



Organizacion CSA Ltda



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Organizacion CSA Ltda

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION



ENTRADA EN FASE NACIONAL

08-24002

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

FORMULACIONES LIQUIDAS CONCENTRADAS DE FUNGICIDA TRIAZOL

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

CHEMINOVA A/S

DOMICILIO

LEMVIG, DINAMARCA

74. APODERADO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

PETITORIO

AS: 106.306



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-024002- -00000-0000

Fecha: 2008-03-06 15:57:05
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

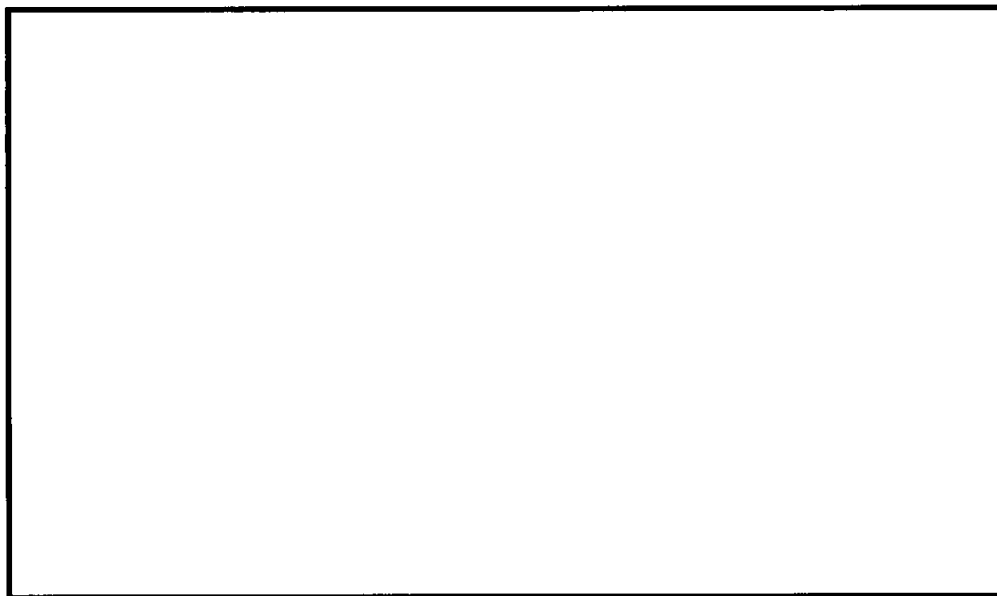
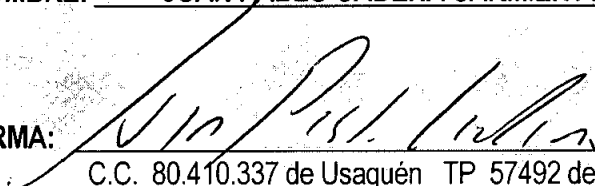
Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 74

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

5 Ab.1 2008

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: CHEMINOVA A/S Dirección: P.O. Box 9, DK-7620 Lemvig, Dinamarca Nacionalidad o Domicilio: Dinamarca Lugar de Constitución: Dinamarca Teléfono: Fax: E-mail:		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO Dirección: Cra. 7 No. 71-21 Torre B – Piso 4, Bogotá, Colombia. Teléfono: 744-2200 Fax: 742-2200 E-mail:		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 80.410.337 TP 57492
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Morten PEDERSEN. Dirección: Frejasvej 125, DK-7620 Lemvig, Dinamarca. Nacionalidad o Domicilio: Dinamarca.		
5 PCT (86)			
Solicitud Internacional No.		PCT/DK2005/000565	Fecha 05-09-2005
Publicación Internacional No		WO 2007/028382 A1	Fecha 15-03-2007
6 Título (54): FORMULACIONES LÍQUIDAS CONCENTRADAS DE FUNGICIDA TRIAZOL			
7 Clasificación Internacional (51): A01N 43/53			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☐ NO ☒			
9 Comprobante de pago No. 08-784 Fecha 05-03-2008			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$501.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso. **Fotocopia autenticada**
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Declaraciones bajo la Regla 4.17.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: Tarjeta de Propietarios
Documentos PCT

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:**12** Solicito la concesión de la patente,NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTOFIRMA: 

C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

AS. 106306

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-024002- -00000-0000

Fecha: 2008-03-06 15:57:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 74

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 784
FECHA : ENERO 3 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	RECIBO DE CAJA			605	03/01/2008	26,145,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 March 2007 (15.03.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/028382 A1

(51) International Patent Classification:
A01N 43/653 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/DK2005/000565

(22) International Filing Date:
5 September 2005 (05.09.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): CHEMI-
NOVA A/S [DK/DK]; P.O. Box 9, DK-7620 Lemvig (DK).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): PEDERSEN, Morten
[DK/DK]; Frejasvej 125, DK-7620 Lemvig (DK).

(74) Agents: RASMUSSEN, Preben et al.; International
Patent-Bureau A/S, Rigersgade 11, DK-1316 Copenhagen
K (DK).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))
- as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of
novelty (Rule 4.17(v))

Published:

- with international search report
- with amended claims
- with a declaration as to non-prejudicial disclosures or ex-
ceptions to lack of novelty

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



WO 2007/028382 A1

(54) Title: CONCENTRATED LIQUID TRIAZOLE-FUNGICIDE FORMULATIONS

(57) Abstract: Concentrated liquid formulations of triazole fungicides are provided and the use of such formulations in diluted
form for the control of harmful fungi. The formulations are both storage stable and prevent crystallization of the triazole fungicide
when applied in diluted form.

CONCENTRATED LIQUID TRIAZOLE-FUNGICIDE FORMULATIONS

The present invention relates to concentrated liquid formulations of triazole fungicides and to the use of such formulations in diluted form for the control of
5 harmful fungi.

Background

Triazole fungicides, which exhibit their antifungal activity by inhibiting fungal ergosterol biosynthesis, are economically important agricultural chemicals as
10 they are widely used on crops such as wheat, barley, soybean and orchard fruits and have protective, curative and eradicant properties. While concentrated compositions comprising triazole fungicides as active ingredient are more preferred as commercially available goods, the end consumer uses, as a rule, dilute compositions. A problem encountered when diluting concentrated compositions
15 comprising triazole fungicides prior to application, e.g. diluting with water in spray tanks for aqueous spray liquid application, is crystallization of the active ingredient. Filters and/or nozzles in the spray equipment are more or less easily blocked as a result of the crystallizing active ingredient during application. The crystallization increases over time meaning that application of the spray liquid
20 must take place immediately or within a few hours after dilution of the concentrated compositions. This however, is not always easily done as seen from a practical point of view. There have been numerous suggestions as to how to solve this crystallization problem. By example, in United States patent no. US 5,206,225 it is suggested to use certain alkylcarboxylic acid dimethylamides as
25 crystallization inhibitors in spray solutions; in US patent no. 5,476,845 certain phosphoric esters are suggested as crystallization inhibitors; in US 5,328,693 and US 5,369,118 certain long chain alkyl lactams are suggested as crystallization inhibitors; US 5,053,421 suggests di-styryl-phenyl-tri-glycol ether as crystallization inhibitor; in WO 03/075657 lactate esters are suggested as crystalliza-
30 tion inhibitors; WO 95/13702 suggests the use of certain phosphinic acid esters

7

2

as crystallization inhibitors; in WO 93/15605 certain benzene compounds being substituted with hydroxy and alkyl groups are suggested as crystallization inhibitors; WO 95/15686 mentions the use of certain carbamide acid esters as crystallization inhibitors; WO 95/15687 teaches the use of certain urea-derivatives as
5 crystallization inhibitors; in WO 95/15688 azolyl derivatives are suggested as crystallization inhibitors; WO 95/15689 suggests certain cyclic imides useful as crystallization inhibitors; in WO 95/15690 certain phenyl carboxylic acid amides are used as crystallization inhibitors; WO 95/19708 teaches the use of N-acyl-lactams as crystallization inhibitors; in WO 95/21525 dicarboxylic acid bis-
10 dimethylamides are suggested as crystallization inhibitors and WO 03/007716 suggest to incorporate polyvinyl alcohol in liquid formulations as a crystallization inhibitor.

However, the prior suggested solutions to the crystallization issue incorporate materials that are expensive and/or are not attractive from an environmental
15 point of view.

In European patent application no. EP 933025-A1 emulsifiable concentrate formulations (EC) are disclosed comprising a pesticide, a solvent system comprising esters of plant oils and a water-miscible polar aprotic cosolvent and an emul-
20 sifier system comprising a mixture of both anionic and non-ionic surfactants. However, employing such system incorporating a triazole fungicide does not prevent the triazole from crystallization when the resulting formulation is diluted prior to application.

25 Despite the progress disclosed in the prior art there is still a need for improved liquid concentrated triazole fungicide formulation giving rise to a low degree of crystal formation in the diluted ready for use solutions, which formulations are stable and preferably environmentally friendly.

30

Y

Description of the invention

In one aspect the invention relates to concentrated liquid triazole fungicide formulations comprising one or more triazole fungicides, one or more solvents, one
5 or more water miscible polar aprotic co-solvents, one or more water immiscible co-solvents and an emulsifier system comprising one or more surfactants.

The new formulations according the invention have a high stability and do not give rise to precipitation of crystals after dilution in a significant degree. This
10 has the benefit that blocking of filters and/or nozzles in the spray equipment in a high degree is avoided resulting in fewer inadvertent interruptions of the application operations of the fungicide. Further, the higher stability of the diluted formulations gives the user a higher freedom to prepare larger amounts of the diluted
15 formulation. Additionally, the prepared diluted formulation can be allowed to stand for a longer period without problems due to crystallization, which provides more flexibility for the user.

Without wishing to be bound by any theory it is believed that the beneficial sta-
20 bility of the formulations according to the invention is the particular combination of one or more water miscible polar aprotic co-solvents and one or more water immiscible co-solvents, where in particular the water immiscible co-solvent is believed to prevent crystallization during dilution with water.

25 In one preferred embodiment of the present invention concentrated liquid formulations are provided comprising:

- a) one or more active ingredients selected among triazole fungicides
- b) one or more solvents selected among esters of plant oils
- c) one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
- 30 d) one or more water-immiscible co-solvents

- e) an emulsifier system comprising one or more surfactants
- f) optionally further auxiliaries

In this embodiment concentrated liquid formulations of triazole fungicides are
5 provided, which are stable and environmental friendly and does not result in
crystallization after dilution.

In another preferred embodiment of the present invention concentrated liquid
formulations are provided comprising:

- 10 a) 50-600 g/l, in particular 80-400 g/l, of one or more active ingredients
selected among triazole fungicides
- b) 100-600 g/l, in particular 150-450 g/l, one or more solvents selected
among esters of plant oils
- c) 50-400 g/l, in particular 100-300 g/l, one or more water-miscible po-
15 lar aprotic co-solvents
- d) 50-300 g/l, in particular 100-250 g/l, of one or more water-
immiscible co-solvents
- e) 10-200 g/l, in particular 50-150 g/l, of an emulsifier system compris-
ing one or more surfactants
- 20 f) 0-300 g/l of further auxiliaries

Examples of commercially available triazole fungicides suitable as active ingre-
dient (a) include bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, diclobutrazole, dini-
conazole, epoxiconazole, etaconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusila-
25 zole, flutriafol, hexaconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole,
prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol and triti-
conazole, whereby flutriafol and tebuconazole are particularly preferred.

The solvent used according to the invention may in principle be any solvent ca-
30 pable of dissolving the ingredients of the formulation. The formulation may be

any solvent used in the prior art for preparing concentrated liquid triazole formulations. It is within the skills of the average practitioner to select a suitable solvent.

- 5 Preferred solvents according to the invention are esters of plant oils.

The esters of plant oils (b) are preferably alkyl esters of fatty acids of plant oils, for example obtainable from medium chained fatty acids by esterification with alkanols, and include (C₁-C₂₀)-alkyl (C₅-C₂₂)-fatty acid esters. Preferred fatty acids of these plant oils have 5 to 20, in particular 6 to 18 carbon atoms. Such fatty
10 acids are usually mixtures of acids with various chain lengths. Preferably methyl esters of plant oils are used, and more preferably mixtures of methylated plant oils wherein the main component (i.e. more than 50%) has a carbon chain length between 7-16, more preferably 8-14. Examples of methyl esters of plants oils are Stepan C-25 methyl ester or Stepan C-40 methyl ester both available from Ste-
15 pan or Witconol 2301, Witconol 2307, Witconol 2308, Witconol 2309 all available from Witco Corporation or Edenor ME C6-C10, Edenor ME C12 98/100 both available from Cognis, as well as the Agnique ME series of products available from Cognis such as Agnique ME 890-G.

- 20 The water-miscible polar aprotic co-solvents (c) are preferably selected among N-methylpyrrolidone (NMP), dimethyl sulfoxide (DMSO), 2-propanol, tetrahydrofuran, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, cyclohexanone, tetrahydrothiophene-1,1-dioxide, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone, tetramethylurea, with NMP, DMSO and gamma-butyrolactone being most preferred.

25

The water-immiscible co-solvent(s) (d) is essential to incorporate in the formulation to prevent the triazole fungicide from crystallization when the formulation is diluted. Among preferred water-immiscible co-solvents are aromatic hydrocarbons (e.g. blends of aromatic hydrocarbons such as Solvesso 100 available
30 from Exxon), ketones, esters, lactams, amides and alcohols. The fact that differ-

ent solvents can work as co-solvent (d) may indicate that the co-solvent (d) works through various physicochemical and chemical mechanisms such as for instance increase of triazole fungicide solubility, triazole fungicide crystal inhibition and/or change of the triazole fungicide oil/water partition coefficient.

5

The ability of a solvent to dissolve a given substance, e.g. a triazole fungicide, may conveniently be evaluated by parameter consideration according to the so-called "Hansen system", which is described in "Hansen Solubility Parameters – A Users Handbook", published by CRC Press (2000). According to the Hansen
10 system, a solvent or mixture of solvents may be described by three solubility parameters δ_d (dispersion parameter), δ_p (polarity parameter) and δ_h (hydrogen bonding parameter). Different solvents with regard to Hansen solubility parameters and molecular structures have been found to be particular useful as water-immiscible solvent (d) together with esters of plant oils, i.e., solvent b. Water-
15 immiscible solvents or mixtures of such solvents having Hansen solubility parameters in the following ranges are preferred: δ_d 14.3-17.9 MPa^{1/2}, δ_p 0.4-10.0 MPa^{1/2} and δ_h 1.0-13.7 MPa^{1/2}, and more preferably δ_d 14.4-17.7 MPa^{1/2}, δ_p 2.0-8.0 MPa^{1/2} and δ_h 7.0-13.6 MPa^{1/2}.

20 Among especially preferred water immiscible co-solvents are C5-C10 alcohols such as hexanol, heptanol, 2-ethylhexanol and in particularly C8 alcohols such as octanol.

In the emulsifier system (e), the surfactant(s) may be chosen among such surface
25 active agents belonging to the class of anionic surfactants, non-ionic surfactants, cationic surfactants, zwitterionic surfactants, polymer surfactants, and mixtures thereof. In a preferred embodiment the emulsifier system comprises at least one anionic surfactant. In another preferred embodiment, the surfactants are chosen among anionic and non-ionic surfactants and mixtures thereof. In a more pre-

ferred embodiment the emulsifier system comprises solely one or more anionic surfactants, and even more preferably two or more anionic surfactants.

Examples of suitable anionic surfactants (e) include alkali, alkaline earth or ammonium salts of the fatty acids, such as potassium stearate, alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkylsulfonates or iso-alkylsulfonates, alkylbenzenesulfonates such as sodium dodecylbenzenesulfonate or calcium dodecylbenzenesulfonate, alkyl naphthalenesulfonates, alkyl methyl ester sulfonates, acyl glutamates, alkylsulfosuccinates, sarcosinates such as sodium lauroyl sarcosinate, taurates or ethoxylated and phosphorylated styryl-substituted phenols e.g. tristyrylphenyl ether phosphate added with polyoxyethylene. Preferred are sodium-, and calcium-dodecylbenzene sulfonates, eg. Phenylsulfonat CA available from Clariant, and tristyrylphenyl ether phosphate added with polyoxyethylene e.g. 2,4,6-tri-(1-phenylethyl)-phenol polyglycol ether phosphoric acid ester available from Clariant under the trade name Dispersogen LFH.

Examples of cationic surfactants include quaternary ammonium salts which contain, as substituents, at least one alkyl radical having 8 to 22 C atoms and, as further substituents, lower, non-halogenated or halogenated alkyl, benzyl or lower hydroxy alkyl radicals. The salts are preferably in the form of halides or alkyl sulfates.

Examples of non-ionic surfactants include alkoxylated animal or vegetable fats and oils such as corn oil ethoxylates, castor oil ethoxylates, tallow fat ethoxylates, glycerol esters such as glycerol monostearate, fatty alcohol alkoxylates and oxoalcohol alkoxylates, fatty acid alkoxylates such as oleic acid ethoxylates, alkylphenol alkoxylates such as isononylphenol ethoxylates, fatty amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, sugar surfactants such as sorbitan fatty acid esters (sorbitan monooleate, sorbitan tristearate), polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, alkyl polyglycosides, ethoxylated styryl-substituted phenols, N-alkylgluconamides, alkylmethyl sulfoxides, alkyl dimethylphosphine oxides such as tetradecyldimethylphosphine oxide.

Examples of zwitterionic surfactants include alkylbetaines, alkylamidobetaines,

amino-propionates, aminoglycinates, imidazolinium betaines and sulfobetaines. Examples of polymer surfactants include di-, tri- or multi-block polymers of the (AB)_x, ABA and BAB type, such as polyethylene oxide block polypropylene oxide, polystyrene block polyethylene oxide, AB comb polymers such as polymethacrylate comb polyethylene oxide or polyacrylate comb polyethylene oxide.

Further optionally auxiliaries (f), which may be included in the concentrated formulation are water, pH-adjusters, thickeners, antifreeze agents, preservatives, antifoaming and defoamer agents, spreading agents, stickers, UV-protectants, stabilizers, and one or more additional fungicides. Such auxiliaries are generally known within the art of formulation chemistry, and although a specific ingredient is classified as falling within one category, it may well serve the purpose of any of the others.

The pH adjusters include both acids and bases of the organic or inorganic type. Suitable pH adjusters include organic acids and alkali metal compounds. The organic acids include those such as citric, malic, adipic, cinnamic, fumaric, lactic, maleic, succinic, and tartaric acid, and the mono-, di-, or tribasic salts of these acids are suitable organic acid salts. Suitable salts of these acids are the soluble or meltable salts and include those salts in which one or more acidic protons are replaced with a cation such as sodium, potassium, calcium, magnesium, and ammonium. Alkali metal compounds include hydroxides of alkali metals such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, carbonates of alkali metals such as sodium carbonate and potassium carbonate, hydrogencarbonates of alkali metals such as sodium hydrogencarbonate and alkali metal phosphates such as sodium phosphate.

Thickeners and film-forming agents include starches, gums, casein and gelatine, polyvinyl pyrrolidones, polyethylene and polypropylene glycols, polyacrylates, polyacrylamides, polyethyleneimines, polyvinyl alcohols, polyvinyl acetates, and methyl-, hydroxyethyl- and hydroxypropylcelluloses and derivatives thereof. Examples of the antifreezing agent include ethylene glycol, diethylene glycol,

propylene glycol and the like.

Typical preservatives include methyl and propyl parahydroxybenzoate, 2-bromo-2-nitro-propane-1,3-diol, sodium benzoate, formaldehyde, glutaraldehyde, O-phenylphenol, benzisothiazolinones, 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 5 pentachlorophenol, 2-4-dichlorobenzylalcohol and sorbic acid and derivatives thereof.

Preferred anti-foaming and defoamer agents are silicone based compounds e.g. polyalkylsiloxanes.

Examples of stabilizers include phthalate(s) such as diethylhexyl phthalate, 10 ethylhexyl phthalate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, butylbenzyl phthalate, dibutyl phthalate, diisononyl phthalate, and dioctyl phthalate. Preferred are dimethyl phthalate, diethyl phthalate and diisononyl phthalate, and especially diethyl phthalate.

The optional additional fungicides can advantageously be included for example 15 to broaden the spectrum of action or to prevent the build-up of resistance. Suitable examples of such additional fungicides are e.g. 2-aminobutane; 8-hydroxyquinoline sulphate; 2-phenylphenol (OPP), aldi-morph, ampropylfos, anilazine, azoxystrobin, benalaxyl, benodanil, benomyl, binapacryl, biphenyl, blasticidin-S, bupirimate, buthiobate, calcium polysulphide, captafol, captan, 20 carbendazim, carboxin, carpropamid, quinomethionate, chloroneb, chloropicrin, chlorothalonil, chlozolate, cufraneb, cyazofamid, cymoxanil, cyprodinil, cyprofuram, dichlorophen, diclocymet, diclofluanid, diclomezin, dicloran, diethofencarb, diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph, dinocap, diphenylamine, dipyrithion, ditalimfos, dithianon, dodine, drazoxolon, edifenphos, 25 enestroburin, ethaboxam, ethirimol, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenfuram, fenhexamid, fenitropan, fenspiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumorph, fluoromide, fluoxastrobin, flusulfamide, flutolanil, folpet, fosetyl-aluminium, fthalide, fuberidazole, furalaxyl, furmecyclox, guazatine, 30 hexachlorobenzene, imazalil, iminoctadine, iprobenfos (IBP), iprodione,

iprovalicarb, isoprothiolane, kasugamycin, copper preparations such as: copper hydroxide, copper naphthenate, copper oxychloride, copper sulphate, copper oxide, oxine-copper and Bordeaux mixture, mancozeb, maneb, mepanipyrim, kresoxim-methyl, mepronil, metalaxyl, methasulfocarb, methfu-
5 roxam, metiram, metominostrobin, metrafenone, metsulfovax, myclobutanil, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, oxadixyl, oxamocarb, oxycarboxin, pefurazoate, pencyuron, phosdiphen, picoxystrobin, pimaricin, piperalin, polyoxin, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propineb, pyraclostrobin, pyrazophos, pyrifenoxy, pyrimethanil,
10 pyroquilon, quinoxifen, quintozone (PCNB), silthiofam, spiroxamine, sulphur and sulphur preparations, tecloftalam, tecnazene, thiabendazole, thicyofen, thifluzamide, thiophanate-methyl, thiram, tolclophos-methyl, tolylfluanid, triazoxide, trichlamide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, validamycin, vinclozolin, zineb, ziram, zoxamide, and combinations thereof.

15

The concentrated liquid formulations according to the invention are prepared in a conventional manner, by mixing all ingredients, preferably under stirring, and optionally prepared under elevated temperatures to ease formation of a homogeneous composition.

20

Common for all ingredients used according to the invention is that they be selected as not to cause any undesirable side effects when used in plant or seed protection.

25 Further, the invention relates to a method for the control of fungi comprising applying a formulation as described herein in diluted form to or near a plant or the seed infested with fungi or susceptible of being infested by fungi. These formulations may be diluted to concentrations down to between 0.0001 and 4% of active ingredient (a.i.) by weight of total solution. e.g. by dissolving the formula-
30 tion in water. In general the a.i. concentrations are between 0.001 and 3% by

weight, preferably 0.005 to 2% by weight of aqueous spray solution.

The doses usually applied are in the range of about 0.01 to 10 kg a.i./hectare. Methods of application include spray treatment, seed treatment or soil treatment.

5

Furthermore, the invention relates to a method to prevent triazole fungicides from crystallization when applied in an aqueous spray solution, said method comprising dissolving a formulation as described herein in water to form said spray solution, i.e. the triazole fungicides are prevented from crystallization by including in the aqueous spray solution a composition comprising items (b), (c), (d), (e) and optionally (f) as described herein. The concentration of the triazole fungicide(s) in the aqueous spray solution is as described above.

Moreover, the invention relates to the use of a liquid concentrated formulation as described herein as a fungicide.

The formulations have, for practical field application purposes, a very advantageous curative, preventive and systemic action for protecting cultivated plants (conventional or genetically modified). The formulations are effective especially against the phytopathogenic fungi belonging to the following classes: Ascomycetes (e.g. *Erysiphe*, *Venturia*, *Pyrenophora*); Basidiomycetes, e.g. rusts (e.g. *Puccinia* spp) and smuts (*Tilletia* spp and *Ustilago* spp); Deuteromycotina, (e.g. *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, and *Cercospora*.) The following important pathogens inter alia are controlled: *Tilletia caries*, *Drechslera teres*, *Fusarium nivale*, *Fusarium culmorum*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*, *Puccinia graminis*, *Rhizoctonia solani*, *Ustilago tritici*, *Ustilago maydis*, *Helminthosporium gramineum*, *Helminthosporium oryzae*, *Venturia inaequalis*, *Septoria nodorum*, *Septoria triticii*, *Puccinia recondite*, *Puccinia hordei*, *Botrytis cinerea*, *Cercospora arachidicola*, *Pseudocercospora herpotrichoides*,

Pyrenophora teres, *Pyricularia oryzae*, *Hemileia vastatrix*, *Alternaria solani*,
Sclerotium rolfsii, *Phakopsora pachyrhizi* and *Phakopsora meibomiaae*.

The concentrated liquid formulations according to the invention are stable for at
5 least 24 months at 25°C and at least 3 months when stored at 40°C. Further, the
formulations in diluted form, i.e. the spray liquid, remain free of crystal deposi-
tion as a minimum for several hours after dilution.

The invention is illustrated by the following examples:

10

In the examples the following ingredients are mentioned with reference to their
tradenames:

- Agnique ME890-G, methyl ester of plant oils available from Cognis
15 Witconol 2309, methyl ester of plant oils available from Witco Corporation
Solvesso 100, blend of aromatic hydrocarbons, available from Exxon.
Edenor ME C6-C10, methyl ester of plant oils available from Cognis
Edenor ME C12 98/100, methyl ester of plant oils available from Cognis
Dispersogen LFH, phosphoric acid ester available from Clariant
20 Phenylsulfonat CA, sodium-dodecylbenzene sulphonate, available from Clari-
ant.

Example 1

25

Tebuconazole, N-methyl-2-pyrrolidone and Agnique ME890-G and octanol are
mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to maximum
50°C are done in order to dissolve the tebuconazole. The emulsifiers, Disper-
sogen LFH and Phenylsulfonat CA, are added. Stirring and heating to maximum

18

50°C are continued until the formulation is homogenous. When still warm, i.e. 40-50°C, the formulation is filtered through Celatom filter aid. The product is a homogenous and transparent liquid. By mixing with water, spray liquids are prepared from the product thus obtained.

5

INGREDIENTS	g/1000 g	g/liter
a) Tebuconazole	260.6	253.3
c) N-methyl-2-pyrrolidone	154.5	150.1
b) Agnique ME 890-G	317.9	309.0
d) Octanol	167.0	162.3
e) Dispersogen LFH	50.00	48.6
e) Phenylsulfonat CA	50.00	48.6

Example 2

10 Tebuconazole, N-methyl-2-pyrrolidone and Agnique ME890-G and octanol are mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to maximum 50°C are done in order to dissolve the tebuconazole. The emulsifiers, Dispersogen LFH and Phenylsulfonat CA, are added. Stirring and heating to maximum 50°C are continued until the formulation is homogenous. When still warm, i.e.
15 40-50°C, the formulation is filtered through Celatom filter aid. The product is a homogenous and transparent liquid. By mixing with water, spray liquids are prepared from the product thus obtained.

19

INGREDIENTS	g/1000 g	g/liter
a) Tebuconazole	213.7	204.5
c) N-methyl-2-pyrrolidone	157.9	151.1
b) Agnique ME890-G	349.6	334.6
d) Octanol	178.8	171.1
e) Dispersogen LFH	40.00	38.3
e) Phenylsulfonat CA	60.00	57.4

Example 3

Preparation of the product and mixing the finished product with water are done
5 as described in example 1 and 2.

INGREDIENTS	g/1000 g
a) Tebuconazole	255.7
c) N-methyl-2-pyrrolidone	161.0
b) Witconol 2309	316.6
d) Octanol	166.7
e) Dispersogen LFH	40.00
e) Phenylsulfonat CA	60.00

20

Example 4

Tebuconazole, N-methyl-2-pyrrolidone, Witconol 2309, Solvesso 100 and DL-lactate are mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to maximum 50°C are done in order to dissolve the tebuconazole. The emulsifiers, Dispersogen LFH and Phenylsulfonat CA, are added. Stirring and heating to maximum 50°C are continued until the formulation is homogenous. The product is a homogenous and transparent liquid. By mixing with water, spray liquids are prepared from the product thus obtained.

10

INGREDIENTS	g/1000 g
a) Tebuconazole	255.7
c) N-methyl-2-pyrrolidone	192.7
b) Witconol 2309	198.3
d) Solvesso 100	198.3
e) Dispersogen LFH	40.00
e) Phenylsulfonat CA	60.00
f) DL-lactate	55.00

Example 5

15 Preparation of the product and mixing of the finished product with water are done as described in example 4.

2/

INGREDIENTS	g/1000 g
a) Tebuconazole	250.0
c) N-methyl-2-pyrrolidone	156.7
b) Edenor ME C6-C10	190.0
b) Edenor ME C12 98/100	126.6
d) Octanol	166.7
e) Dispersogen LFH	50.00
e) Phenylsulfonat CA	50.00
f) Dem. water	10.00

Example 6

5

Tebuconazole, gamma-butyrolactone, Agnique ME890-G and octanol are mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to maximum 50°C are done in order to dissolve the tebuconazole. Dispersogen LFH and Phenylsulfonat CA, are added. Stirring and heating to maximum 50°C are continued until
10 the formulation is homogenous. When still warm, i.e. 40-50°C, the formulation is filtered through Celatom filter aid. The product is a homogenous and transparent liquid. By mixing with water, spray liquids are prepared from the product thus obtained.

22

17

INGREDIENTS	g/1000 g
a) Tebuconazole	263.3
c) Gamma-butyrolactone	157.2
b) Agnique ME 890-G	312.5
d) Octanol	167.0
e) Dispersogen LFH	50.00
e) Phenylsulfonat CA	50.00

Example 7

- 5 Tebuconazole, dimethyl sulfoxide, diethyl phthalate, Agnique ME890-G and oc-
tanol are mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to
maximum 50°C are done in order to dissolve the tebuconazole. The emulsifiers,
Dispersogen LFH and Phenylsulfonat CA, are added. Stirring and heating to
maximum 50°C are continued until the formulation is homogenous. When still
10 warm, i.e. 40-50°C, the formulation is filtered through Celatom filter aid to ob-
tain a homogenous and transparent liquid. By mixing with water, spray liquids
are prepared from the product thus obtained.

25

INGREDIENTS	g/1000 g
a) Tebuconazole	267.7
c) Dimethyl sulfoxide	127.5
b) Agnique ME 890-G	275.5
d) Octanol	141.8
e) Dispersogen LFH	50.00
e) Phenylsulfonat CA	50.00
f) Diethyl phthalate	87.5

Example 8

Flutriafol, N-methyl-2-pyrrolidone and Agnique ME890-G and octanol are
5 mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to maximum
50°C are done in order to dissolve the flutriafol. Dispersogen LFH and Phenyl-
sulfonat CA are added. Stirring and heating to maximum 50°C are continued un-
til the formulation is homogenous. When still warm, i.e. 40-50°C, the formula-
tion is filtered through Celatom filter aid. The liquid product is homogenous and
10 transparent. By mixing with water, spray liquids are prepared from the product
thus obtained.

INGREDIENTS	g/1000 g	g/liter
a) Flutriafol	110.1	105.4
c) N-methyl-2-pyrrolidone	172.6	165.2

24

b) Agnique ME 890-G	412.1	394.3
d) Octanol	206.0	197.1
e) Dispersogen LFH	39.68	37.97
e) Phenylsulfonat CA	59.52	56.96

Example 9

- 5 Tebuconazole, N-methyl-2-pyrrolidone and Agnique ME890-G and n-hexanol are mixed in the order specified in the table below. Stirring and heating to maximum 50°C are done in order to dissolve the tebuconazole. The emulsifiers, Dispersogen LFH and Phenylsulfonat CA, are added. Stirring and heating to maximum 50°C are continued until the formulation is homogenous. When still
- 10 warm, i.e. 40-50°C, the formulation is filtered through Celatom filter aid. The product is a homogenous and transparent liquid. By mixing with water, spray liquids are prepared from the product thus obtained.

INGREDIENTS	g/1000 g	g/liter
a) Tebuconazole	267.7	260.2
c) N-methyl-2-pyrrolidone	152.7	148.4
b) Agnique ME 890-G	314.3	305.5
d) n-Hexanol	165.3	160.7

25

e) Dispersogen LFH	50.00	48.6
e) Phenylsulfonat CA	50.00	48.6

Example 10

5 Test of formulations

In greenhouse and field tests the formulations prepared according to examples 1-9 were typically at least as active as conventional triazole EC and SC formulations, e.g. as compared to commercially available tebuconazole formulations such as Folicur 430 g/l suspension concentrate (SC) available from Bayer Crop-
10 Science and Rival, a 200 g/l emulsifiable concentrate (EC), available from Agripec.

In order to study possible triazole-fungicide crystallization after diluting the formulations to spraying concentration, hectare scale field tests on various crops
15 applying conventional spray equipment were made at different temperatures. The hardness of the water used to dilute the products to spraying concentration was varied. Similar spray tank experiments were done in 100-150 litre scale in the laboratory. Both in the field and in the laboratory, commercial EC and SC triazole-fungicide formulations were applied as references, e.g. as described
20 above. In some of the experiments seeding of the spray dilution with triazole-fungicide crystals was done at the beginning of the experiment, but this was not observed to cause crystallization.

The degree to which triazole-fungicide particles and crystals blocked spray tank filters and nozzles were used in the evaluation of the formulations. Using spray
25 equipment mounted with nozzles number 12 and 14 with accompanying filters respectively, no blocking of filters and outlet openings of the spray equipment

26

was observed even 24 hours after dilution in the spray tank.
Beside filter and nozzle blocking, wet sieve tests and microscopy of the spraying liquids were used to evaluate the performance of the formulations.

- 5 In spray tank tests the formulations were typically at least as good as or better than the commercial formulations tested.

Example 11 (comparative)

- 10 A formulation was prepared as outlined in example 1, but without a water-immiscible co-solvent, with the ingredients specified in the table below.

INGREDIENTS	g/1000 g	g/liter
a) Tebuconazole	260.6	249.4
c) N-methyl-2-pyrrolidone	154.5	147.8
b) Agnique ME 890-G	484.9	464.0
e) Dispersogen LFH	50.00	47.85
e) Phenylsulfonat CA	50.00	47.85

- The composition gave an unacceptable degree of tebuconazole crystallization af-
- 15 ter dilution to spraying concentration. The crystals gave rise to filter and nozzle blockage in the spraying equipment.

Example 12 (comparative)

- 20 A formulation was prepared as outlined in example 1, but without an ester of a

27

plant oil, with the ingredients specified in the table below.

INGREDIENTS	g/1000 g	g/liter
a) Tebuconazole	260.6	253.3
c) N-methyl-2-pyrrolidone	154.5	150.1
d) Octanol	484.9	464.0
e) Dispersogen LFH	50.00	48.6
e) Phenylsulfonat CA	50.00	48.6

The composition gave an unacceptable degree of tebuconazole crystallization af-
5 ter dilution to spraying concentration. The crystals gave rise to filter and nozzle
blockage in the spraying equipment.

22

P A T E N T C L A I M S

1. A concentrated liquid formulation comprising
 - a) one or more active ingredients selected among triazole fungicides,
 - 5 b) one or more solvents
 - c) one or more water miscible polar aprotic co-solvents, and
 - d) one or more water-immiscible co-solvents
 - e) an emulsifier system comprising one or more surfactants
 - f) optionally further auxiliaries.
- 10 2. The concentrated liquid formulation according to claim 1, comprising
 - a) one or more active ingredients selected among triazole fungicides
 - b) one or more solvents selected among esters of plant oils
 - c) one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
 - 15 d) one or more water-immiscible co-solvents
 - e) an emulsifier system comprising one or more surfactants
 - f) optionally further auxiliaries
3. The formulation according to claim 2, comprising
 - 20 a) 50-600 g/l of one or more active ingredients selected among triazole fungicides
 - b) 100-600 g/l of one or more solvents selected among esters of plant oils
 - c) 50-400 g/l of one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
 - 25 d) 50-300 g/l of one or more water-immiscible co-solvents
 - e) 10-200 g/l of an emulsifier system comprising one or more surfactants
 - f) 0-300 g/l of further auxiliaries

27

4. The formulation according to claim 3, comprising
- a) 80-400 g/l of one or more active ingredients selected among triazole fungicides
 - b) 150-450 g/l one or more solvents selected among esters of plant oils
 - 5 c) 100-300 g/l, one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
 - d) 100-250 g/l, of one or more water-immiscible co-solvents
 - e) 50-150 g/l of an emulsifier system comprising one or more surfac-
tants
 - f) 0-300 g/l of further auxiliaries
- 10
5. The formulation according to claim 2 wherein the component b) is selected among alkyl esters of fatty acids of plant oils.
6. The formulation according to claim 5 wherein the component b) is selected among methyl esters of fatty acids of plant oils.
- 15
7. The formulation according to claim 1 or 2, wherein the component c) is selected among N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfoxide, 2-propanol, tetrahydrofuran, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, cyclohexanone, tetrahydrothiophene-1,1-dioxide, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone and tetramethylurea.
- 20
8. The formulation according to claim 1 or 2, wherein the component d) is selected among hydrocarbons, ketones, esters, lactams, amides and alcohols.
- 25
9. The formulation according to claim 8 wherein the component d) is selected among solvents or mixture of solvents having Hansen solubility parameters in the ranges δ_d 14.3-17.9 MPa^{1/2}, δ_p 0.4-10.0 MPa^{1/2} and δ_h 1.0-13.7 MPa^{1/2}.
10. The formulation according to claim 9 wherein the component d) is selected among solvents or mixture of solvents having Hansen solubility parameters
- 30

32

25

ters in the ranges δd 14.4-17.7 MPa^{1/2}, δp 2.0-8.0 MPa^{1/2} and δh 7.0-13.6 MPa^{1/2}.

11. The formulation according to claim 10, wherein the component d) is selected among C5-C10 alcohols.

5

12. The formulation according to claim 11, wherein the component d) is octanol.

13. The formulation according to claim 1 or 2, wherein the component e) is selected among anionic surfactants, non-ionic surfactants, cationic surfactants, zwitterionic surfactants, polymer surfactants, and mixtures thereof.

14. The formulation according to claim 13, wherein the component e) is selected among anionic surfactants, non-ionic surfactants, and mixtures thereof.

15

15. The formulation according to claim 14 wherein the component e) is selected among anionic surfactants.

16. The formulation according to claim 1, wherein the triazole fungicide is selected among bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, diclobutrazole, diniconazole, epoxiconazole, etaconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol and triticonazole.

25

17. The formulation according to claim 16, wherein the triazole fungicide is selected among flutriafol and tebuconazole.

18. The formulation according to claim 1, dissolved in water.

30

31

26

19. A method for the control of fungi comprising applying a formulation according to any of claims 1-17, in diluted form to or near a plant or the seed infested with fungi or susceptible of being infested by fungi.
- 5 20. A use of a formulation according to any of the claims 1-18, as a fungicide.
21. A method to prevent triazole fungicides from crystallization when applied in an aqueous spray solution, said method comprising dissolving a formulation according to claim 1 in water to form said spray solution.
- 10 22. The method according to claim 21 wherein the concentration of triazole fungicide in the aqueous spray solution is between 0.0001 and 4% by weight of total spray solution.
- 15 23. The method according to claim 22 wherein the concentration of triazole fungicide is between 0.001 and 3% by weight of aqueous spray solution
24. The method according to claim 23 wherein the concentration of triazole fungicide is between 0.005 to 2% by weight of aqueous spray solution.
- 20

AMENDED CLAIMS

3<

[Received by the International Bureau on 2 January 2007 (02.01.07)]

P A T E N T C L A I M S

Amended under Article 19 PCT

1. A concentrated liquid formulation comprising
 - 5 a) one or more active ingredients selected among triazole fungicides
 - b) one or more solvents selected among esters of plant oils
 - c) one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
 - d) one or more water-immiscible co-solvents
 - e) an emulsifier system comprising one or more surfactants
 - 10 f) optionally further auxiliaries
2. The formulation according to claim 1, comprising
 - a) 50-600 g/l of one or more active ingredients selected among triazole fungicides
 - 15 b) 100-600 g/l of one or more solvents selected among esters of plant oils
 - c) 50-400 g/l of one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
 - d) 50-300 g/l of one or more water-immiscible co-solvents
 - e) 10-200 g/l of an emulsifier system comprising one or more surfac-
 - 20 tants
 - f) 0-300 g/l of further auxiliaries
3. The formulation according to claim 2, comprising
 - 25 a) 80-400 g/l of one or more active ingredients selected among triazole fungicides
 - b) 150-450 g/l one or more solvents selected among esters of plant oils
 - c) 100-300 g/l, one or more water-miscible polar aprotic co-solvents
 - d) 100-250 g/l, of one or more water-immiscible co-solvents

AMENDED SHEET (ARTICLE 19)

33

- e) 50-150 g/l of an emulsifier system comprising one or more surfactants
 - f) 0-300 g/l of further auxiliaries
- 5 4. The formulation according to claim any of the claims 1 to 3 wherein the component b) is selected among alkyl esters of fatty acids of plant oils.
5. The formulation according to claim 4 wherein the component b) is selected among methyl esters of fatty acids of plant oils.
- 10 6. The formulation according to any of the claims 1 to 5, wherein the component c) is selected among N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfoxide, 2-propanol, tetrahydrofuran, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, cyclohexanone, tetrahydrothiophene-1,1-dioxide, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone and tetramethylurea.
- 15 7. The formulation according to any of the claims 1 to 6, wherein the component d) is selected among aromatic hydrocarbons, ketones, esters, amides and alcohols.
- 20 8. The formulation according to claim 7, wherein the component d) is selected among aromatic hydrocarbons.
9. The formulation according to claim 7 wherein the component d) is selected among solvents or mixture of solvents having Hansen solubility parameters in the ranges δ_d 14.3-17.9 MPa^{1/2}, δ_p 0.4-10.0 MPa^{1/2} and δ_h 1.0-13.7 MPa^{1/2}.
- 25 10. The formulation according to claim 9 wherein the component d) is selected among solvents or mixture of solvents having Hansen solubility parameters in the ranges δ_d 14.4-17.7 MPa^{1/2}, δ_p 2.0-8.0 MPa^{1/2} and δ_h 7.0-13.6 MPa^{1/2}.

30

AMENDED SHEET (ARTICLE 19)

34

11. The formulation according to claim 10, wherein the component d) is selected among C5-C10 alcohols.
12. The formulation according to claim 11, wherein the component d) is selected among hexanol, heptanol, 2-ethylhexanol and octanol.
13. The formulation according to any of the claims 1 to 12, wherein the component e) is selected among anionic surfactants, non-ionic surfactants, cationic surfactants, zwitterionic surfactants, polymer surfactants, and mixtures thereof.
14. The formulation according to claim 13, wherein the component e) is selected among anionic surfactants, non-ionic surfactants, and mixtures thereof.
15. The formulation according to claim 14 wherein the component e) is selected among anionic surfactants.
16. The formulation according to claim 1, wherein the triazole fungicide is selected among bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, diclobutrazole, diniconazole, epoxiconazole, etaconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prothioconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol and triticonazole.
- ~~17. The formulation according to claim 16, wherein the triazole fungicide is~~
selected among flutriafol and tebuconazole.
18. The formulation according to claim 1, dissolved in water.

55

19. A method for the control of fungi comprising applying a formulation according to any of claims 1-17, in diluted form to or near a plant or the seed infested with fungi or susceptible of being infested by fungi.

5 20. A use of a formulation according to any of the claims 1-18, as a fungicide.

21. A method to prevent triazole fungicides from crystallization when applied in an aqueous spray solution, said method comprising dissolving a formulation according to claim 1 in water to form said spray solution.

10

22. The method according to claim 21 wherein the concentration of triazole fungicide in the aqueous spray solution is between 0.0001 and 4% by weight of total spray solution.

15 23. The method according to claim 22 wherein the concentration of triazole fungicide is between 0.001 and 3% by weight of aqueous spray solution

24. The method according to claim 23 wherein the concentration of triazole fungicide is between 0.005 to 2% by weight of aqueous spray solution.

20

Box No. VIII (v) DECLARATION: NON-PREJUDICIAL DISCLOSURES OR EXCEPTIONS TO LACK OF NOVELTY
The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 215; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (v). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty (Rules 4.17(v) and 51bis.1(a)(v)):

In relation to this international application:

CHEMINOVA A/S declares that the subject matter claimed in this international application was disclosed as follows:

- (i) Kind of disclosure: sale
- (ii) Date of disclosure: November 2004
- (iv) Place of disclosure: Argentina
- (v) This declaration is made for the purposes of all designations.

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (v)".

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DK2005/000565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A01N43/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A01N

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91/08665 A (GAF CHEMICALS CORPORATION) 27 June 1991 (1991-06-27) page 5, line 14 - page 7, line 25 page 14, line 24 - line 26 page 21, line 9 - page 26, line 6	1-24
X	RALSTON CURTIS ET AL: "Stable pesticidal emulsions" December 1989 (1989-12), RESEARCH DISCLOSURE, MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, XP007114561 ISSN: 0374-4353 the whole document	1,7-10, 13-15, 18-24
A	EP 0 933 025 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 4 August 1999 (1999-08-04) cited in the application the whole document	1-24

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 2006

Date of mailing of the international search report

13/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Fort, M

32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DK2005/000565

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9108665	A	27-06-1991	AU 651073 B2	14-07-1994
			AU 6731590 A	18-07-1991
			BR 9007911 A	15-09-1992
			CA 2021886 A1	12-06-1991
			DE 69033682 D1	08-02-2001
			DE 69033682 T2	31-05-2001
			EP 0505378 A1	30-09-1992
			JP 2995087 B2	27-12-1999
			JP 5504556 T	15-07-1993
			US 5156666 A	20-10-1992
EP 0933025	A	04-08-1999	AT 272313 T	15-08-2004
			BR 9900060 A	21-03-2000
			DE 69919046 D1	09-09-2004
			DE 69919046 T2	20-01-2005
			DK 933025 T3	06-09-2004
			ES 2226279 T3	16-03-2005
			JP 11269006 A	05-10-1999
			PT 933025 T	31-12-2004

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
15 de marzo de 2007 (15.03.2007)

(10) Número de Publicación Internacional
PCT
WO 2007/028382 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷:
A01N 43/653 (2006.01)
- (21) No. Solicitud Internacional: PCT/DK2005/000565
- (22) Fecha de Presentación Internacional:
5 de septiembre de 2005 (05.09.2005)
- (25) Idioma de Presentación: Inglés
- (26) Idioma de Publicación: Inglés
- (71) Solicitante (para todos los países designados con excepción de US): **CHEMINOVA A/S** [DK/DK]; P.O. Box 9, DK-7620 Lemvig (DK)

IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Países designados (a menos que se indique lo contrario para cada clase de protección disponible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones bajo la Regla 4.17:

- (72) Inventores, e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US únicamente):
PEDERSEN, Morten [DK/DK]; Frejasvej 125, DK-7620 Lemvig (DK).
- (74) Agente: **RASMUSSEN, Preben**; Internationalt Patent-Bureau A/S, Rigensgade 11, DK-1316 Copenhagen K (DK).
- (81) Países designados (a menos que se indique lo contrario para cada clase de protección disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
- en lo que respecta al derecho del solicitante de solicitar y de que se le otorgue una patente, (Regla 4.17(ii))
- con respecto a divulgaciones no perjudiciales o excepciones a la falta de novedad (Regla 4.17(v))
- Publicado:
- con informe internacional de búsqueda
- con reivindicaciones modificadas
- con una declaración con respecto a divulgaciones no perjudiciales o excepciones a la falta de novedad
- Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, remítase a las "Notas Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada edición regular del Boletín Oficial PCT.

WO 2007/028382 A1

(54) Título: FORMULACIONES LÍQUIDAS CONCENTRADAS DE FUNGICIDA TRIAZOL

(57) Extracto: Se proveen formulaciones líquidas concentradas de fungicidas triazol y el uso de tales formulaciones en forma diluida para el control de hongos dañinos. Las formulaciones son estables al almacenamiento y evitan la cristalización del fungicida triazol cuando se aplican en forma diluida.

FORMULACIONES LÍQUIDAS CONCENTRADAS DE FUNGICIDA TRIAZOL

La presente invención se refiere a formulaciones líquidas de fungicidas triazol y al empleo de tales formulaciones en forma diluida para el control de hongos dañinos.

Antecedentes

Los fungicidas triazol, que exhiben su actividad antifúngica inhibiendo la biosíntesis del ergosterol fúngico, son químicos agrícolas económicamente importantes, ya que se utilizan ampliamente en cultivos tales como trigo, cebada, soya y frutas hortícolas, y poseen propiedades protectoras, curativas y de erradicación. Aunque las composiciones concentradas, que contienen fungicidas triazol como ingrediente activo, son más preferidas como bienes obtenibles en el comercio, por lo general, el consumidor final utiliza composiciones diluidas. Un problema encontrado cuando se diluyen composiciones concentradas, que contienen fungicidas triazol, antes de la aplicación, por ejemplo, cuando se diluyen con agua en tanques de aspersión para aplicación de líquido de aspersión acuoso, es la cristalización del ingrediente activo. Los filtros y/o boquillas en el equipo aspersor se bloquean de manera más o menos fácil, como resultado de la cristalización del ingrediente activo durante la aplicación. La cristalización aumenta con el tiempo, lo cual significa que la aplicación del líquido de aspersión tiene que hacerse inmediatamente, o dentro de unas pocas horas luego de la dilución de las composiciones concentradas. Esto, sin embargo, no siempre se hace fácilmente, como se observa desde un punto de vista práctico. Ha habido numerosas sugerencias en cuanto a la forma de resolver este problema de cristalización. Por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. US 5,206,225 se sugiere emplear ciertas dimetilamidas de ácido alquilcarboxílico como inhibidores de cristalización en soluciones de aspersión; en la Patente de los Estados Unidos No. 5,476,845 se sugieren ciertos ésteres fosfóricos como inhibidores de cristalización; en US

5,328,693 y US 5,369,118 se sugieren ciertas alquil lactamas de cadena larga como inhibidores de cristalización; US 5,053,421 sugiere di-estiril-fenil-tri-glicol éter como inhibidor de cristalización; en WO 03/075657 se sugieren ésteres de lactato como inhibidores de cristalización; WO 95/13702 sugiere el uso de ciertos ésteres de ácido fosfínico como inhibidores de cristalización; en WO 93/15605 se sugieren ciertos compuestos de benceno, que se sustituyen con grupos hidroxilo y alquilo, como inhibidores de cristalización; WO 95/15686 menciona el uso de ciertos ésteres de ácido de carbamida como inhibidores de cristalización; WO 95/15687 enseña el empleo de ciertos derivados de urea como inhibidores de cristalización; en WO 95/15688 se sugieren derivados de azolilo como inhibidores de cristalización; WO 95/15689 sugiere ciertas imidas cíclicas, útiles como inhibidores de cristalización; en WO 95/15690 se usan ciertas amidas de ácido fenilcarboxílico como inhibidores de cristalización; WO 95/19708 enseña el empleo de N-acil-lactamas como inhibidores de cristalización; en WO 95/21525 se sugieren bis-dietilamidas de ácido dicarboxílico como inhibidores de cristalización y WO 03/007716 sugiere incorporar alcohol polivinílico en formulaciones líquidas como inhibidor de cristalización.

Sin embargo, las soluciones previas sugeridas al problema de la cristalización incorporan materiales que son costosos y/o poco atractivos desde un punto de vista ecológico.

En la solicitud de Patente Europea No. EP 933025-A1 se divulgan formulaciones concentradas emulsionables (EC), que contienen un plaguicida, un sistema disolvente que contiene ésteres de aceites vegetales y un co-disolvente aprótico polar, miscible en agua, y un sistema emulsionante que contiene una mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos. No obstante, emplear tal sistema, que incorpora un fungicida triazol, no impide que el triazol se cristalice cuando la formulación resultante se diluye antes de la aplicación.

A pesar del progreso divulgado en el arte previo, existe aún una necesidad de una formulación de fungicida triazol concentrada líquida, mejorada, que produzca un grado bajo de formación de cristales en las soluciones diluidas, listas para empleo, formulaciones que sean estables y, preferiblemente, amables con el medio ambiente.

Descripción de la Invención

En un aspecto, la invención se refiere a formulaciones de fungicida triazol líquidas concentradas, que contienen uno o más fungicidas triazol, uno o más disolventes, uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua, uno o más co-disolventes, no miscibles en agua, y un sistema emulsionante, que contiene uno o más tensioactivos.

Las novedosas formulaciones de acuerdo con la invención poseen una estabilidad elevada y no dan lugar a precipitación de cristales luego de la dilución en un grado significativo. Este hecho tiene la ventaja de evitar en un alto grado el taponamiento de los filtros y/o boquillas en el equipo de aspersión, lo cual se traduce en menos interrupciones inadvertidas de las operaciones de aplicación del fungicida. Además, la mayor estabilidad de las formulaciones diluidas le brinda al usuario una libertad más amplia para preparar cantidades más grandes de la formulación diluida, sin enfrentar el problema de precipitaciones en la formulación diluida. Adicionalmente, la formulación diluida preparada puede dejarse reposar durante un período más prolongado, sin los problemas debidos a la cristalización, lo cual ofrece más flexibilidad para el usuario.

Sin querer entrar en limitaciones teóricas, se cree que la estabilidad benéfica de las formulaciones de acuerdo con la invención es la combinación particular de uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua, y uno o más co-disolventes no miscibles en agua, donde, en particular, se

considera que el co-disolvente no miscible en agua impide la cristalización durante la dilución con agua.

En una incorporación preferida de la presente invención, se proveen formulaciones líquidas concentradas, que contienen:

- a) uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol
- b) uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
- c) uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
- d) uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
- e) un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
- f) opcionalmente otros auxiliares

En esta incorporación, se proveen formulaciones líquidas concentradas de fungicidas triazol, que son estables y amables con el medio ambiente y no producen cristalización luego de la dilución.

En otra incorporación preferida de la presente invención, se proveen formulaciones líquidas concentradas, que contienen:

- a) 50-600 g/l, en particular 80-400 g/l, de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol
- b) 100-600 g/l, en particular 150-450 g/l, de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
- c) 50-400 g/l, en particular 100-300 g/l, de uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
- d) 50-300 g/l, en particular 100-250 g/l, de uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
- e) 10-200 g/l, en particular 50-150 g/l, de un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
- f) 0-300 g/l de otros auxiliares

Ejemplos de fungicidas triazol, disponibles comercialmente, apropiados como ingrediente activo (a) incluyen bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol y triticonazol, en donde flutriafol y tebuconazol son particularmente preferidos.

En principio, el disolvente utilizado de acuerdo con la invención puede ser cualquier disolvente capaz de disolver los ingredientes de la formulación. La formulación puede ser cualquier disolvente usado en el arte previo para preparar formulaciones triazol líquidas concentradas. Está dentro de las habilidades del profesional medio seleccionar un disolvente adecuado.

Disolventes preferidos de acuerdo con la invención son ésteres de aceites vegetales.

Los ésteres de aceites vegetales (b) son preferiblemente ésteres alquílicos de ácidos grasos de aceites vegetales, por ejemplo, obtenibles de ácidos grasos de cadena mediana mediante esterificación con alcanoles, e incluyen ésteres de ácido (C₁-C₂₀)-alquil (C₅-C₂₂)-graso. Ácidos grasos preferidos de estos aceites vegetales tienen 5 a 20, en particular 6 a 18 átomos de carbono. Usualmente, tales ácidos grasos son mezclas de ácidos con varias longitudes de cadena. Preferiblemente se emplean ésteres metílicos de aceites vegetales y, más preferiblemente, mezclas de aceites vegetales metilados, en donde el componente principal (es decir, más de 50%) tiene una longitud de cadena de carbono entre 7-16, más preferiblemente 8-14. Ejemplos de ésteres metílicos de aceites vegetales son éster metílico Stepan C-25 o éster metílico Stepan C-40, los dos obtenibles de Stepan, o Witconol 2301, Witconol 2307, Witconol 2308, Witconol 2309 todos disponibles de Witco Corporation, o Edenor ME C6-C10, Edenor ME C12 98/100, los dos obtenibles de Cognis, así como la serie Agnique ME de productos disponibles de Cognis, tal como Agnique ME 890-G.

Los co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua (c), se seleccionan preferiblemente entre N-metilpirrolidona (NMP), sulfóxido de dimetilo (DMSO), 2-propanol, tetrahidrofurano, carbonato de propileno, gamma-butirolactona, ciclohexanona, tetrahidrotiofen-1,1-dióxido, N-ciclohexil-2-pirrolidona, tetrametilurea, siendo muy preferidos NMP, DMSO y gamma-butirolactona.

El co-disolvente(s) no miscible en agua (d) es esencial para incorporarlo en la formulación para evitar la cristalización del fungicida triazol cuando se diluye la formulación. Entre los co-disolventes preferidos, no miscibles en agua, se encuentran hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, mezclas de hidrocarburos aromáticos tales como Solvesso 100, disponible de Exxon), cetonas, ésteres, lactamas, amidas y alcoholes. El hecho que diferentes disolventes puedan actuar como co-disolvente (d) puede indicar que el co-disolvente (d) actúa a través de varios mecanismos químicos y fisicoquímicos, tales como por ejemplo un aumento de la solubilidad del fungicida triazol, inhibición de cristales del fungicida triazol y/o cambio del coeficiente de partición fungicida triazol/agua.

La capacidad de un disolvente de disolver una sustancia dada, por ejemplo, un fungicida triazol, puede evaluarse convenientemente por consideración de parámetros de acuerdo con el denominado "sistema Hansen", que se describe en "Hansen Solubility Parameters - A Users Handbook", publicado por CRC Press (2000). De acuerdo con el sistema Hansen, un disolvente o mezcla de disolventes pueden describirse por tres parámetros de solubilidad δ_d (parámetro de dispersión), δ_p (parámetro de polaridad) y δ_h (parámetro de enlace hidrógeno). Se ha descubierto que diferentes disolventes con respecto a los parámetros de solubilidad Hansen y estructuras moleculares son particularmente útiles como disolvente no miscible en agua (d) junto con ésteres de aceites vegetales, es decir, disolvente b. Se prefieren disolventes no miscibles en agua o mezclas de tales disolventes que tienen

parámetros de solubilidad Hansen en los siguientes rangos: δd 14.3-17.9 MPa^{1/2}, δp 0.4-10.0 MPa^{1/2} y δh 1.0-13.7 MPa^{1/2} y, más preferiblemente, δd 14.4-17.7 MPa^{1/2}, δp 2.0- 8.0 MPa^{1/2} y δh 7.0-13.6 MPa^{1/2}.

Entre los co-disolventes no miscibles en agua, especialmente preferidos, se encuentran alcoholes C5-C10 tales como hexanol, heptanol, 2-etilhexanol y, particularmente, alcoholes C8 tales como octanol.

En el sistema emulsionante (e), el tensioactivo (s) puede elegirse entre aquellos agentes tensioactivos que pertenecen a la clase de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos poliméricos y sus mezclas. En una incorporación preferida, el sistema emulsionante contiene por lo menos un tensioactivo aniónico. En otra incorporación preferida, los tensioactivos se seleccionan entre tensioactivos aniónicos y no iónicos, y sus mezclas. En una incorporación más preferida, el sistema emulsionante contiene únicamente uno o más tensioactivos aniónicos y, aún más preferiblemente, dos o más tensioactivos aniónicos.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados (e) incluyen sales alcalinas, sales alcalinotérreas o sales de amonio de ácidos grasos, tales como estearato de potasio, alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, alquilsulfonatos o iso-alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos tales como dodecilbencenosulfonato de sodio o docetilbencenosulfonato de calcio, alquilnaftalensulfonatos, alquil metil éster sulfonatos, acil glutamatos, alquil-sulfosuccinatos, sarcosinatos tales como lauroil sarcosinato de sodio, tauratos o fenoles estiril-sustituidos, etoxilados y fosforilados, por ejemplo, tri-estirilfenil éter fosfato, adicionado con polioxietileno. Se prefieren dodecilbenceno sulfonatos de sodio y calcio, por ejemplo, fenilsulfonato CA disponible de Clariant, y tri-estirilfenil éter fosfato adicionado con polioxietileno, por ejemplo, éster de ácido 2,4,6-tri-(1-feniletíl)-fenol poliglicol éter fosfórico, obtenible de Clariant bajo la marca registrada

Dispersogen LFH. Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen sales de amonio cuaternario que contienen, como radicales, por lo menos un radical alquilo que tiene 8 a 22 C átomos y, como radicales adicionales, radicales alquilo inferior, no halogenado o halogenado, bencilo hidroxialquilo inferior. Las sales están preferiblemente en la forma de haluros o alquilsulfatos.

Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen grasas y aceites vegetales o animales alcoxilados, tales como etoxilados de aceite de maíz, etoxilados de aceite de ricino, etoxilados de grasa de cebo, ésteres de glicerina tales como monoestearato de glicerina, alcoxilados de alcohol graso y alcoxilados de oxoalcohol, alcoxilados de ácido graso tales como etoxilados de ácido oleico, alquilfenol alcoxilados tales como isononilfenol etoxilados, alcoxilados de amina grasa, alcoxilados de amida de ácido graso, tensioactivos de azúcar, tales como ésteres de ácido graso de sorbitán (monooleato de sorbitán, triestearato de sorbitán), ésteres de ácido graso de polioxietilen sorbitán, alquil poliglucósidos, fenoles estirilo-sustituidos etoxilados, N-alquilgluconamidas, alquilmetil sulfóxidos, óxidos de alquildimetilfosfina, tales como óxido de tetradecildimetilfosfina.

Ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos incluyen alquilbetainas, alquilamidobetainas, amino-propionatos, aminoglucínatos, betainas de imidazolinio y sulfobetainas. Ejemplos de tensioactivos poliméricos incluyen polímeros di-, tri- o multi-bloque del tipo (AB)_x, ABA y BAB, tales como poli(óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno), poliestireno-bloque-poli(óxido de etileno), polímeros en peine AB, tales como poli(óxido de polietileno) en peine de metacrilato o poli(óxido de polietileno) en peine de metacrilato.

Otros auxiliares opcionales (f), que pueden incluirse en la formulación concentrada, son agua, ajustadores de pH, espesantes, agentes anticongelantes, preservantes, agentes des-espumantes y anti-espumantes,

agentes de propagación, agentes de adhesión, protectores UV, estabilizantes y uno o más fungicidas. Por lo general tales auxiliares son conocidos en el arte de la química de formulaciones y, aunque un ingrediente específico se clasifique como incluido en una categoría, puede servir bien para el propósito de cualquiera de los anteriores. Los ajustadores de pH incluyen tanto ácidos como bases del tipo orgánico o inorgánico. Ajustadores apropiados de pH incluyen ácidos orgánicos y compuestos de metal alcalino. Los ácidos orgánicos incluyen aquellos tales como ácido cítrico, málico, adípico, cinámico, fumárico, láctico, maleico, succínico y tartárico, y las sales mono-, di-, o tribásicas de estos ácidos son sales de ácidos orgánicos apropiadas. Sales apropiadas de estos ácidos son las sales solubles o diluibles e incluyen aquellas sales en las cuales uno o más protones ácidos se reemplazan con un catión, tal como sodio, potasio, calcio, magnesio y amonio. Compuestos de metal alcalino incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio, bicarbonatos de metales alcalinos tales como bicarbonato de sodio, y fosfatos de metal alcalino, tales como fosfato de sodio.

Espesantes y agentes formadores de película incluyen almidones, gomas, caseína y gelatina, polivinilpirrolidonas, polietilen y polipropilen glicoles, poliacrilatos, poliacrolamidas, polietileniminas, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, y metil-, hidroxietil- e hidroxipropilcelulosas y sus derivados. Ejemplos del agente anticongelante incluyen etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol y similares.

Preservantes típicos incluyen metil y propil parahidroxibenzoato, 2-bromo-2-nitro-propan-1,3-diol, benzoato de sodio, formaldehído, glutaraldehído, O-fenilfenol, benzisotiazolinonas, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, pentaclorofenol, alcohol 2-4-diclorobencílico y ácido sórbico y sus derivados.

Agentes des-espumantes y anti-espumantes preferidos son compuestos a base de silicona, por ejemplo polialquilsiloxanos.

Ejemplos de estabilizantes incluyen ftalato(s) tales como dietilhexil ftalato, etilhexil ftalato, dimetil ftalato, dietil ftalato, butilbencil ftalato, dibutil ftalato, diisononil ftalato y dioctil ftalato. Se prefieren dimetil ftalato, dietil ftalato y diisononil ftalato y, en especial, dietil ftalato.

Los fungicidas adicionales opcionales pueden incluirse ventajosamente, por ejemplo, para ampliar el espectro de acción o para evitar la acumulación de resistencia. Ejemplos apropiados de tales fungicidas adicionales son, por ejemplo, 2-aminobutano; sulfato de 8-hidroxiquinolina; 2-fenilfenol (OPP), aldimorf, ampropilós, anilazina, azoxistrobina, benalaxil, benodanil, benomil, binapacril, bifenil, blasticidina-S, bupirimato, butiobato, polisulfuro de calcio, captafol, captan, carbendazim, carboxina, carpropamid, quinometionato, cloroneb, cloropicrina, clorotalonil, clozolinato, cufraneb, ciazofamid, cimoxanil, ciprodinil, ciprofuram, diclorofén, diclocimet, diclofluanid, diclomezina, dicloran, di-etofencarb, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dinocap, difenil-amina, dipiritió, ditalimfós, ditianón, dodina, drazoxolón, edifenfós, enestroburina, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenfuram, fenhexamid, fenitropan, fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumorf, fluoromide, fluoxastrobina, flusulfamide, flutolanil, folpét, fosetil-aluminio, ftalida, fuberidazol, furalaxil, furmeciclox, guazatina, hexaclorobenceno, imazalil, iminoctadina, iprobenfós (IBP), iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolo, kasugamicina, preparaciones de cobre tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla Bordeaux, mancopper, mancozeb, maneb, mepanipirim, kresoxima-metilo, mepronil, metalaxil, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metominostrobin,

metrafenona, metsulfovax, miclobutanil, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotaI-isopropil, nuarimol, ofurace, oxadixil, oxamocarb, oxicarboxina, pefurazoato, pencouron, fosdifen, picoxistrobina, pimaricina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propineb, piraclostrobina, pirazofós, pirifenox, pirimetanil, piroquilona, quinoxifeno, quintozene (PCNB), siltiofam, espiroxamina, azufre y preparaciones de azufre, tecloftalam, tecnazene, tiabendazol, ticiofen, tifluzamida, tiofanato-metil, tiram, tolclófós-metil, tolilfluanida, triazóxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, validamicina, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, y sus combinaciones.

Las formulaciones líquidas concentradas de acuerdo con la invención se preparan en una manera convencional, mezclando todos los ingredientes, preferiblemente bajo agitación y, opcionalmente, se preparan bajo temperaturas elevadas para facilitar la formación de una composición homogénea.

Característica común para todos los ingredientes empleados de acuerdo con la invención es que pueden seleccionarse de modo que no causen efectos secundarios no deseados, cuando se utilizan en la protección de plantas o semillas.

Además, la invención se refiere a un método para el control de hongos, el cual comprende aplicar una formulación, como se describe en esta solicitud, en forma diluida a una planta o la semilla, o cerca de ella, infestada con hongos o susceptible de ser infestada por hongos. Estas formulaciones pueden diluirse a concentraciones entre 0.0001 y 4% de ingrediente activo (a.i. = active ingredient) en peso de la solución total, por ejemplo, disolviendo la formulación en agua. En general, las concentraciones a.i. se encuentran entre 0.001 y 3% en peso, preferiblemente 0.005 a 2% en peso de solución de aspersión acuosa.

Las dosis usualmente aplicadas están en el rango de alrededor de 0.01 a 10 kg a.i./hectárea. Los métodos de aplicación incluyen tratamiento por aspersión, tratamiento de semillas o tratamiento del suelo.

Además, la invención se refiere a un método para evitar la cristalización de fungicidas triazol cuando se aplican en una solución de aspersión acuosa, comprendiendo el citado método disolver en agua una formulación, como se describe en esta solicitud, para formar la citada solución de aspersión, es decir, se impide que los fungicidas triazol se cristalicen, incluyendo en la solución de aspersión acuosa una composición que contiene los elementos (b), (c), (d), (e) y, opcionalmente, (f) como se describe en esta solicitud. La concentración del fungicida(s) triazol en la solución de aspersión acuosa es como se describe anteriormente.

Más aún, la invención se refiere al empleo como fungicida de una formulación líquida concentrada, como se describe en esta solicitud.

Para efectos prácticos de aplicación en campo, las formulaciones tienen una acción curativa, preventiva y sistémica muy ventajosa para proteger plantas cultivadas (convencionales o genéticamente modificadas). Las formulaciones son efectivas especialmente contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las siguientes clases: Ascomycetes (por ejemplo, *Erysiphe*, *Venturia*, *Pyrenophora*); Basidiomycetes, por ejemplo, royas (por ejemplo, *Puccinia* spp) y tizones (*Tilletia* spp y *Ustilago* spp); Deuteromycotina, (por ejemplo, *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, y *Cercospora*). Se controlan los siguientes patógenos importantes, entre otros: *Tilletia caries*, *Drechslera teres*, *Fusarium nivale*, *Fusarium culmorum*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*, *Puccinia graminis*, *Rhizoctonia solani*, *Ustilago tritici*, *Ustilago maydis*, *Helminthosporium gramineum*, *Helminthosporium oryzae*, *Venturia inaequalis*, *Septoria nodorum*, *Septoria triticii*, *Puccinia recondite*, *Puccinia hordei*, *Botrytis cinerea*, *Cercospora*

arachidicola, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Pyrenophora teres*, *Pyricularia oryzae*, *Hemileia vastatrix*, *Alternaria solani*, *Sclerotium rolfsii*, *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomiae*.

Las formulaciones líquidas concentradas de acuerdo con la invención son estables durante por lo menos 24 meses a 25°C y por lo menos 3 meses cuando se almacenan a 40°C. Además, las formulaciones en forma diluida, es decir el líquido de aspersión, permanecen libres de deposición de cristales como un mínimo durante varias horas después de la dilución.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos:

En los ejemplos se mencionan los siguientes ingredientes con referencia a sus marcas registradas:

Agnique ME890-G, éster metílico de aceites vegetales obtenible de Cognis Witconol 2309, éster metílico de aceites vegetales obtenible de Witco Corporation Solvesso 100, una mezcla de hidrocarburos aromáticos, obtenible de Exxon. Edenor ME C6-C10, éster metílico de aceites vegetales obtenible de Cognis Edenor ME C12 98/100, éster metílico de aceites vegetales obtenible de Cognis Dispersogen LFH, éster de ácido fosfórico obtenible de Clariant, fenilsulfonato CA, sulfonato de dodecilbenceno de sodio, obtenible de Clariant.

Ejemplo 1

Tebuconazol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y calienta a un máximo de 50°C con el fin de disolver el tebuconazol. Se agregan los emulsionantes, Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. Estando aún caliente, es decir, 40-50°C, la formulación se

filtra a través de un ayuda-filtro Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersión del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
a) Tebuconazol	260.6	253.3
c) N-metil-2-pirrolidona	154.5	150.1
b) Agnique ME 890-G	317.9	309.0
d) Octanol	167.0	162.3
e) Dispersogen LFH	50.00	48.6
e) Fenilsulfonato CA	50.00	48.6

Ejemplo 2

Tebuconazol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y se calienta a un máximo de 50°C con el fin de disolver el tebuconazol. Se agregan los emulsionantes, Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. Estando aún caliente, es decir, 40-50°C, la formulación se filtra a través de un ayuda-filtro Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersión del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
a) Tebuconazol	213.7	204.5
c) N-metil-2-pirrolidona	157.9	151.1
b) Agnique ME890-G	349.6	334.6

54

d) Octanol	178.8	171.1
e) Dispersogen LFH	40.00	38.3
e) Fenilsulfonato CA	60.00	57.4

Ejemplo 3

La preparación del producto y la mezcla del producto terminado con agua se realizan como se describe en el Ejemplo 1 y 2.

INGREDIENTES	g/1000 g
a) Tebuconazol	255.7
c) N-metil-2-pirrolidona	161.0
b) Witconol 2309	316.6
d) Octanol	166.7
e) Dispersogen LFH	40.00
e) Fenilsulfonato CA	60.00

Ejemplo 4

Tebuconazol, N-metil-2-pirrolidona, Witconol 2309, Solvesso 100 y DL-lactato se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y se calienta a un máximo de 50°C con el fin de disolver el tebuconazol. Se agregan los emulsionantes, Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersion del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g
a) Tebuconazole	255.7
c) N-metil-2-pirrolidona	161.0
b) Witconol 2309	316.6
d) Solvesso 100	166.7
e) Dispersogen LFH	40.00
e) Fenilsulfonato CA	60.00
f) DL-lactato	55.00

Ejemplo 5

La preparación del producto y la mezcla del producto terminado con agua se realizan como se describe en el Ejemplo 4.

INGREDIENTES	g/1000 g
a) Tebuconazol	250.0
c) N-metil-2-pirrolidona	156.7
b) Edenor ME C6-C10	190.0
b) Edenor ME C12 98/100	126.6
d) Octanol	166.7
e) Dispersogen LFH	50.00
e) Fenilsulfonato CA	50.00
f) Agua desmineralizada	10.00



Ejemplo 6

Tebuconazol, gamma-butirolactona, Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y se calienta a un máximo de 50°C con el fin de disolver el tebuconazol. Se agregan los emulsionantes, Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. Estando aún caliente, es decir, 40-50°C, la formulación se filtra a través de un ayuda-filtro Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersión del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g
a) Tebuconazol	263.3
c) Gamma-butirolactona	157.2
b) Agnique ME 890-G	312.5
d) Octanol	167.0
e) Dispersogen LFH	50.00
e) Fenilsulfonato CA	50.00

Ejemplo 7

Tebuconazol, sulfóxido de dimetilo, ftalato de dietilo, Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y se calienta a un máximo de 50°C con el fin de disolver el tebuconazol. Se agregan los emulsionantes, Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. Estando aún caliente, es decir, 40-50°C, la formulación se filtra a través de un ayuda-filtro Celatom. El producto es un

líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersión del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g
a) Tebuconazol	267.7
c) Sulfóxido de dimetilo	127.5
b) Agnique ME 890-G	275.5
d) Octanol	141.8
e) Dispersogen LFH	50.00
e) Fenilsulfonato CA	50.00
f) Ftalato de dietilo	87.5

Ejemplo 8

Flutriafol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y se calienta a un máximo de 5°C con el fin de disolver el flutriafol. Se agregan Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. Estando aún caliente, es decir, 40-50°C, la formulación se filtra a través de un ayuda-filtro Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersión del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
a) Flutriafol	110.1	105.4
c) N-metil-2-pirrolidona	172.6	165.2

b) Agnique ME 890-G	412.1	394.3
d) Octanol	206.0	197.1
e) Dispersogen LFH	39.68	37.97
e) Fenilsulfonato CA	59.52	56.96

Ejemplo 9

Tebuconazol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y n-hexanol se mezclan en el orden especificado en la siguiente tabla. Se agita y se calienta a un máximo de 5°C con el fin de disolver el tebuconazol. Se agregan los emulsionantes, Dispersogen LFH y fenilsulfonato CA. Se continúan la agitación y el calentamiento a un máximo de 50°C hasta que la formulación es homogénea. Estando aún caliente, es decir, 40-50°C, la formulación se filtra a través de un ayuda-filtro Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Mezclando con agua, se preparan líquidos de aspersión del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
a) Tebuconazol	267.7	260.2
c) N-metil-2-pirrolidona	152.7	148.4
b) Agnique ME 890-G	314.3	305.5
d) n-Hexanol	165.3	160.7
e) Dispersogen LFH	50.00	48.6
e) Fenilsulfonato CA	50.00	48.6

55

Ejemplo 10

Prueba de las formulaciones

En pruebas en invernadero y campo las formulaciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1- 9 fueron típicamente por lo menos tan activas como las formulaciones EC y SC triazol convencionales, por ejemplo, comparadas con formulaciones de tebuconazol obtenibles en el comercio, tales como el concentrado en suspensión (SC) Folicur 430 g/l obtenible de Bayer Crop-Science y Rival, un concentrado emulsionable (EC) 200 g/l, obtenible de Agripec.

Con el fin de estudiar la posible cristalización del fungicida triazol luego de diluir las formulaciones a la concentración de aspersión, se realizaron pruebas a diferentes temperaturas en campo, a escala de hectárea, en varios cultivos aplicando equipo de aspersión convencional. Se varió la dureza del agua utilizada para diluir los productos a la concentración de aspersión. Se efectuaron experimentos similares en tanque de aspersión a escala 100-150 litros en el laboratorio. Tanto en el campo como en el laboratorio, las formulaciones de fungicida triazol EC y SC se aplicaron como referencias, por ejemplo, como se describe anteriormente. En algunos de los experimentos la siembra de la dilución de aspersión con cristales de fungicida triazol se hizo al comienzo del experimento, pero no se observó que esto causara cristalización.

El grado en el cual las partículas y cristales de fungicida triazol taponaron los filtros y boquillas del tanque de aspersión se utilizó en la evaluación de las formulaciones. Usando equipo de aspersión montado con boquillas número 12 y 14 con filtros acompañantes respectivamente, no se observó taponamiento de los filtros y orificios de salida del equipo de aspersión, incluso 24 horas después de la dilución en el tanque de aspersión.

6

Aparte del taponamiento de filtros y boquillas, se utilizaron pruebas de mallas y microscopía de los líquidos de aspersión para evaluar el rendimiento de las formulaciones.

En pruebas en tanques de aspersión las formulaciones fueron típicamente por lo menos tan buenas como, o mejores, que las formulaciones comerciales analizadas.

Ejemplo 11 (comparativo)

Se preparó una formulación como se describe en el Ejemplo 1, pero sin un co-disolvente no miscible en agua, con los ingredientes especificados en la siguiente tabla.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
a) Tebuconazol	260.6	249.4
c) N-metil-2-pirrolidona	154.5	147.8
b) Agnique ME 890-G	484.9	464.0
e) Dispersogen LFH	50.00	47.85
e) Fenilsulfonato CA	50.00	47.85

La composición produjo un grado inaceptable de cristalización de tebuconazol luego de la dilución a la concentración de aspersión. Los cristales ocasionaron taponamiento de los filtros y boquillas en el equipo de aspersión.

6/

Ejemplo 12 (comparativo)

Se preparó una formulación como se describe en el Ejemplo 1, pero sin un éster de un aceite vegetal, con los ingredientes especificados en la siguiente tabla.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
a) Tebuconazol	260.6	253.3
c) N-metil-2-pirrolidona	154.5	150.1
b) Octanol	484.9	464.0
e) Dispersogen LFH	50.00	48.6
e) Fenilsulfonato CA	50.00	48.6

La composición produjo un grado inaceptable de cristalización de tebuconazol luego de la dilución a la concentración de aspersión. Los cristales ocasionaron taponamiento de los filtros y boquillas en el equipo de aspersión.

62

REIVINDICACIONES DE PATENTE

1. Una formulación líquida concentrada, que contiene
 - a) uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol,
 - b) uno o más disolventes
 - c) uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua, y
 - d) uno o más co-disolventes no miscibles en agua
 - e) un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
 - f) opcionalmente otros auxiliares.

2. La formulación líquida concentrada de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
 - a) uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol
 - b) uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
 - c) uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
 - d) uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
 - e) un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
 - f) opcionalmente otros auxiliares

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene
 - a) 50-600 g/l de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol
 - b) 100-600 g/l de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
 - c) 50-400 g/l de uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
 - d) 50-300 g/l de uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
 - e) 10-200 g/l de un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos

53

- f) 0-300 g/l de otros auxiliares
4. La formulación de acuerdo con la reivindicación 3, que contiene
- a) 80-400 g/l de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol
 - b) 150-450 g/l de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
 - c) 100-300 g/l de uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
 - d) 100-250 g/l de uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
 - e) 50-150 g/l de un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
 - f) 0-300 g/l de otros auxiliares
5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el componente b) se selecciona entre ésteres alquílicos de ácidos grasos de aceites vegetales.
6. La formulación de acuerdo con la reivindicación 5 en donde el componente b) se selecciona entre ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites vegetales.
7. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el componente c) se selecciona entre N-metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, 2-propanol, tetrahidrofurano, carbonato de propileno, gamma-butirolactona, ciclohexanona, tetrahidrotiofen-1,1-dióxido, N-ciclohexil-2-pirrolidona y tetrametilurea.
8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el componente d) se selecciona entre hidrocarburos, cetonas, ésteres, lactamas, amidas y alcoholes.

9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 8 en donde el componente d) se selecciona entre disolventes o una mezcla de disolventes que tienen parámetros de solubilidad Hansen en los rangos δ_d 14.3-17.9 MPa^{1/2}, δ_p 0.4-10.0 MPa^{1/2} y δ_h 1.0-13.7 MPa^{1/2}.
10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9 en donde el componente d) se selecciona entre disolventes o una mezcla de disolventes que tienen parámetros de solubilidad Hansen en los rangos δ_d 14.4-17.7 MPa^{1/2}, δ_p 2.0-8.0 MPa^{1/2} y δ_h 7.0-13.6 MPa^{1/2}.
11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el componente d) se selecciona entre alcoholes C5-C10.
12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el componente d) es octanol.
13. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos poliméricos, y sus mezclas.
14. La formulación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, y sus mezclas.
15. La formulación de acuerdo con la reivindicación 14 en donde el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos.
16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el fungicida triazol se selecciona entre bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, feribuconazol, fluquinconazoli, flusilazol, flutriafol, hexaconazol,

miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol y triticonazol.

17. La formulación de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el fungicida triazol se selecciona entre flutriafol y tebuconazol.
18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, disuelta en agua.
19. Un método para el control de hongos, que comprende aplicar una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en forma diluida a una planta, o cerca de ella, o la semilla infestada con hongos o susceptible de infectarse con hongos.
20. Un uso de una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-18, como un fungicida.
21. Un método para evitar la cristalización de los fungicidas triazol cuando se aplican en una solución de aspersión acuosa, comprendiendo el citado método disolver una formulación de acuerdo con la reivindicación 1 en agua para formar la citada solución de aspersión.
22. El método de acuerdo con la reivindicación 21 en donde la concentración del fungicida triazol en la solución de aspersión acuosa está entre 0.0001 y 4% en peso de la solución de aspersión total.
23. El método de acuerdo con la reivindicación 22 en donde la concentración del fungicida triazol está entre 0.001 y 3% en peso de la solución de aspersión acuosa
24. El método de acuerdo con la reivindicación 23 en donde la concentración del fungicida triazol está entre 0.005 a 2% en peso de la solución de aspersión acuosa.

66

REIVINDICACIONES MODIFICADAS**[Recibidas por la Oficina Internacional el 2 de enero de 2007 (2.1.07)]****REIVINDICACIONES DE PATENTE**

Modificadas bajo el Artículo 19 PCT

1. Una formulación líquida concentrada, que contiene
 - a) uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol,
 - b) uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
 - c) uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
 - d) uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
 - e) un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
 - f) opcionalmente otros auxiliares.

2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
 - a) 50-600 g/l de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol
 - b) 100-600 g/l de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
 - c) 50-400 g/l de uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
 - d) 50-300 g/l de uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
 - e) 10-200 g/l de un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
 - f) 0-300 g/l de otros auxiliares.

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene
 - a) 80-400 g/l de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas triazol

CA

- b) 150-450 g/l de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites vegetales
 - c) 100-300 g/l de uno o más co-disolventes apróticos polares, miscibles en agua
 - d) 100-250 g/l de uno o más co-disolventes, no miscibles en agua
 - e) 50-150 g/l de un sistema emulsionante que contiene uno o más tensioactivos
 - f) 0-300 g/l de otros auxiliares.
4. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el componente b) se selecciona entre ésteres alquílicos de ácidos grasos de aceites vegetales.
5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el componente b) se selecciona entre ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites vegetales.
6. La formulación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente c) se selecciona entre N-metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, 2-propanol, tetrahydrofurano, carbonato de propileno, gamma-butirolactona, ciclohexanona, tetrahidrotiofen-1,1-dióxido, N-ciclohexil-2-pirrolidona y tetrametilurea.
7. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente d) se selecciona entre hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, lactamas, amidas y alcoholes.
8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el componente d) se selecciona entre hidrocarburos aromáticos.
9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el componente d) se selecciona entre disolventes o una mezcla de

disolventes que tienen parámetros de solubilidad Hansen en los rangos δ_d 14.3-17.9 MPa^{1/2}, δ_p 0.4-10.0 MPa^{1/2} y δ_h 1.0-13.7 MPa^{1/2}.

10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9 en donde el componente d) se selecciona entre disolventes o una mezcla de disolventes que tienen parámetros de solubilidad Hansen en los rangos δ_d 14.4-17.7 MPa^{1/2}, δ_p 2.0-8.0 MPa^{1/2} y δ_h 7.0-13.6 MPa^{1/2}.
11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el componente d) se selecciona entre alcoholes C5-C10.
12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el componente d) se selecciona entre hexanol, heptanol, 2-etilhexanol y octanol.
13. La formulación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, en donde el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos poliméricos, y sus mezclas.
14. La formulación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, y sus mezclas.
15. La formulación de acuerdo con la reivindicación 14 en donde el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos.
16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el fungicida triazol se selecciona entre bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol,

miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol y triticonazol.

17. La formulación de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el fungicida triazol se selecciona entre flutriafol y tebuconazol.
18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, disuelta en agua.
19. Un método para el control de hongos, que comprende aplicar una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en forma diluida a una planta, o cerca de ella, o la semilla infestada con hongos o susceptible de infectarse con hongos.
20. Un uso de una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-18, como un fungicida.
21. Un método para evitar la cristalización de los fungicidas triazol cuando se aplican en una solución de aspersión acuosa, comprendiendo el citado método disolver una formulación de acuerdo con la reivindicación 1 en agua para formar la citada solución de aspersión.
22. El método de acuerdo con la reivindicación 21 en donde la concentración del fungicida triazol en la solución de aspersión acuosa está entre 0.0001 y 4% en peso de la solución de aspersión total.
23. El método de acuerdo con la reivindicación 22 en donde la concentración del fungicida triazol está entre 0.001 y 3% en peso de la solución de aspersión acuosa
24. El método de acuerdo con la reivindicación 23 en donde la concentración del fungicida triazol está entre 0.005 a 2% en peso de la solución de aspersión acuosa.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) IPB/130650

Box No. I TITLE OF INVENTION	
Concentrated liquid triazole-fungicide formulations.	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
Cheminova A/S P.O. Box 9 DK-7620 LEMVIG Denmark	
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teleprinter No.	
Applicant's registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: Denmark	
State (that is, country) of residence: Denmark	
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
PEDERSEN, Morten Frejasvej 125 DK-7620 LEMVIG Denmark	
This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
Applicant's registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: Denmark	
State (that is, country) of residence: Denmark	
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
RASMUSSEN, Preben; NIELSEN, Kim Garsdal; RAFFNSØE, Knud Rosenstand; SIMONSEN, Christian Rosendal; JØRGENSEN, Bjørn Barker; ROTNE, Jens Styrupe; INDAHL, Peter; BAGGER-SØRENSEN, Birgitte; BERING, Jesper; CARLSSON, Eva; OLSEN, Lau Lund; JENSEN, Kent Winther; HANSEN, Lene; RASMUSSEN, Torben Ravn; HALD, Lars; ROHDE, Vibeke Warberg; International Patent-Bureau A/S Høje Taastrup Boulevard 23, DK-2630 TAASTRUP, Denmark	
Telephone No. +45 43995511	
Facsimile No. +45 43999911	
Teleprinter No.	
Agent's registration No. with the Office	
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.

However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
- ☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
- ☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may be used to exclude (irrevocably) the designations concerned in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of an earlier national application from which priority is claimed. See the Notes to Box No. V as to the consequences of such national law provisions in these and certain other States.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1)				
item (2)				
item (3)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

☐ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)):

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / EPO

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

		Number of declarations
☐ Box No. VIII (i)	Declaration as to the identity of the inventor	
☒ Box No. VIII (ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	1
☐ Box No. VIII (iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	
☐ Box No. VIII (iv)	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	
☒ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	1

Box No. VIII (ii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO APPLY FOR AND BE GRANTED A PATENT

The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 212; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (ii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate:

In relation to this international application,

Cheminova A/S, P.O. Box 9, DK-7620 LEMVIG, Denmark is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:

An assignment from PEDERSEN, Morten, Frejasvej 125, DK-7620 LEMVIG, Denmark to Cheminova A/S, P.O. Box 9, DK-7620 LEMVIG, Denmark, dated: 05 September 2005 (05.09.2005).

This declaration is made for the purposes of all designations, except the designation of the United States of America.

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (ii)".

Box No. VIII (v) DECLARATION: NON-PREJUDICIAL DISCLOSURES OR EXCEPTIONS TO LACK OF NOVELTY

The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 215; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (v). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty (Rules 4.17(v) and 51bis:1(a)(v)):

In relation to this international application:

CHEMINOVA A/S declares that the subject matter claimed in this international application was disclosed as follows:

- (i) Kind of disclosure: sale
- (ii) Date of disclosure: November 2004
- (iv) Place of disclosure: Argentina
- (v) This declaration is made for the purposes of all designations.

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (v)".

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains:		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):		Number of items
(a) in paper form, the following number of sheets:		1. ☒ fee calculation sheet		1
request (including declaration sheets)	5	2. ☐ original separate power of attorney		
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto)	22	3. ☐ original general power of attorney		
claims	4	4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:		
abstract	1	5. ☐ statement explaining lack of signature		
drawings		6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):		
Sub-total number of sheets	32	7. ☐ translation of international application into (language):		
sequence listing		8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material		
tables related thereto		9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate type and number of carriers)		
(for both, actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (c) below)		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)		
Total number of sheets	32	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter		
(b) ☐ only in computer readable form (Section 801(a)(i))		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column		
(i) ☐ sequence listing		10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)		
(ii) ☐ tables related thereto		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application)		
(c) ☐ also in computer readable form (Section 801(a)(ii))		(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater)		
(i) ☐ sequence listing		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column		
(ii) ☐ tables related thereto		11. ☐ other (specify):		
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the				
☐ sequence listing:				
☐ tables related thereto:				
(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)				

Figure of the drawings which should accompany the abstract: —

Language of filing of the international application: ENGLISH

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

Internationalt Patent-Bureau A/S

RASMUSSEN, Preben
(Agent)

For receiving Office use only		2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	



No. 08-024002- -00000-0000

Fecha: 2008-03-06 15:57:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 74

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

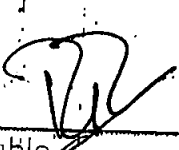
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable 

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Corrutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52-20
E-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

76

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO

REFERENCIA	Radicación No.	8 24002
	Solicitud internacional	PCT/DK2005/000565
	Fecha inicio fase nacional	05/04/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

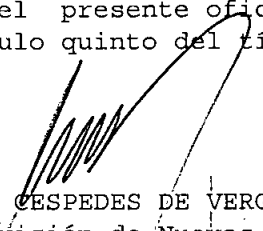
6272

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

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

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 16 MAYO 2008
jfernand

76