de la enfermedad se determinó 7 d después de la inoculación. Los datos están presentados en la Tabla 3, e ilustran la eficacia de las hidrazonas en mezcla con cobre para el control del tizón tardío del tomate.

Tabla 3. Datos Biológicos para los Compuestos en la Tabla 1

Número de Compuesto	LEPTNO % de Inhn. Minus Copper Observado	LEPTNO % de Inhn. Plus Copper Observado	LEPTNO % de Inhn. Plus Copper Previsto	TLB % de control
1	2.5	73.8	11.6	7
2	0	83.4	9.3	36
3	0	72.9	9.3	25
4	11.3	91.4	19.6	4
5	0	95.8	9.3	54
6	2.2	96.7	11.3	75

5

10

15

20

25

Número de Compuesto	LEPTNO % de Inhn. Minus Copper Observado	LEPTNO % de Inhn. Plus Copper Observado	LEPTNO % de Inhn. Plus Copper Previsto	TLB % de control
7	0	87.3	9.3	38
8	0	60.9	9.3	0
9	3.9	97	12.8	60
10	8.7	98.1	17.2	67
11	12.9	95.1	21	31
12	49.8	94.7	54.4	57
13	0.9	86.4	10.1	62
14	0	56.2	9.3	52
15	16.3	98.1	24	12
16	3.5	88	12.5	39
17	15.8	92.6	23.6	69
18	0	92.5	9.3	7
19	0	92.1	9.3	44
20	4.2	95.4	13.1	18
21	0	93.9	9.3	16
22	9.6	77.9	18	56
23	0	96.3	9.3	32
24	2.9	94.8	11.9	56
25	0	81.9	9.3	71
26	2.7	97.5	11.7	92
27	5.4	97.3	14.2	78
28	4.4	97.6	13.3	80
29	7.8	57.6	16.4	47
30	1	71.2	10.2	49
31	4.9	97.8	13.7	88
32	0	97.6	9.3	69
33	9.1	97.8	17.5	66
34	0	97.8	9.3	80
35	4.3	94.8	13.2	59
36	9.2	92.5	17.6	66
37	0	94.2	9.3	81
38	0	98	9.3	56
39	0	97.3	9.3	66
40	0	96.8	9.3	80
41	0	71.3	9.3	36
42	3.5	91.2	12.4	2
43	0	94.3	9.3	66
44	2	96.9	11.1	68
45	3.7	98.3	12.6	83
46	0	97.2	9.3	69

66

Número de Compuesto	LEPTNO % de Inhn. Minus Copper Observado	LEPTNO % de Inhn. Plus Copper Observado	LEPTNO % de Inhn. Plus Copper Previsto	TLB % de control
47	0	98.1	9.3	81
48	4.3	56	13.2	19
49	2.6	89.1	11.6	61
50	0	97.5	9.3	85
51	2.2	98	11.3	88
52	0	97.7	9.3	66
53	7.6	97.6	16.2	73
54	0	91	9.3	22
CuCl ₂ 10 µM	9.3 ± 1.6			

5

10

15

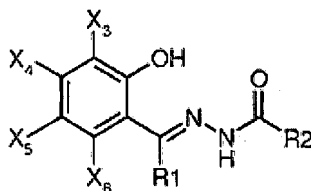
20

25

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla sinérgica para controlar el crecimiento de hongos o de algas, caracterizada porque la mezcla sinérgica incluye cobre y un compuesto de hidrazona de la Fórmula I:

5



Fórmula I

en donde R_1 es H, o alquilo de C_1-C_6 ;

10

R_2 es un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros, aromático, saturado o parcialmente saturado cuyos miembros consisten de carbono y al menos un átomo distinto de O, N o S que puede opcionalmente fusionarse con un segundo anillo sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros, aromático, saturado, o parcialmente saturado cuyos miembros consisten de carbono o cuyos miembros consisten de carbono y uno o más átomos distintos de O, N o S;

X_3 es H, halógeno, o alquenilo de C_2-C_6 ;

X_4 es H;

20

X_5 es H o halógeno;

X_6 es H; y

con la condición de que X_5 y X_6 puedan formar un anillo fusionado aromático de 6 miembros que consiste de carbono e hidrógeno.

25

2. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la

reivindicación 1 para controlar el crecimiento de hongos patógenos de las plantas.

3. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1 para controlar el crecimiento de hongos patógenos de mamíferos.

4. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1 para controlar el crecimiento de hongos en sustratos inertes seleccionados del grupo que consiste esencialmente de madera, metal y plástico.

10 5. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1 para controlar el crecimiento de hongos que pertenecen a al menos uno de las clases de hongos Ascomycete, Basidiomycete, Oomycete y Deuteromycete.

15 6. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada porque los hongos se seleccionan del grupo que consiste de las especies de *Phytophthora*, *Plasmopara vitícola*, *Pseudoperonospora cubensis*, especies de *Pythium*, *Pyricularia oryzae*, especies de *Colletotrichum*, especies de *Helminthosporium*, especies de *Alternaria*, *Septoria nodorum*, *Leptosphaeria nodorum*, *Ustilago maydis*, *Erysiphe graminis*, especies de *Puccinia*, especies de *Sclerotinia*, *Sphaerotheca fuliginea*, especies de *Cercospora*, especies de *Rhizoctonia*, *Uncinula necator*, *Septoria tritici*, y *Podosphaera leucotricha*.

25 7. La mezcla sinérgica de conformidad con la

reivindicación 1, caracterizada porque una cantidad que inhibe el crecimiento de un compuesto de la Fórmula 1 en mezcla con cobre se proporciona como una mezcla en la cual la relación molar total de cobre al compuesto de conformidad con la
5 reivindicación 1 excede 1:1.

8. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque una cantidad que inhibe el crecimiento de un compuesto de la Fórmula 1 se proporciona como un complejo de hidrazona-cobre aislado en el cual la
10 relación molar del cobre al compuesto de conformidad con la reivindicación 1 es uno de 1:1 y 1:2.

9. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto de Fórmula 1 a ser combinada con cobre está complejoado con un metal.

15 10. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada porque el metal complejoado con el compuesto de la Fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste esencialmente de Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , y Mn^{2+} .

20 11. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el cobre se proporciona como al menos uno del grupo que consiste de oxiclورو de cobre, octanoato de cobre, carbonato de amonio-cobre, arsenato de cobre, oxisulfato de cobre, formato de cobre, propionato de cobre, oxiacetato de cobre, citrato de cobre,
25 cloruro de cobre, cloruro de cobre-diamonio, nitrato de cobre,

carbonato de cobre, fosfato de cobre, pirofosfato de cobre, EDTA disódico-cobre, EDTA de cobre-diamonio, oxalato de cobre, tartrato de cobre, gluconato de cobre, glicinato de cobre, glutamato de cobre, aspartato de cobre, adipato de cobre, palmitato de cobre, estearato de cobre, caprilato de cobre, decanoato de cobre, undecilenato de cobre, neodecanoato de cobre, linoleato de cobre, oleato de cobre, borato de cobre, metansulfonato de cobre, sulfamato de cobre, acetato de cobre, hidróxido de cobre, óxido de cobre, oxiclорuro-sulfato de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre básico, oxina de cobre, 3-fenilsalicilato de cobre, cloruro-hidróxido de cobre, dimetilditiocarbamato de cobre, sulfato de amonio-cobre, sulfato de cobre-magnesio, naftenato de cobre, etanolamina de cobre, arsenato de cobre cromado, arsenato de cobre amoniacal, arsenato de cobre-zinc amoniacal, borato de cobre amoniacal, mezcla Burdeos, cromato de cobre-zinc, cufraneb, sulfato de hidrazinio cúprico, cuprobam, materiales de nano-cobre y cloruro de didecildimetilamonio-cobre, Algimicina P11-C, Acuatrina, A&V-70, Cutrina-plus, Stocktrine II y K-Tea alguicida.

12. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1 para controlar el crecimiento de las algas.

13. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1 para controlar el crecimiento de las algas en ambientes de agua dulce o marina, o sobre sustratos inertes seleccionados del grupo que consiste esencialmente de madera,

metal y plástico.

14. Uso de la mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1 para controlar el crecimiento de las algas que pertenecen a al menos una de las algas verdes y algas azules-verdes (cianobacteria).

15. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la alga se selecciona del grupo que consiste de *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Scenedsmus quadricauda*, *Chlorococcum oleofaciens*, especies de *Selenastrum*; especies *Phormidium*, *Anabaena flosaquae*, *Nostoc commune*, especies de *Osiffiatorae*, especies de *Synechocystis*, especies de *Synechococcus*; y *Dunaliella parva*.

16. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque X_3 es H o halógeno y X_5 es halógeno.

17. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 16, caracterizada porque X_3 y X_4 son ambos Cl o ambos Br.

18. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 17, caracterizada porque R_1 es H o CH_3 .

19. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 18, caracterizada porque R_2 es un anillo heterocíclico de 5 miembros sustituido no sustituido.

20. La mezcla sinérgica de conformidad con la

reivindicación 19, caracterizada porque R_2 es un anillo de furano, tiazol o tiofeno sustituido o no sustituido.

21. La mezcla sinérgica de conformidad con la reivindicación 20, caracterizada porque R_2 es un anillo de
5 tiofeno sustituido o no sustituido.

RESUMEN

La presente invención se refiere al uso de mezclas que contienen compuestos de heterocicloilhidrazona de 2-hidroxifenilaldehído y 2-hidroxifenilcetona y cobre para
5 controlar el crecimiento de hongos y de algas.

10975
6228

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - 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, enseñanzas, lemas comerciales.

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

REPRESENTATION, RATIFICATION AND
POWER OF ATTORNEY

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

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

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

CONSULADO GEN

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 (nuestros) representantes en
todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para
recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o
extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al
principal en caso de ausencia o impedimento temporal o
definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el
segundo representante suplente haya de reemplazar al primero,
o el tercero al segundo. En tales casos, el representante
principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos,
declararán su intención de no ejercer la representación
mediante declaración autenticada por Notario Público en
Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul
de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento,
con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare
definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la
ausencia o impedimento del representante principal, o de su
primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la
representación, en su orden, uno u otros según el caso,
asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese
momento el ejercicio de la representación por el primero,
segundo o tercer suplente en su caso.

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.

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, enseñanzas, 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,

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

A la vuelta →

Over →

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-21 (MINUTA N° 12.1.1.2.9.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) 923-1196 FAX (312) 923-1197

No. 254

Chicago, FEB 20 1998

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

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

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


CARLOS ALFONSO NEGRETE
Cónsul General



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

221220
Esta firma aparece en el
documento de semper
fuerzas indicadas

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1998 MAR 11 11:55

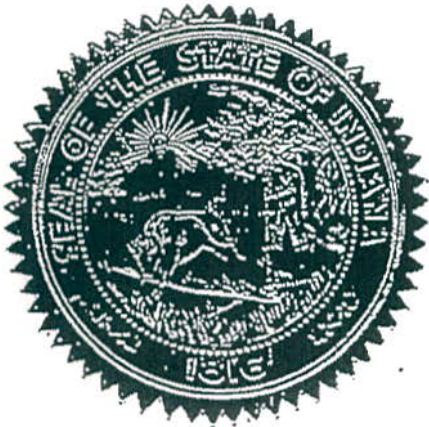
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Bernarda R. de Martinez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 653 Minjusticia 1991

UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA

I, Sue Anne Gilroy, Secretary of State of Indiana, DO HEREBY CERTIFY: That,
according to records on file in my office, Lydia S. Owens was duly elected
or appointed to the office of Notary Public in and for Hendricks County
and that the term of said office included the date of February 6, 1998; that to all his/her official acts as said offi-

cial, full faith and credit ought to be given in all Courts of
Justice and elsewhere. In testimony whereof, I have hereunto
set my hand and affixed the Great Seal of the State of Indiana,
at Indianapolis, this Tenth day of
February, 1998



Sue Anne Gilroy
Secretary of State
by: CHICAGO Deputy

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

I Certify:

1. That I have seen the following documents:

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

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Dow AgroSciences LLC
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 ~~Corporation~~ Limited Liability 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~~ limited liability company.

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

City Indianapolis
State Indiana
This 6th day of Feb 19 98

Lydia S. Owens

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

* Documents must be identified with date and origin.

CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR

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

NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTHENTICATION

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.

80

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

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

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

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

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH 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 sus actos oficiales 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 Indianápolis,
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 por el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 221220 de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

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

Bogotá, 17 de marzo de 1998

COLO 6641-801-001-3

BRM.137



Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1991

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAQC 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



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 MAR 18 AMU 56

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

022686

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

CAVELIER

ABOGADOS

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

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72-35
BOGOTÁ 3, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

Poderdante : DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el : 06/02/1998 .

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
 RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
 Bogotá, D.C. 22 OCT 2009
 Ante mí AMPARO QUINTERO AZUARO
 NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE
 BOGOTÁ, D.C.
 Compareció(eron) Emilio Ferrer
 Williamson y Luz Clemenca
 Suárez de Páez
 Quien(s) exhibió(eron) la(s) C.C.
 CC 438019 TP 31929
 CC 35456341 TP 23555
 Y declaró(eron) que la(s) firma(s) que en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
 que el contenido del mismo es cierto.
 En constancia se firma esta diligencia.

Emilio Ferrer
Luz Clemenca Suárez



ASSIGNMENT TO BUSINESS CONCERN

For good and valuable consideration and/or remuneration received for my/our work and/or other good and sufficient consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, the undersigned,

Name(s) of Inventor(s) Steven Howard Shaber (Deceased)

maker of an invention which is the subject of an application for Letters Patent of the United States ("Application") entitled:

Title of Application SYNERGISTIC FUNGICIDAL AND ALGICIDAL COMPOSITIONS INCLUDING 2-HYDROXYPHENYLALDEHYDE AND 2-HYDROXYPHENYLKETONE HETEROCYCLOYLHYDRAZONES AND COPPER

Application Information for which an application for a United States Patent was filed on August 20, 2010
Application Serial No.: 61/375,284

Name of Assignee the undersigned hereby sell(s), assign(s), and set(s) over to
Dow Agrosciences, LLC

Address of principal place of business 9330 Zionsville Road
Indianapolis, Indiana

a limited liability company of the State of Delaware

(hereinafter designated as the Assignee) their entire right, title and interest in, to and under the Application, including all priority rights for the United States and other countries arising therefrom including Canada and Mexico, all inventions therein disclosed, and any and all Letters Patent of the United States and of all other countries, which may be granted for such inventions, or any of them, any divisional, continuation, continuation-in-part, or reissue applications corresponding to the Application or such Letters Patent, and any reexamination of the Application of such Letters Patent, and any foreign patents or patent applications corresponding thereto, all such inventions and all rights in such Application and Letters Patent to be held and enjoyed by Assignee for its own use and enjoyment to the full end of the term or terms for which such Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by them had this assignment and sale not been made.

The undersigned agree(s) to execute all papers necessary in connection with the application(s) in the United States and foreign countries and any continuing, divisional, or reissue applications thereof, and any reexamination of any of such applications, and also to execute separate assignments in connection with such applications as the Assignee may deem necessary or expedient.

The undersigned agree(s) to execute all papers necessary in connection with any interference which may be declared or litigation concerning the application(s) or continuation, division, reissue or reexamination thereof, and to cooperate with the Assignee in every way possible in obtaining evidence and going forward with such Interference or litigation.

The undersigned agree(s) to execute all papers and documents and perform any act which may be necessary in connection with claims or provisions of the International Convention for Protection of Industrial Property or similar agreements.

ASSIGNMENT TO BUSINESS CONCERN

claims in such form as shall be approved by Assignee and to vest and confirm in Assignee or its nominees the full and complete legal and equitable title to all such Letters Patent.

The undersigned hereby authorize(s) and request(s) the Commissioner of Patents to issue any and all Letters Patent of the United States resulting from said application(s) or any division or continuing or reissue applications thereof, and any reexamination of any of such applications, to the said Assignee, as Assignee of the entire interest, and hereby covenants that the undersigned has full right to convey the interest herein assigned, and that the undersigned has not executed, and will not execute, any agreement in conflict herewith.

The undersigned hereby grant(s) the attorney of record the power to insert on this Assignment any further identification which may be necessary or desirable in order to comply with the rules of the United States Patent and Trademark Office for recordation of this document.

IN WITNESS WHEREOF, I have executed this assignment at Zionsville, Indiana
this 2nd day of August, 2011.

Gerald Shaber, executor
Inventor (Signature)

Gerald Shaber, Legal Representative for the Estate of
Steven H. Shaber (Deceased)
Inventor (Printed Name)

Gerald Shaber, executor

STATE OF INDIANA)
COUNTY OF BOONE) SS:

Acknowledged before me, a Notary Public, within and for said County and State. Witness my hand and Notarial Seal this 2nd day of August, 2011.

Bonita Jane Kincaid
Notary Public

Bonita Jane Kincaid
Printed Name

My Commission Expires: Nov. 30, 2014

Resident of Boone County

CESIÓN A LA EMPRESA COMERCIAL

Por contraprestación válida y onerosa y/o remuneración recibida por mi/nuestro trabajo y/o por otras contraprestaciones válidas y suficientes, cuyo recibo se reconoce por la presente, el abajo firmante,

Nombre(s) del (los) inventor(es) Steven Howard Shaber (Fallecido)

creador de una invención que es objeto de una solicitud de Cartas Patente de los Estados Unidos ("Solicitud") titulada:

Título de la solicitud

COMPOSICIONES FUNGICIDA Y ALGICIDA SINERGÍSTICO INCLUYENDO 2-HIDROXI ALDEHÍDO FENILO Y 2-HIDROXI FENIL CETONA HIDRAZONAS HETEROCÍCLICAS Y COBRE

Información de la solicitud

para la que fue presentada una solicitud para una Patente de los Estados Unidos el 20 de Agosto de 2010
Solicitud No. de serie: 61/375,284
el (los) abajo firmante(s), vende(n), cede(n), y pasa(n) a

Nombre del Cesionario
Dirección del centro de la actividad principal

Dow Agrosciences, LLC
9330 Zionsville Road
Indianápolis, Indiana

una Compañía de Responsabilidad Limitada del Estado de Delaware

(designado en adelante como el Cesionario) la totalidad de sus derechos, títulos e intereses de y en relación a la Solicitud, incluyendo todos los derechos de prioridad para los Estados Unidos y otros países derivados de los mismos incluyendo Canadá y Méjico, todas las invenciones que en ella se describen, y cualquiera y todas las Cartas Patente de Estados Unidos y de todos los otros países, que se obtengan por dichas invenciones, o cualquiera de ellas, cualquier divisional, continuación, continuaciones parciales o solicitudes de reemisión correspondiente a la Solicitud o dichas Cartas Patente, y cualquier reexaminación de la Solicitud de dichas Cartas Patente, y cualquier patente extranjera o solicitud de patente correspondientes a la misma, todas esas invenciones y todos los derechos en dicha Solicitud y Cartas Patente que se celebren y disfruten por el Cesionario para su propio uso y disfrute hasta el final del término o términos por los que se concede dichas Cartas Patente, de la misma manera y por el mismo tiempo que este tendría y disfrutaría si no hubiese ocurrido la presente venta y cesión.

El(los) abajo firmante(s), se compromete(n) a ejecutar todos los papeles necesarios en relación a la(s) solicitud(es) en los Estados Unidos y países extranjeros y cualquier continuación, divisional, o solicitudes de reemisión de los mismos, y cualquier reexaminación de cualquiera de dichas solicitudes, y a ejecutar también cesiones separadas en relación a dichas solicitudes como el Cesionario estime necesario o conveniente.

El(los) abajo firmante(s), se compromete(n) a ejecutar todos los papeles necesarios en relación a cualquier existencia de derechos preexistentes que impidan el patentamiento de una invención que pueda declararse o litigio concerniente a la solicitud(es) o continuación, división, reemisión o reexaminación de las mismas, y a colaborar con el Cesionario en todas las formas posibles en la obtención de pruebas y seguir adelante con dicha existencia de derechos preexistentes o litigio.

El(los) abajo firmante(s), se compromete(n) a ejecutar todos los papeles y documentos y realizar cualquier acto que sea necesario en relación a las

86
reivindicaciones o provisiones de la Convención Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial o los acuerdos similares.

CESIÓN A LA EMPRESA COMERCIAL

las reivindicaciones en tal forma que deban ser aprobadas por el Cesionario y otorgar y confirmar en el Cesionario o sus nominados el pleno y completo título legal y equitativo de todas las Cartas Patente.

El(los) abajo firmante(s), autoriza(n) y solicita(n) al Comisionado de Patentes a emitir cualquiera y todas las Cartas Patente de los Estados Unidos resultantes de dicha(s) solicitud(es) o cualquier división o continuación o solicitudes de reemisión de la misma, y cualquier reexaminación de cualquiera de dichas solicitudes, a dicho Cesionario, como Cesionario de la totalidad de los intereses, y por la presente se compromete a que el firmante tenga pleno derecho a transferir el interés aquí cedido, y que el firmante no ha ejecutado, y no ejecutará, ningún acuerdo en conflicto con la presente.

El(los) abajo firmante(s), otorga(n) al abogado del caso el poder de introducir en esta Cesión cualquier identificación adicional que sea necesaria o requerida con el fin de cumplir con las normas de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos para la inscripción de este documento.

EN FE DE LO ANTERIOR, he ejecutado esta cesión en Zionsville, Indiana el día 2 de agosto de 2011.

(Firma ilegible)

Inventor (Firma)

Gerald Shaber, Representante Legal del Estado de
Steven H. Shaber (Fallecido)

Inventor (Nombre en letra imprenta)

Gerald Shaber, Ejecutor

ESTADO DE INDIANA)
) SS:
CONDADO DE BOONE)

Firmado ante mí, un Notario Público, en y para dicho Condado y Estado.
Estampo mi firma y sello notarial este día 2 de agosto de 2011.

(Firma ilegible)

Notario Público

Bonita Jane Kincaid

Nombre en letra imprenta

Mi comisión expira el 30 de noviembre de 2014

Residente del Condado de Boone

SBP\SBP\ID-236380\WPC10975

87

ASSIGNMENT BY INVENTORS

THIS ASSIGNMENT, made effective as of the 18th day of , August, 2011, by Jeffery D. Webster; and David H. Young (hereinafter referred to as Assignors), residing at 7581 W. Oakwood Court, New Palestine, Indiana 46163; and 5263 Navajo Way, Carmel, Indiana 46033, respectively;

WHEREAS, Assignors have invented certain new and useful improvements in SYNERGISTIC FUNGICIDAL AND ALGICIDAL COMPOSITIONS INCLUDING 2-HYDROXYPHENYLALDEHYDE AND 2-HYDROXYPHENYLKETONE HETEROCYCLOYLHYDRAZONES AND COPPER, set forth in a Patent application for Letters Patent of the United States, already filed on August 18, 2011 as U.S. Application No. 13/212,577; and U.S. Provisional Application No. 61/375,284, filed August 20, 2010.

WHEREAS, Dow AgroSciences LLC, a Limited Liability Company organized under and pursuant to the laws of Delaware having its principal place of business at 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268 (hereinafter referred to as Assignee), is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said inventions and said Application for Letters Patent of the United States, and in and to any Letters Patent of the United States to be obtained therefore and thereon.

NOW, for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work and/or other good and sufficient consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, Assignors have sold, assigned, transferred and set over, and by these presents do sell, assign, transfer and set over, unto Assignee, its successors, legal representatives and assigns, the entire right, title and interest in and to the above-mentioned inventions and application for Letters Patent, and any and all priority applications, and to any and all direct and indirect divisions, continuations and continuations-in-part of said application, and any and all Letters Patent in the United States and all foreign countries which may be granted therefor and thereon, and reissues, reexaminations and extensions of said Letters Patent, and all rights under the International Convention for the Protection of Industrial Property, the same to be held and enjoyed by Assignee, for its own use and benefit and the use and benefit of its successors, legal representatives and assigns, to the full end of the term or terms for which Letters Patent may be

granted and/or extended, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by Assignors, had this sale and assignment not been made.

AND for the same consideration, Assignors hereby represent and warrant to Assignee, its successors, legal representatives and assigns, that, at the time of execution and delivery of these presents, except for any rights, titles and/or interests that have arisen to Assignee under law or that have already been transferred to Assignee, Assignors are the sole and lawful owners of the entire right, title and interest in and to the said inventions and application for Letters Patent above-mentioned, and that the same are unencumbered and that Assignors have good and full right and lawful authority to sell and convey the same in the manner herein set forth.

AND for the same consideration, Assignors hereby covenant and agree to and with Assignee, its successors, legal representatives and assigns, that Assignors will sign all papers and documents, take all lawful oaths and do all acts necessary or required to be done for the procurement, maintenance, enforcement and defense of any Letters Patent and applications for Letters Patent for said inventions, without charge to Assignee, its successors, legal representatives and assigns, whenever counsel of Assignee, or counsel of its successors, legal representatives and assigns, shall advise: that any proceeding in connection with said inventions, or said Patent application for Letters Patent, or any proceeding in connection with any Letters Patent or applications for Letters Patent for said inventions in any country, including but not limited to interference proceedings, is lawful and desirable; or, that any division, continuation or continuation-in-part of any application for Letters Patent, or any reissue, reexamination or extension of any Letters Patent, to be obtained thereon, is lawful and desirable.

AND Assignors hereby request the Commissioner of Patent and Trademarks to issue said Letters Patent of the United States to Assignee, as Assignee of said inventions and the Letters Patent to be issued thereon, for the sole use and benefit of Assignee, its successors, legal representatives and assigns.

AND Assignors hereby grant the following individuals the power to insert on this Assignment any further identification which may be necessary or desirable in order to comply

88

with the rules of the United States Patent and Trademark Office for recordation of this document:

DOW AGROSCIENCES LLC

All practitioners at Customer Number 25212

AND Assignors acknowledge an obligation of assignment of this invention to Assignee at the time the invention was made.

Jeffery D. Webster
Jeffery D. Webster

Date: Sept 22, 2011

United States of America)
State of Indiana) ss.:
County of Marion)

On this 22nd day of September, 2011, before me
personally came Jeffery D. Webster, to me known to be the individual
described in and who executed the foregoing instrument, and acknowledged execution
of the same.

Dena H. Tuchman
Dena H. Tuchman, Notary Public
State of Indiana, Marion County
My Commission Expires November 2, 2012

David H. Young
David H. Young

Date: September 22, 2011

United States of America)
State of Indiana) ss.:
County of Marion)

On this 22nd day of September, 2011, before me
personally came David H. Young, to me known to be the individual
described in and who executed the foregoing instrument, and acknowledged execution
of the same.

Dena H. Tuchman
Dena H. Tuchman, Notary Public
State of Indiana, Marion County
My Commission Expires November 2, 2012

CESIÓN DE INVENTORES

LA PRESENTE CESIÓN, efectiva a partir del 18 de agosto de 2011, por parte de Jeffery D. Webster; y David H. Young (conocidos en adelante como los Cedentes), domiciliados en 7581 W. Oakwood Court, New Palestine, Indiana 46163; y 5263 Navajo Way, Carmel, Indiana 46033, respectivamente:

CONSIDERANDO QUE los Cedentes han inventado una serie de mejoras nuevas y útiles para las COMPOSICIONES FUNGICIDA Y ALGICIDA SINERGÍSTICO INCLUYENDO 2-HIDROXI ALDEHÍDO FENILO Y 2-HIDROXI FENIL CETONA HIDRAZONAS HETEROCÍCLICAS Y COBRE, establecidas en una solicitud de Patente para Cartas de Patente de los Estados Unidos, presentada el 18 de agosto de 2011 como Solicitud de EE.UU. No. 13/212,577; y la Solicitud Provisional de EE.UU. No. 61/375,284, presentada el 20 de agosto de 2010.

CONSIDERANDO QUE Dow AgroSciences LLC, una Compañía de Responsabilidad Limitada constituida conforme a las leyes de Delaware, cuya sede principal se encuentra ubicada en 9330 Zionsville Road, Indianápolis, Indiana 46268 (conocido en adelante como el Cesionario), está interesada en adquirir la totalidad de los derechos, títulos e intereses en relación a dichas invenciones y dicha Solicitud de Carta Patente de los Estados Unidos, y en relación a todas y cada una de las Cartas Patente de Estados Unidos que se obtengan a partir de y en relación a las mismas.

EN VIRTUD DE LO ANTERIOR, por contraprestación válida y onerosa y/o remuneración recibida por mi/nuestro trabajo y/o por otras contraprestaciones válidas y suficientes, los Cedentes han vendido, cedido, transferido y pasado, y por la presente venden, ceden, transfieren y pasan al Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios, la totalidad de los derechos, títulos e intereses relacionados a las invenciones anteriormente mencionadas y las solicitudes de Cartas Patente, y en relación a todas y cada una de las divisiones, continuaciones y continuaciones parciales directas e indirectas de dicha solicitud, y todas y cada una de las Cartas Patente de Estados Unidos y de todos los países extranjeros que se

obtengan a partir de y en relación a las mismas, y las reemisiones, reexaminaciones y extensiones de dichas Cartas Patente, así como todos los derechos de acuerdo a la Convención Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial, con los cuales también contará y gozará el Cesionario, para su propio uso y disfrute y para el uso y disfrute de sus sucesores, representante legales y cesionarios, durante todo el término o términos de las Patentes otorgadas y/o extendidas, de la misma manera y por el mismo tiempo que tendrían los Cedentes si no hubiesen ocurrido la presente venta y cesión.

Y por la misma consideración, por medio de la presente los Cedentes declaran y garantizan al Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios que, en el momento de ejecución y entrega del presente documento, a excepción de los derechos, títulos y/o intereses surgidos para el Cesionario conforme a la ley o que ya han sido transferidos al Cesionario, los Cedentes son los únicos y legítimos propietarios de la totalidad de los derechos, títulos e intereses relacionados a dichas invenciones y solicitud de Carta Patente mencionados anteriormente, y que las mismas se encuentran libres de gravámenes y que los Cedentes están en todo su derecho y están autorizados a vender y traspasar a las mismas de la manera establecida en este instrumento.

Y por la misma consideración, por medio de la presente los Cedentes aceptan y se comprometen con el Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios, a firmar todos los papeles y documentos, a prestar todos los juramentos correspondientes y hacer todo lo necesario o exigido para obtener, mantener, hacer cumplir y defender a todas las Cartas Patente y las solicitudes de Cartas Patente para dichas invenciones, sin ningún cargo al cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios, toda vez que el apoderado del Cesionario, o el apoderado de sus sucesores, representantes legales y cesionarios indique: que algún procedimiento relacionado a dichas invenciones, o dicha solicitud Provisional de Cartas Patente, o cualquier procedimiento relacionado a cualquier Carta Patente o solicitudes de Cartas Patente para dichas invenciones en cualquier país, incluyendo mas no limitado a procedimientos de interferencia, es legítimo y deseable; o que una

91

división, continuación o continuación parcial de cualquier solicitud de Carta Patente, o una reemisión, reexaminación o extensión de cualquier Carta Patente que se obtenga como resultado de las mismas es legítima y deseable.

Y por medio de la presente los Cedentes solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes expedir dichas Cartas Patente de los Estados Unidos al Cesionario, como Cesionario de dichas invenciones y de las Cartas Patentes que se obtengan como resultado de las mismas, para el uso y beneficio exclusivo del Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios.

Y por medio de la presente los Cedentes autorizan a los siguiente individuos a adjuntar al presente documento de Cesión, cualquier tipo de identificación adicional que sea necesaria o deseable para cumplir con las normas de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos para el registro de este documento:

DOW AGROSCIENCES LLC

Todos los profesionales con el Número de Cliente 25212

Y los Cedentes reconocen una obligación de cesión de esta invención al Cesionario en el momento en que se realizó la invención.

(Firma ilegible)

Jeffery D. Webster

Fecha: 22 de septiembre de 2011

Estados Unidos de América	)
Estado de	Indiana) ss.:
Condado de	Marion)

Este día 22 de septiembre de 2011 compareció personalmente ante mí Jeffery D. Webster, a quien conozco como la persona descrita en y firmante del anterior instrumento, y quien reconoció haber firmado el mismo.

(Firma ilegible)

Dena H. Tuchman. Notario público

Estado de Indiana. Condado de Marion

Mi nombramiento vence el 2 de noviembre de 2012

(Firma ilegible)

David H. Young

Fecha: 22 de septiembre de 2011

Estados Unidos de América	)
Estado de	Indiana) ss.:
Condado de	Marion)

Este día 22 de septiembre de 2011 compareció personalmente ante mí David H. Young, a quien conozco como la persona descrita en y firmante del anterior instrumento, y quien reconoció haber firmado el mismo.

(Firma ilegible)

Dena H. Tuchman. Notario público

Estado de Indiana. Condado de Marion

Mi nombramiento vence el 2 de noviembre de 2012

92-

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0019213
		Bogotá D.C., Febrero 27 de 2013 - 07:54:43

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	196871780	26/02/2013	18.414.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
			\$500.000.00
=====			

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-054611- -00000-0000
Fecha: 2013-03-19 16:29:58 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 93

020: 10975- 841-14450



 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD FASE NACIONAL PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: A01N 033/026	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) DOW AGROSCIENCES LLC Y OTROS	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 61/375,284	(32) Fecha 2010/08/20	(33) País US
		(72) Inventor(es) STEVEN H. SHABER	
		(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 2013/03/20		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 2012/02/23
	Fecha de presentación de la solicitud: 2011/08/18		N° publicación: WO 2012/024483 A1
	No. de solicitud PCT/US2011/048242		
(54) Titulo: COMPOSICIONES FUNGICIDAS Y ALGUICIDAS SINÉRGICAS QUE INCLUYEN HETEROCICLOILHIDRAZONAS DE 2-HIDROXIFENILALDEHÍDO Y 2-HIDROXIFENILCETONA Y COBRE			

Resumen:

La presente invención se refiere al uso de mezclas que contienen compuestos de heterocicloilhidrazona de 2-hidroxifenilaldehído y 2-hidroxifenilcetona y cobre para controlar el crecimiento de hongos y de algas.



No. 13-054611- -00000-0000

Fecha: 2013-03-19 16:29:58 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 93

PATENTE DE INVENCIÓN ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

☐
☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita una patente.

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Descripción de la invención

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCIÓN PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐

Indicación que se solicita una PCT

☐

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño Industrial

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño.

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐