

SEÑOR

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y CO

E.

S.

D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-031203- -00005-0000

Fecha: 2010-11-16 17:21:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 61

REF: Expediente 09 031.203

TÍTULO SOLICITADO: CONCENTRADOS EN SUSPENSIÓN PARA LA MEJORA
DE LA ABSORCIÓN POR LA RAÍZ DE PRINCIPIOS
ACTIVOS AGROQUÍMICOS.

PUBLICACIÓN: Gaceta 616 de 20 de mayo de 2010, N° de publicación
270.

PRIORIDAD: EP 06020674.5 de 30/09/2006.

SOLICITANTE: BAYER CROPS SCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT.

APODERADO: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS.

TRÁMITE: SUSTENTACION DE OPOSICIÓN

JOSÉ LUIS REYES VILLAMIZAR, mayor de edad y vecino de Bogotá, identificado como aparece al pie de mi firma, abogado en ejercicio, titular de la tarjeta profesional número 44655 del Consejo Superior de la Judicatura, actuando en nombre y representación de **INTEROC S.A.**, sociedad comercial constituida y vigente de conformidad con las leyes de la República del Ecuador, domiciliada en la ciudad de Guayaquil, dentro del trámite de la referencia, en ejercicio de lo dispuesto por el artículo 42 inciso 2° de la Decisión 486 de 2000, por medio del presente escrito, procedo a sustentar la oposición presentada oportunamente ante ese Despacho, en los siguientes términos:

I. RATIFICACION.

Comedidamente me permito presentar los argumentos planteados en la oposición respectiva, los cuales, como se dijo en su momento, demuestran que la solicitud

de la referencia incumple los requisitos de patentabilidad establecidos por los artículos 14, 16 y 18 de la Decisión 486 de 2000, y que por ello no merece recibir el beneficio patentario.

II. COMPLEMENTO DE INFORMACIÓN

En primer lugar, y ante la revelación textual de un “uso”, específicamente en las reivindicaciones 10 a 13, es relevante señalar que dicha pretensión resulta inaceptable a la luz de la Decisión 486, en tanto los “usos” son una categoría excluida del concepto de “Productos o Procedimientos” que establece el artículo 14 de la norma citada. Lo anterior, además, en consonancia con reiteradas interpretaciones de la SIC sobre este punto.

Sin perjuicio de lo anterior me permito hacer notar que, aún si en gracia de discusión los usos o métodos terapéuticos fuesen permitidos en nuestro medio, éstos deberían cumplir necesariamente, y en forma simultánea, con los requisitos materiales de patentabilidad, es decir, novedad, nivel Inventivo y aplicación industrial. Además de anotar que respecto del pretendido “uso” el tercer requisito resulta de imposible cumplimiento, en tanto la reproducción industrial del uso separado, combinado o secuencial de compuestos para prevenir o tratar una infección y/o infestación por insectos del resorte del área de las ciencias Biológicas y Bioquímicas, y no, por supuesto, de las actividades industriales.

En otro aspecto, cualquier persona medianamente versada en la formulación de productos agroquímicos debe reconocer que un mismo compuesto activo se puede formular de diversas formas, las cuales a su vez se pueden formular utilizando diferentes excipientes agroquímicamente aceptables. Cualquier persona medianamente versada en la formulación de productos agroquímicos debe reconocer que lograra efectos tales como la disponibilidad del compuesto agroquímico en el suelo de siembra sea suficiente para que actúe sobre la planta de manera correcta, por lo general, forma parte de la capacidad habitual de dicha persona medianamente versada en la formulación de productos agroquímicos. En este sentido, y teniendo en cuenta que en el estado de la técnica se describen con anterioridad diversos estudios que sustentan este tipo de formulaciones

agroquímicas diseñadas para la aplicación en suelo^{1,2,3}, de ninguna manera puede ser inventivo escoger uno u otro adyuvante para conseguir las características indispensables para formulaciones reconocidas en el estado de la técnica, tales como lo son las de aplicación en suelo. Esto se ve acentuado por el hecho que los agentes del tipo neonicotinoides⁴, piretroides⁵, butenolidos⁶, cetoenolicos⁷ y fenilpirazoles⁸ son compuestos reconocidos como insecticidas con anterioridad en el estado de la técnica.

Para sustentar los argumentos anteriormente expuestos, podemos citar la publicación de carácter científico “**Management Of Early-Instar Japanese Beetle (Coleoptera: Searabaeidae) In Field-Grown Nursery Crops⁹**.” que revela lo siguiente:

Abstract: Numerous field studies were conducted in commercial nurseries in Tennessee from 1996 through 1999 to evaluate chemical and biological treatments, application timing and rates, and method of application for control of early instars of Japanese beetle, *Popillia japonica* Newman. Insecticide treatments included bifenthrin, bendiocarb, chlorpyrifos, carbaryl, fipronil, halofenozide, imidacloprid, permethrin, tefluthrin, thiamethoxam, and trichlorfon. Biological treatments included entomopathogenic nematodes (*Heterorhabditis bacteriophora* HP88 or *H. marelatus*, *Bacillus thuringiensis* Berliner subspecies *japonensis* Buibui strain, and *Beauveria bassiana* (Balsamo) Vuillemin. All treatments were applied on the soil surface or injected into the soil around the base of each tree. Tree type and size varied among and within tests, however, the sampling unit (61-cm-diameter root ball) remained the same throughout all tests. The biological treatments provided poor-to-moderate control (0-75%) of Japanese beetle larvae. Imidacloprid was the most frequently evaluated insecticide and achieved 91-100, 87-100, 83-100, and 41-100% control with applications in May, June, July, and

¹ Smith, MD | Hartnett, DC | Rice, CW. Effects of long-term fungicide applications on microbial properties in tallgrass prairie soil. *Soil Biology and Biochemistry* [Soil Biol. Biochem.]. Vol. 32, no. 7, pp. 935-946. Jul 2000.

² Beigel, C | Charnay, M-P | Barriuso, E. Degradation of formulated and unformulated triticonazole fungicide in soil: effect of application rate. *Soil Biology and Biochemistry* [Soil Biol. Biochem.]. Vol. 31, no. 4, pp. 525-534. Apr 1999.

³ Ghodrati, M | Jury, WA. A Field Study of the Effects of Soil Structure and Irrigation Method on Preferential Flow of Pesticides in Unsaturated Soil. *Journal of Contaminant Hydrology* JCOHE6, Vol. 11, No. 1/2, p 101-125, October 1992. 8 fig, 8 tab, 54 ref.

⁴ Imidacloprid is possibly the most widely used insecticide, both within the mode of action group and in the worldwide market. It is now applied against soil, seed, timber and animal pests as well as foliar treatments for crops including: cereals, cotton, grain, legumes, potatoes. U.S. Pat. No. 4,742,060.

⁵ The 1st generation pyrethroids, developed in the 1960s, include bioallethrin, tetramethrin, resmethrin and bioresmethrin. By 1974, the Rothamsted team had discovered a 2nd generation of more persistent compounds notably: permethrin, cypermethrin and deltamethrin. They are substantially more resistant to degradation by light and air, thus making them suitable for use in agriculture (<http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrethroid>)

⁶ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11277762>

⁷ <http://www.freepatentsonline.com/6486343.html>

⁸ <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.2780330210/abstract>

⁹ Mannion CM, McLane W, Klein MG, Moyseenko J, Oliver JB, Cowan D. *J Econ Entomol.* 2001 Oct;94(5):1151-61.

August, respectively. Halofenozide treatments were not significantly different from imidacloprid treatments with one exception. Halofenozide provided 60-87, 85-100, and 82-92 control with applications made in June, July, and August, respectively. Fipronil and thiamethoxam were evaluated to a lesser extent but both performed similarly to imidacloprid. Most other insecticide treatments were less successful in reducing numbers of Japanese beetle larvae and with few exceptions achieved <50% control.

De la misma manera la publicación ***"Imidacloprid Can Reduce The Impact Of The Whitegrub Antitrogus Parvulus On Australian Sugarcane"*** revela:

Abstract: Management of Childers canegrubs, Antitrogus parvulus Britton, is heavily dependant on organophosphate insecticides. As part of a programme to develop and integrate a wider spectrum of controls, we tested the potential of imidacloprid to control existing infestations of third-instar larvae in sugarcane. Two SC and one WG formulation of imidacloprid (Confidor®) were tested in 11 trials near Bundaberg or Childers in southern Queensland. These defined useful application rates for the formulations, compared the efficacy of formulations, tested surface and subsurface placement, tested different spacings of the coulters behind which the insecticide was applied, and compared the efficacy of early and late applications of the insecticide. Comparisons were made with cadusafos (Rugby® 100 G). Kill of larvae was not as rapid or great as following treatment with cadusafos, but surviving larvae appeared not to be feeding as much. Both SC formulations at rates of at least 3.75 g active ingredient/100 m of row applied into the soil behind coulters placed either side of the stool gave similar gains in cane yield to applications of cadusafos. The WG formulation showed some responses, but was not tested extensively. Application to the soil surface was not as effective as injection into the soil behind coulters. Efficacy seemed to be largely unaffected by the spacing between the coulters. Early applications appear to be more effective than later applications, and lead to larger yield responses. Imidacloprid provides a way of treating infested ratoon crops, does not degrade in high-pH soils, and can be used in rotation with the organophosphate-based cadusafos and chlorpyrifos (suSCon® Blue) to minimise the development of insecticide resistance.

Como se puede apreciar claramente, en estas publicaciones se hace evidente que con anterioridad varios de los insecticidas mencionados en la solicitud Colombiana en trámite ya se habían aplicado a nivel agrícola a través de tratamiento en superficie y de profundidad en suelo, lo cual afecta irrefutablemente el nivel inventivo de todo lo reivindicado por la solicitud en cuestión.

En cuanto a la formulación donde se incluyen dichos compuestos agroquímicos, también podemos demostrar que existe información anterior, que es una clara guía para cualquier persona que busque formular este tipo de compuestos para la aplicación a nivel del suelo, veamos:

La publicación internacional WO/2001/037661 publicada el 31 de Mayo de 2001 revela:

This invention relates to adjuvants, and, more particularly, to surfactant adjuvants that enhance the bioefficacy of herbicides.

(...)

1. A herbicide composition that comprises:

- a. a herbicidally effective amount of a herbicidal active ingredient; and
- b. a surfactant component comprising an amine-based surfactant and a sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactant, wherein the surfactant component is present in an amount sufficient to enhance the effectiveness of the herbicidal active ingredient.

2. The composition of claim 1, wherein the amine-based surfactant comprises an alkoxylated amine surfactant.

3. The composition of claim 2, wherein the alkoxylated amine surfactant is selected from the group consisting of polyoxyalkyleneamines, polyalkoxylate polyamines, cocoamine alkoxylates, tallow amine alkoxylates, soya amine alkoxylates, synthetic alkoxylated amines derived from primary alcohols, alkydiamine alkoxylates, etheramine alkoxylates, alkyletheramines, alkyletheramine alkoxylates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts thereof, and the amine oxides thereof.

(...)

8. The composition of claim 7, wherein the formulation aid is selected from the group consisting of glycols, anti-freeze agents, dyes, thickening agents, anti-foaming agents, UV stabilizers, pH adjusting agents, and mixtures thereof.

(...)

La patente Española ES 2194284 T3 publicada el 20 de Enero de 1999 revela:

Esta invención se refiere a una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas, en particular, una composición que mantiene la actividad residual por un tiempo extenso y es útil como biocida agrícola y hortícola. A saber, esta invención se refiere a productos químicos agrícolas.

(...)

Ejemplo de Formulación 1

Se amasó carbonato ácido de potasio en polvo (luz de paso 100 mallas)(400 g), dioctil di(aminoetil)glicina (50 g) y dioctil sulfosuccinato de sodio (25 g), y se añadió carbón blanco (25 g) seguido de un amasamiento suficiente para preparar una composición blanca en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

(...)

1. Una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas que comprende un compuesto biocida inorgánico, un tensioactivo anfótero, y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico, en la que dicho tensioactivo anfótero es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aminocarboxilato, óxido de éteramina, carboxibetaina, sulfobetaina, y imidazolinobetaina.

(...)

4. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 3, en la que el aminocarboxilato es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en polioctil poli(aminoetil)glicina, polialquil di(aminoetil)glicina, y N,N-bis(octilaminoetil)glicina.

Como se puede apreciar, en estos dos documentos se evidencia la versatilidad con que se pueden usar los mismos tipos de coadyuvantes que contienen las formulaciones reivindicadas por la solicitud colombiana en trámite. Si bien es cierto que no se hace mención explícita de los mismos compuestos activos que en la solicitud Colombiana, es evidente que la información que contienen estos documentos es una clara guía para cualquier persona medianamente versada en la formulación de productos agroquímicos que considere necesarias las características de dichos adyuvantes para obtener los resultados esperados en una formulación como la de la solicitud en cuestión.

Finalmente, y para concluir, vale la pena citar un aparte de la interpretación prejudicial dada durante el proceso 88-IP-2005 en la cual se expresa acerca de la combinación de elementos conocidos que *“Se podría diferenciar la combinación de elementos de la simple agregación. La primera es la sinergia de los elementos de forma tal que se genera uno nuevo con propiedades distintas, de tal manera que el nuevo elemento sólo es resultado de dicha combinación sin que puedan determinarse los elementos por separado; la segunda se da cuando los elementos se mantienen intactos en cuanto a su efecto fundamental y, por lo tanto, son*

claramente distinguibles unos de otros, es decir, no hay una sinergia o combinación intrínseca de los elementos.¹⁰

Es claro entonces que todos los elementos que sustentan la invención de la solicitud colombiana en cuestión, consisten en una simple agregación de elementos técnicos reconocidos en el estado de la técnica, tales como la inclusión de coadyuvantes de amplia aplicación en formulaciones agroquímicas y de compuestos insecticidas y/o fungicidas así mismo reconocidos con anterioridad, dentro de formulaciones agroquímicas convencionales para la aplicación en suelo.

Por todo lo anterior, ruego se analicen los argumentos expuestos con el rigor y detenimiento habituales, y que en consecuencia el Despacho decrete, además de la negación de la solicitud en comento, el archivo del expediente que lo contiene.

III. ANEXOS.

- ❖ Todas las publicaciones y páginas de Internet mencionadas y citadas en el acápite de Complemento de información.

Señor Superintendente,



JOSE LUIS REYES VILLAMIZAR

C.C. 79.152.473 de Usaquén

T.P. 44655 del C. S de la J.

¹⁰ Esta distinción la podemos encontrar en los cursos sobre patentes dictados por la Dra. ZAMUDIO, Teodora, profesora de la Universidad de Buenos Aires. Publicado en la página www.dpi.bioetica.org/patfondo.htm.

PubMed

U.S. National Library of Medicine
National Institutes of Health

Display Settings: Abstract

J Econ Entomol. 2001 Oct;94(5):1151-61.

Management of early-instar Japanese beetle (Coleoptera: Searabaeidae) in field-grown nursery crops.

Mannion CM, McLane W, Klein MG, Moysenko J, Oliver JB, Cowan D.

Tropical Research and Education Center, University of Florida, Homestead, 33031, USA. cmannion@gnv.ifas.ufl.edu

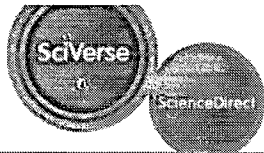
Abstract

Numerous field studies were conducted in commercial nurseries in Tennessee from 1996 through 1999 to evaluate chemical and biological treatments, application timing and rates, and method of application for control of early instars of Japanese beetle, *Popillia japonica* Newman. Insecticide treatments included bifenthrin, bendiocarb, chlorpyrifos, carbaryl, fipronil, halofenozide, imidacloprid, permethrin, tefluthrin, thiamethoxam, and trichlorfon. Biological treatments included entomopathogenic nematodes (*Heterorhabditis bacteriophora* HP88 or *H. marelatus*, *Bacillus thuringiensis* Berliner subspecies *japonensis* Buibui strain, and *Beauveria bassiana* (Balsamo) Vuillemin. All treatments were applied on the soil surface or injected into the soil around the base of each tree. Tree type and size varied among and within tests, however, the sampling unit (61-cm-diameter root ball) remained the same throughout all tests. The biological treatments provided poor-to-moderate control (0-75%) of Japanese beetle larvae. Imidacloprid was the most frequently evaluated insecticide and achieved 91-100, 87-100, 83-100, and 41-100% control with applications in May, June, July, and August, respectively. Halofenozide treatments were not significantly different from imidacloprid treatments with one exception. Halofenozide provided 60-87, 85-100, and 82-92 control with applications made in June, July, and August, respectively. Fipronil and thiamethoxam were evaluated to a lesser extent but both performed similarly to imidacloprid. Most other insecticide treatments were less successful in reducing numbers of Japanese beetle larvae and with few exceptions achieved <50% control.

PMID: 11681678 [PubMed - indexed for MEDLINE]

MeSH Terms, Substances

LinkOut - more resources



All fields Author
Journal/Book title Volume Issue Page [Search ScienceDirect](#)

[Advanced search](#)
[Search tips](#)



Font Size: [A](#) [A](#)

[Purchase PDF \(212 K\)](#)

[Export citation](#)

Abstract

[Article](#)

[Figures/Tables](#)

[References](#)

Crop Protection
Volume 22, Issue 10, December 2003, Pages 1169-1176

doi:10.1016/S0261-2194(03)00158-3 | [How to Cite or Link Using DOI](#)
Copyright © 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.
[Permissions & Reprints](#)

Cited By in Scopus (5)

Related Articles

- Use of cadusafos and terbufos against larvae of *Antitro...*
Crop Protection
- Effects of imidacloprid and deltamethrin on associative...
Ecotoxicology and Environmental Safety
- Uptake and persistence of imidacloprid in grapevines tr...
Crop Protection
- Lethal toxicity of systemic residues of imidacloprid ag...
Biological Control
- Control of Childers cane grub (*Antitrogus parvulus* Britt...
Crop Protection

[View more related articles](#)

Imidacloprid can reduce the impact of the whitegrub *Antitrogus parvulus* on Australian sugarcane

N. G. McGill^a, G. S. Bade^a, R. A. Vitelli^b and P. G. Allsopp^{a, c}

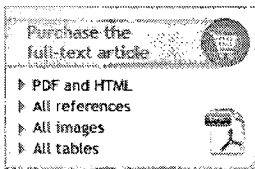
^{a, c}

^a BSES Ltd., Private Bag 4, Bundaberg DC 4670, Australia

^b Bayer CropScience, 391 Tooronga Rd, East Hawthorn, Vic. 3123, Australia

^c Bureau of Sugar Experiment Stations, PO Box 86, Indooroopilly 4068, Australia

Received 31 March 2003; revised 7 May 2003; accepted 24 June 2003. ; Available online 2 August 2003.



[View Record in Scopus](#)

Abstract

Management of Childers cane grubs, *Antitrogus parvulus* Britton, is heavily dependant on organophosphate insecticides. As part of a programme to develop and integrate a wider spectrum of controls, we tested the potential of imidacloprid to control existing infestations of third-instar larvae in sugarcane. Two SC and one WG formulation of imidacloprid (Confidor[®]) were tested in 11 trials near Bundaberg or Childers in southern Queensland. These defined useful application rates for the formulations, compared the efficacy of formulations, tested surface and subsurface placement, tested different spacings of the coulters behind which the insecticide was applied, and compared the efficacy of early and late applications of the insecticide. Comparisons were made with cadusafos (Rugby[®] 100 G). Kill of larvae was not as rapid or great as following treatment with cadusafos, but surviving larvae appeared not to be feeding as much. Both SC formulations at rates of at least 3.75 g active ingredient/100 m of row applied into the soil behind coulters placed either side of the stool gave similar gains in cane yield to applications of cadusafos. The WG formulation showed some responses, but was not tested extensively. Application to the soil surface was not as effective as injection into the soil behind coulters. Efficacy seemed to be largely unaffected by the spacing between the coulters. Early applications appear to be more effective than later applications, and lead

to larger yield responses. Imidacloprid provides a way of treating infested ratoon crops, does not degrade in high-pH soils, and can be used in rotation with the organophosphate-based cadusafos and chlorpyrifos (suSCon® Blue) to minimise the development of insecticide resistance.

Author Keywords: Sugarcane whitegrubs; Childers canegrub; Imidacloprid; *Antitrogus parvulus*

Article Outline

1. Introduction
2. Materials and methods
 - 2.1. Experimental design
 - 2.2. Larval sampling
 - 2.3. Crop yields
3. Results
 - 3.1. Useful application rates and application methods
 - 3.2. Efficacy of formulations
 - 3.3. Coulter spacing
 - 3.4. Timing of application
 - 3.5. Comparison with cadusafos
4. Discussion

References

Corresponding author. Tel.: +61-7-3331-3316; fax: +61-7-3871-0383

Crop Protection
Volume 22, Issue 10, December 2003, Pages 1169-1176

Sponsored Links

Fipronil
Quality Fipronil
10 years experience in Chemistry
www.jshongze.com

Insect Heat Treatment
Insect pest management that is
safe and effective. Learn more!
www.armstronginternational.com

How to spray your crops
more safely; learn the five golden
rules of pesticide use at:
www.stewardshipcommunity.com/low

Sponsored Links

Insect Heat Treatment
Insect pest management that is
safe and effective. Learn more!
www.armstronginternational.com

Liquid Net Repellent
All Natural Insect Repellent.
100% Written Money Back Guarantee.
www.liquidfence.com

How to spray your crops
more safely; learn the five golden
rules of pesticide use at:
www.stewardshipcommunity.com/low

Sponsored Links

Insect Heat Treatment
Insect pest management that is
safe and effective. Learn more!
www.armstronginternational.com

Liquid Net Repellent
All Natural Insect Repellent.
100% Written Money Back Guarantee.
www.liquidfence.com

How to spray your crops
more safely; learn the five golden
rules of pesticide use at:
www.stewardshipcommunity.com/low

• Home Browse **Search** My settings My alerts Help

About ScienceDirect

What is ScienceDirect
Content details
Set up
How to use
Subscriptions

Contact and Support

Contact and Support

About Elsevier

About Elsevier
About SciVerse
About SciVal
Terms and Conditions
Privacy policy
Information for advertisers



Copyright © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved. SciVerse® is a registered trademark of Elsevier Properties S.A., used under license. ScienceDirect® is a registered trademark of Elsevier B.V.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
31 May 2001 (31.05.2001)

(10) International Publication Number
WO 01/37661 A1

PCT

- (51) International Patent Classification⁷: A01N 25/30, 57/20 // (A01N 57/20, 25:32, 25:30) (74) Agents: HEADLEY, Tim et al.; Gardere Wynne Sewell LLP, 1000 Louisiana, Suite 3400, Houston, TX 77002 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US00/32129
- (22) International Filing Date:
22 November 2000 (22.11.2000)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/166,933 22 November 1999 (22.11.1999) US
- (71) Applicant: HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION [US/US]; 7114 North Lamar Boulevard, Austin, TX 78752 (US).
- (72) Inventors: STRIDDE, Howard, Meyer; 304 Norwood Drive, Georgetown, TX 78628-8364 (US). KIRBY, Andrew, Francis; 20 Ann Street, Footscray, Melbourne, VIC 3011 (AU). ASHRAWI, Samir, S.; 13228 Darwin Lane, Austin, TX 78729-7499 (US). LEWIS, David, Charles; 8109 Darwin Cove, Austin, TX 78729-7499 (US). ELSIK, Curtis, Michael; 10604 Marbury Court, Austin, TX 78726 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
- With international search report.
 - Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments.
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 01/37661 A1

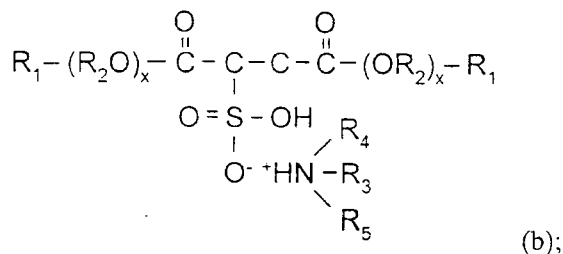
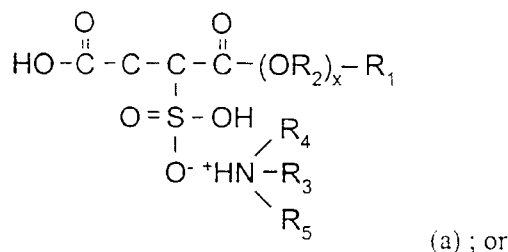
(54) Title: SURFACTANT ADJUVANTS USEFUL IN HERBICIDE COMPOSITIONS

(57) Abstract: Surfactant adjuvants that are expected to further improve the bioefficacy of herbicides. The surfactant adjuvant comprises an amine-based surfactant, and a sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactant. The surfactant adjuvant of the present invention combines the known surfactancy, or wetting characteristics, of sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactants, with the proven bioefficacy characteristics of alkoxylated amine-based surfactants. The present invention also provides for herbicide compositions that contain the surfactant adjuvants of the present invention. The herbicide compositions comprise a herbicide active ingredient, a surfactant adjuvant of the present invention, and optionally, one or more formulation aids. The herbicide compositions of the present invention are expected to have a reduced tendency to cause eye and skin irritation. The present invention additionally provides for a method of controlling unwanted weeds or vegetation using the herbicide compositions of the present invention.

Claims

What is claimed is:

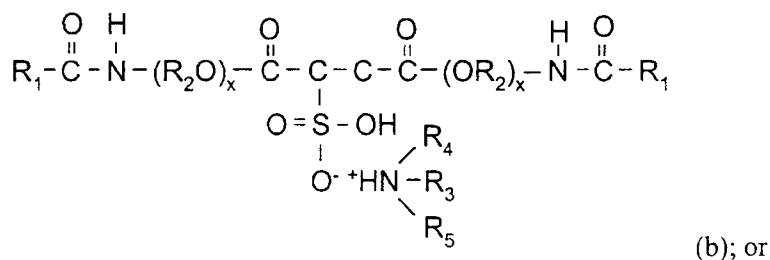
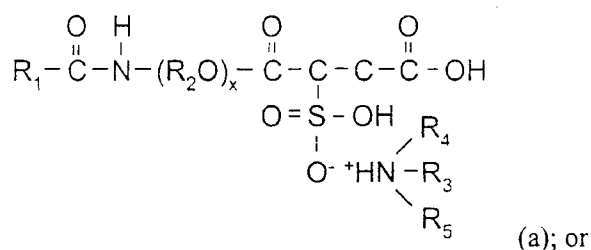
1. A herbicide composition that comprises:
 - a. a herbicidally effective amount of a herbicidal active ingredient; and
 - b. a surfactant component comprising an amine-based surfactant and a sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactant, wherein the surfactant component is present in an amount sufficient to enhance the effectiveness of the herbicidal active ingredient.
2. The composition of claim 1, wherein the amine-based surfactant comprises an alkoxyated amine surfactant.
3. The composition of claim 2, wherein the alkoxyated amine surfactant is selected from the group consisting of polyoxyalkyleneamines, polyalkoxylate polyamines, cocoamine alkoxyates, tallow amine alkoxyates, soya amine alkoxyates, synthetic alkoxyated amines derived from primary alcohols, alkydiamine alkoxyates, etheramine alkoxyates, alkyletheramines, alkyletheramine alkoxyates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts thereof, and the amine oxides thereof.
4. The composition of claim 1, wherein the sulfosuccinate-based surfactant comprises a sulfosuccinate with following general structure:



or mixtures of (a) and (b);

where R₁ is hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from zero to about thirty carbon atoms; R₂ is an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a mixture thereof; R₃, R₄, and R₅ are independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from zero to about sixty.

5. The composition of claim 1, wherein the sulfosuccinamate-based surfactant comprises a sulfosuccinamates with following general structure:

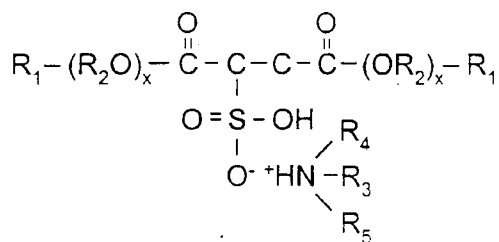


mixtures of (a) or (b):

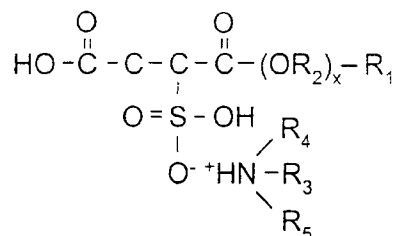
where R₁ is a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₂ is either an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a saturated or unsaturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₃, R₄, and R₅ are each independently either hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from about one to about sixty.

6. The composition of claim 1, wherein the herbicidal active ingredient comprises glyphosate or a salt thereof.

- 1 7. The composition of claim 1, wherein the surfactant component further
2 comprises water and a formulation aid.
- 1 8. The composition of claim 7, wherein the formulation aid is selected from the
2 group consisting of glycols, anti-freeze agents, dyes, thickening agents, anti-
3 foaming agents, UV stabilizers, pH adjusting agents, and mixtures thereof.
- 1 9. The composition of claim 7, wherein the composition has a reduced tendency to
2 cause eye and skin irritation.
- 1 10. A herbicide composition that comprises:
2 a. a herbicidally effective amount of glyphosate or a salt thereof; and
3 b. a surfactant component comprising an amine-based surfactant, and a
4 sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactant, wherein the
5 surfactant component is present in an amount sufficient to enhance the
6 effectiveness of the herbicidal active ingredient.
7
- 1 11. The composition of claim 10, wherein the amine-based surfactant comprises an
2 alkoxyated amine surfactant.
3
- 1 12. The composition of claim 11, wherein the alkoxyated amine surfactant is
2 selected from the group consisting of polyoxyalkyleneamines, polyalkoxylate
3 polyamines, cocoamine alkoxyates, tallow amine alkoxyates, soya amine
4 alkoxyates, synthetic alkoxyated amines derived from primary alcohols,
5 alkydiamine alkoxyates, etheramine alkoxyates, alkyletheramines,
6 alkyletheramine alkoxyates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts
7 thereof, and the amine oxides thereof.
- 1 13. The composition of claim 10, wherein the sulfosuccinate-based surfactant
2 comprises a sulfosuccinate with following general structure:



(a); or

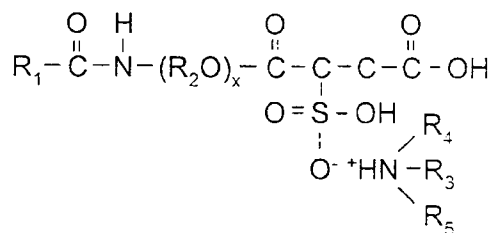


(b); or

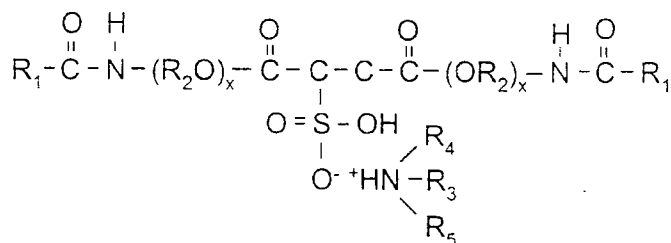
a mixture of (a) and (b);

where R₁ is hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from zero to about thirty carbon atoms; R₂ is an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a mixture thereof; R₃, R₄, and R₅ are independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from 0 to 60.

14. The composition of claim 10, wherein the sulfosuccinamate-based surfactant comprises a sulfosuccinamate with following general structure:



(a); or



(b); or

a mixture of (a) and (b);

6 where R₁ is a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or
7 alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₂ is either an
8 alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a saturated or
9 unsaturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty
10 carbon atoms; R₃, R₄, and R₅ are each independently hydrogen, or a straight or
11 branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero
12 to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from 1 to 60.

1 15. The composition of claim 10, wherein the surfactant component further
2 comprises water and a formulation aid.

1 16. The composition of claim 15, wherein the formulation aid is selected from the
2 group consisting of anti-freeze agents, dyes, thickening agents, anti-foaming
3 agents, pH adjusting agents, and mixtures thereof.

1 17. The composition of claim 15, wherein from about 25% to about 45% by mass of
2 the surfactant component comprises the sulfosuccinate or sulfosuccinamate-
3 based surfactant.

1 18. The composition of claim 17, wherein from about 45% to about 60% by mass of
2 the surfactant component comprises the amine-based surfactant.

1 19. The composition of claim 18, wherein from about 5% to about 20% by mass of
2 the surfactant component comprises water and the formulation aid.

1 20. The composition of claim 15, wherein the composition has a reduced tendency
2 to cause eye and skin irritation.

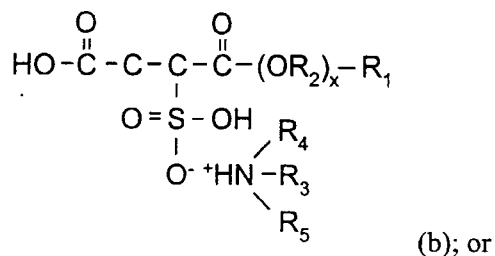
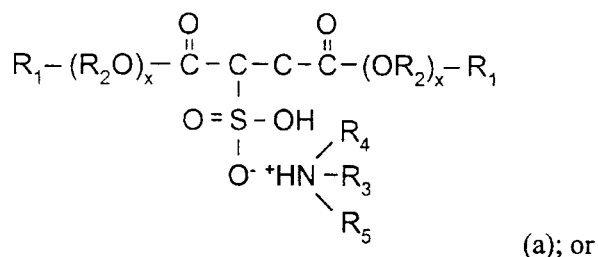
1 21. A surfactant adjuvant that increases the bioefficacy of a herbicidal active
2 ingredient that comprises:

- 3 a. an amine-based surfactant, and
4 b. a sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactant.

1 22. The adjuvant of claim 21, wherein the amine-based surfactant comprises an
2 alkoxyated amine surfactant.

23. The adjuvant of claim 22, wherein the amine-based surfactant is selected from the group consisting of polyoxyalkyleneamines, polyalkoxylate polyamines, cocoamine alkoxylates, tallow amine alkoxylates, soya amine alkoxylates, synthetic alkoxylated amines derived from primary alcohols, alkydiamine alkoxylates, etheramine alkoxylates, alkyletheramines, alkyletheramine alkoxylates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts thereof, and the amine oxides thereof.

24. The adjuvant of claim 21, wherein the sulfosuccinate-based surfactant comprises a sulfosuccinate with following general structure:



a mixture of (a) and (b);

where R_1 is hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from zero to about thirty carbon atoms; R_2 is an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a mixture thereof; R_3 , R_4 , and R_5 are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from zero to about sixty.

25. The adjuvant of claim 21, wherein the sulfosuccinamate-based surfactant comprises a sulfosuccinamate with following general structure:

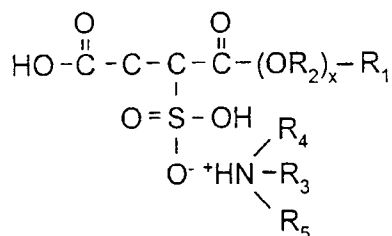


where R₁ is a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₂ is either an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a saturated or unsaturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₃, R₄, and R₅ are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from one to about sixty.

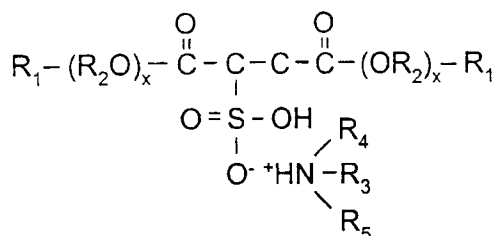
- 23

alkyldiamine alkoxyates, etheramine alkoxyates, alkyletheramines, alkyletheramine alkoxyates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts thereof, and the amine oxides thereof.

29. The composition of claim 26, wherein the sulfosuccinate-based surfactant comprises a sulfosuccinate with following general structure:



(a); or

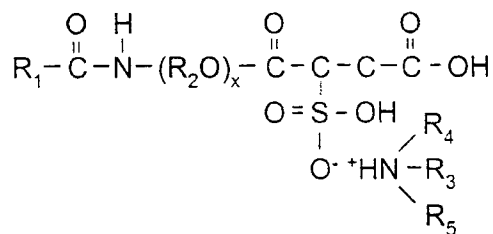


(b); or

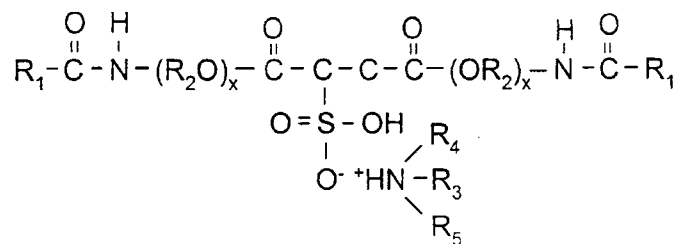
a mixture of (a) and (b);

where R_1 is hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from zero to about thirty carbon atoms; R_2 is an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a mixture thereof; R_3 , R_4 , and R_5 are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and x may vary from zero to about sixty.

30. The composition of claim 26, wherein the sulfosuccinamate-based surfactant comprises a sulfosuccinamates with following general structure:



(a); or



(b); or

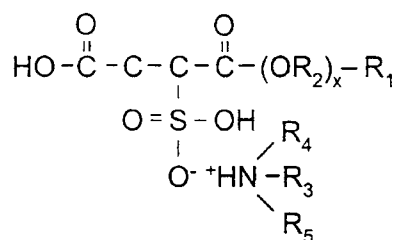
a mixture of (a) and (b);

where R₁ is a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₂ is either an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a saturated or unsaturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₃, R₄, and R₅ are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and x may vary from about one to about sixty.

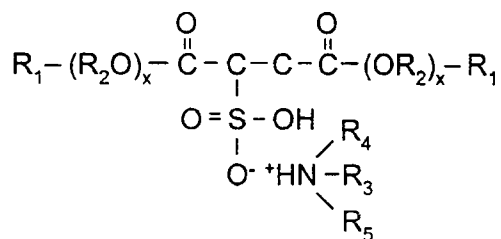
31. The composition of claim 26, wherein the formulation aid is selected from the group consisting of glycols, anti-freeze agents, dyes, thickening agents, anti-foaming agents, UV stabilizers, pH adjusting agents, and mixtures thereof.
32. A method of killing or controlling weeds or unwanted vegetation comprising the step of applying a herbicidally effective amount of the composition of claim 1 to the foliage or tissue of the weeds or unwanted vegetation.
33. A method of killing or controlling weeds or unwanted vegetation comprising the step of applying a herbicidally effective amount of the composition of claim 10 to the foliage or tissue of the weeds or unwanted vegetation.
34. A method of preparing a sulfosuccinate-based surfactant adjuvant that is compatible with high electrolyte herbicide solutions comprising the step of blending a sulfosuccinate-based surfactant with an amine-based surfactant.
35. The method of claim 34, wherein the amine-based surfactant comprises an alkoxylated amine surfactant.

36. The method of claim 35, wherein the alkoxyated amine surfactant is selected from the group consisting of polyoxyalkyleneamines, polyalkoxylate polyamines, cocoamine alkoxyates, tallow amine alkoxyates, soya amine alkoxyates, synthetic alkoxyated amines derived from primary alcohols, alkydiamine alkoxyates, etheramine alkoxyates, alkyletheramines, alkyletheramine alkoxyates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts thereof, and the amine oxides thereof.

37. The method of claim 34, wherein the sulfosuccinate-based surfactant comprises a sulfosuccinate with following general structure:



(a); or



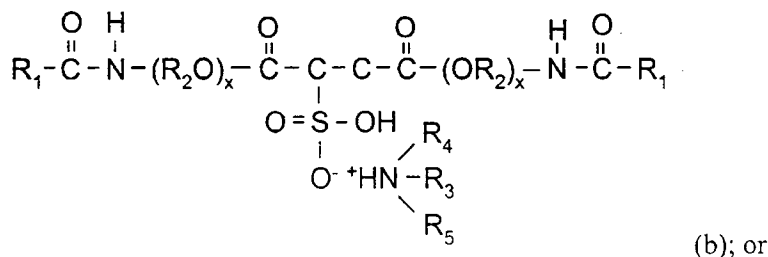
(b); or

a mixture of (a) and (b);

where R₁ is hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from zero to about thirty carbon atoms; R₂ is an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a mixture thereof; R₃, R₄, and R₅ are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from zero to about sixty.

38. A method of preparing a sulfosuccinamate-based surfactant adjuvant that is compatible with high electrolyte herbicide solutions comprising the step of blending a sulfosuccinamate-based surfactant with an amine-based surfactant.

41. The method of claim 38, wherein the sulfosuccinamate-based surfactant comprises a sulfosuccinamate with following general structure:



where R₁ is a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₂ is either an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a saturated or unsaturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₃, R₄, and R₅ are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from about one to about sixty.

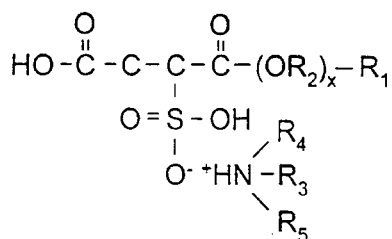
42. A method of preparing a herbicidally effective composition comprising the steps of:

- a. blending a surfactant component comprising an amine-based surfactant and a sulfosuccinate or sulfosuccinamate-based surfactant; and
- b. mixing a sufficient amount of the surfactant component with a herbicidal active ingredient to enhance the effectiveness of the herbicidal active ingredient.

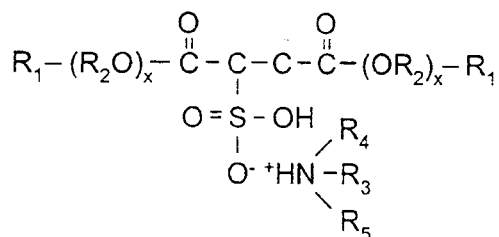
43. The method of claim 42, wherein the amine-based surfactant comprises an alkoxyated amine surfactant.

44. The method of claim 43, wherein the alkoxyated amine surfactant is selected from the group consisting of polyoxyalkyleneamines, polyalkoxylate polyamines, cocoamine alkoxyates, tallow amine alkoxyates, soya amine alkoxyates, synthetic alkoxyated amines derived from primary alcohols, alkydiamine alkoxyates, etheramine alkoxyates, alkyletheramines, alkyletheramine alkoxyates, the methyl and ethyl quaternary ammonium salts thereof, and the amine oxides thereof.

45. The method of claim 42, wherein the sulfosuccinate-based surfactant comprises a sulfosuccinate with following general structure:



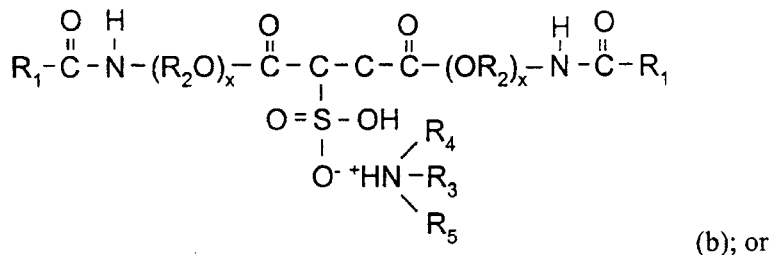
(a); or



(b); or

or a mixture of (a) and (b);

46. The method of claim 42, wherein the sulfosuccinamate-based surfactant comprises a sulfosuccinamate with following general structure:



where R₁ is a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₂ is either an alkylene group with from about two to about six carbon atoms, or a saturated or unsaturated alkyl, aryl, or alkylaryl group with from about one to about thirty carbon atoms; R₃, R₄, and R₅ are each independently hydrogen, or a straight or branched chain, unsaturated or saturated alkyl or alkyloxy group with from zero to about twenty-five carbon atoms; and, x may vary from 1 to 60.

48. The method of claim 42, wherein the surfactant component further comprises water and a formulation aid.

- 1 49. The method of claim 48, wherein the formulation aid is selected from the
2 group consisting of glycols, anti-freeze agents, dyes, thickening agents, anti-
3 foaming agents, UV stabilizers, pH adjusting agents, and mixtures thereof.
- 1 50. The method of claim 48, wherein the composition has a reduced tendency to
2 cause eye and skin irritation.

27



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 194 284**

⑤① Int. Cl.⁷: A01N 59/00

A01N 25/30

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98401771.5**

⑧⑥ Fecha de presentación: **13.07.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 891 711**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.1999**

⑤④ Título: **Composición para la prevención y exterminación de enfermedades de las plantas.**

③⑩ Prioridad: **15.07.1997 JP 190177/97**

⑦③ Titular/es: **Riken**
2-1, Hirosawa
Wako-shi, Saitama 351-0198, JP
Toagosei Co., Ltd.,
Yutaka Arimoto y
Isamu Yamaguchi

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI: **16.11.2003**

⑦② Inventor/es: **Arimoto, Yutaka;**
Yamaguchi, Isamu;
Sato, Yukio y
Nomura, Shigeru

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente: **16.11.2003**

⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

ES 2 194 284 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Composición para la prevención y exterminación de enfermedades de las plantas.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas, en particular, una composición que mantiene la actividad residual por un tiempo extenso y es útil como biocida agrícola y hortícola. A saber, esta invención se refiere a productos químicos agrícolas.

Antecedentes de la técnica

Como composiciones para prevenir y exterminar enfermedades de plantas, se han conocido y vendido ampliamente aquellas que comprenden, como componentes eficaces, compuestos inorgánicos biocidas y aquellas que comprenden compuestos inorgánicos biocidas y un éster de alcohol alifático polihidroxilado.

Ejemplos de dichos productos químicos agrícolas incluyen un biocida agrícola y hortícola y una composición para prevenir y exterminar enfermedades virales de plantas que comprende carbonato ácido de sodio y un éster de ácido graso de poliglicerina (JP-B-57-48527) y productos químicos agrícolas que comprenden un ingrediente activo y un fosfolípido o un éster de ácido graso de un alcohol alifático polihidroxilado (JP-A-1-151501 y JP-A-5-39206).

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es mejorar una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas que comprende un compuesto inorgánico biocida como un ingrediente activo, y más particularmente, proporcionar una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas que mantiene una actividad residual por un tiempo extenso pero que induce poca o ninguna fitotoxicidad.

Los inventores de la presente invención han llevado a cabo estudios para alcanzar el objetivo anterior. Como resultado, han descubierto que el uso de un tensioactivo anfótero y de al menos un tensioactivo no iónico y/o aniónico en combinación con un compuesto biocida inorgánico prolonga de forma remarcada la actividad residual de la composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas sin aumentar la fitotoxicidad. Han completado la presente invención basándose en estos descubrimientos.

La presente invención proporciona una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas que comprende un compuesto biocida inorgánico, un tensioactivo anfótero, y al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es un dibujo que ilustra una relación entre el estado de crecimiento de hongos causantes de mildiu polvoriento de pepino después de ser inoculados en hojas de plantas de semillero de pepino y el lapso de tiempo después de la inoculación.

Realizaciones preferidas de la invención

La presente invención se explicará ahora en detalle.

Como compuestos biocidas inorgánicos usados en la presente invención, pueden mencionarse compuestos conocidos como se ha descrito en el establecimiento de los antecedentes de la técnica, tales como sales de cobre tal como el sulfato de cobre, el sulfato básico de cobre, el cloruro cúprico, el cloruro de cobre, el cloruro básico de cobre, el hidróxido cúprico, el carbonato ácido de cobre; y carbonatos ácidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, pirofosfatos y cloruros de sodio y potasio, que son altamente estables para las plantas, tales como carbonato ácido de sodio, carbonato ácido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, cloruro de sodio, cloruro de potasio; sulfato de hierro, sulfato de manganeso, sulfato de magnesio, sulfato de cinc, sulfato de aluminio; cloruro de amonio; pirofosfato de calcio; y azufre, que es ampliamente usado.

Se prefieren de forma particular las sales de sodio y las sales de potasio, tales como, carbonatos, carbonatos ácidos, fosfatos y pirofosfatos; sulfatos de cobre, hierro, manganeso, magnesio, cinc y aluminio; y azufre.

Las cantidades de los componentes en el líquido de la composición diluida son preferiblemente de 2,0 a 0,05 % en peso del compuesto biocida inorgánico, de 0,1 a 0,005 % en peso del tensioactivo anfótero, de 0,1 a 0,001 % en peso del tensioactivo no iónico y de 0,1 a 0,005 % en peso del tensioactivo aniónico.

5 Ejemplos

La composición de la presente invención será explicada ahora más específicamente con referencia a ejemplos de formulación, ejemplos de prueba y ejemplos comparativos, a los cuales la presente invención no está limitada.

Ejemplo de Formulación 1

Se amasó carbonato ácido de potasio en polvo (luz de paso 100 mallas)(400 g), dioctil di(aminoetil)glicina (50 g) y dioctil sulfosuccinato de sodio (25 g), y se añadió carbón blanco (25 g) seguido de un amasamiento suficiente para preparar una composición blanca en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 2

Se mezcló carbonato ácido de potasio en polvo (luz de paso 100 mallas)(400 g), dioctil di(aminoetil)glicina (50 g), polioxietilén lauril éter (el número molar de óxido de etileno añadido = 8)(25 g) y carbón blanco (25 g) seguido de un amasamiento suficiente para preparar una composición blanca en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 3

Se añadió una mezcla de dioctil di(aminoetil)glicina (50 g) y de polioxietilén sulfosuccinato de sodio (el número molar de óxido de etileno añadido = 3)(25 g) a carbonato ácido de sodio en polvo (luz de paso 100 mallas)(400 g) y se amasó, y se añadió carbón blanco (25 g) para preparar una composición blanca en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 4

Se añadió una mezcla de laurilhidroxisulfobetaina (50 g) y de polioxietilén lauril éter (el número molar de óxido de etileno añadido = 7)(50 g) a carbonato de potasio en polvo (luz de paso 200 mallas)(350 g) y se amasó, y se añadió carbón blanco (25 g) para preparar una composición blanca en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 5

Se añadió lauril dimetil óxido de amina (50 g) y sulfosuccinato de dioctil sodio (50 g) a carbonato ácido de potasio en polvo (luz de paso 100 mallas)(350 g), y se añadió carbón blanco (25 g) para preparar una composición blanca en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 6

Se añadió dioctil di(aminoetil)glicina (50 g) y polioxietilén oleil éter (el número molar de óxido de etileno añadido = 8)(50 g) a azufre en polvo (luz de paso 100 mallas)(250 g) y se amasó, y se añadió sulfato de magnesio (150 g) para preparar una composición amarilla en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 7

Se añadió dioctil di(aminoetil)glicina (25 g) y sulfosuccinato de dioctil sodio (25 g) a azufre en polvo (luz de paso 100 mallas)(400 g), y se añadió y amasó carbón blanco (25 g) para preparar una composición amarilla en polvo para prevenir y exterminar enfermedades de plantas.

Ejemplo de Formulación 8

Se añadió azufre en polvo (luz de paso 100 mallas)(350 g), dioctil di(aminoetil)glicina (25 g) y polioxietilén lauril éter (el número molar de óxido de etileno añadido = 8)(25 g) a agua (100 g) y se agitó para

REIVINDICACIONES

1. Una composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas que comprende un compuesto biocida inorgánico, un tensioactivo anfótero, y al menos un miembro seleccionado del grupo que
5 consiste en un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico, en la que dicho tensioactivo anfótero es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aminocarboxilato, óxido de éteramina, carboxibetaína, sulfobetaina, y imidazolinobetaina.
2. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de la reivindicación 1, en
10 la que el compuesto biocida inorgánico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en cloruro cúprico, cloruro de cobre, cloruro básico de cobre, hidróxido de cobre, carbonato básico de cobre; sulfato de sodio, sulfato de potasio, cloruro de sodio y cloruro de potasio.
3. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de la reivindicación 1, en
15 la que el compuesto biocida inorgánico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en sulfato de cobre, sulfato básico de cobre; carbonato ácido de sodio, carbonato ácido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio; sulfato de hierro, sulfato de manganeso, sulfato de magnesio, sulfato de cinc, sulfato de aluminio; cloruro de amonio; pirofosfato de calcio; y azufre.
- 20 4. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 3, en la que el aminocarboxilato es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en polioctil poli(aminoetil)glicina, polialquil di(aminoetil)glicina, y N,N-bis(octilaminoetil)glicina.
- 25 5. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 4, en la que el tensioactivo no iónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en alquilol amida, polioxietilén alquilfenil éter, polioxietilén alquil éter, éster de ácido graso de polietilenglicol, éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de polioxietilén sorbitán, y polioxietilén polioxipropilén alquil éter.
- 30 6. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 5, en la que el tensioactivo no iónico es polioxietilén alquil éter.
7. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de la reivindicación 6, en la
35 que el polioxietilén alquil éter es polioxietilén alquil C₈-C₁₈ éter en el que el número molar de óxido de etileno añadido es de 3 a 15.
8. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de la reivindicación 7, en la que el polioxietilén alquil C₈-C₁₈ éter en el que el número molar de óxido de etileno añadido es de 3 a 15
40 es polioxietilén lauril éter, en el que el número molar de óxido de etileno añadido es de 5 a 9.
9. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el tensioactivo aniónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en sulfosuccinato, éster de ácido fosfórico, sulfato de alquilo, y sulfato de polioxietilén alquil éter.
- 45 10. La composición para prevenir y exterminar enfermedades de plantas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el tensioactivo aniónico es sulfosuccinato de dioctil sodio.

50

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a
55 España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

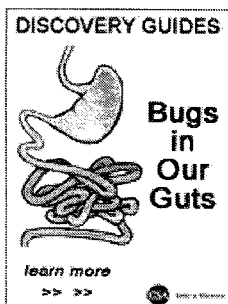

[About CSA](#)
[Products](#)
[Support & Training](#)
[News & Events](#)
[Discovery Guides](#)
[Contact Us](#)

Quick Links

- > [Try a Demonstration](#)
- > [Tell Your Librarian](#)

Related Products

- > [RefWorks Research Manager](#)
- > [PapersInvited Get Published](#)
- > [COS Funding Opportunities Find Funding](#)



**¿Quiere saber
dónde se
producen las
células
rojas?**

Google tiene la
respuesta.

Datos curiosos
Google

Welcome to ProQuest-CSA, your Guide to Discovery. ProQuest-CSA helps researchers worldwide find and manage relevant information in their field. If you're a member of an academic institution you may have access to CSA Illumina. Please contact your library to find out.

Effects of long-term fungicide applications on microbial properties in tallgrass prairie soil

Smith, MD | Hartnett, DC | Rice, CW

Soil Biology and Biochemistry [Soil Biol. Biochem.]. Vol. 32, no. 7, pp. 935-946. Jul 2000.

Several studies investigating the role of arbuscular mycorrhizal (AM) fungi in plant communities have included manipulations of AM fungal symbiosis using the fungicide benomyl. The objectives of this study were to evaluate the potential non-target effects of benomyl on soil biota and nutrient cycling in tallgrass prairie and to determine how mycorrhizae may influence these belowground properties. To accomplish these objectives, soil samples were collected during the 1996-1997 growing seasons from long-term benomyl-treated plots established on tallgrass prairie (Manhattan, KS) in 1991, and the following measurements were made: total bacterial and fungal biomass; abundance of nematodes; microbial biomass carbon and nitrogen; substrate-induced respiration; and potentially mineralizable C and N. Long-term benomyl applications resulted in an 80% reduction in mycorrhizal root colonization. By reducing root colonization, benomyl applications resulted in significant decreases in total bacterial biomass and abundance of fungal-feeding and predatory nematodes (20, 12 and 33% reductions compared to control, respectively). Total microbial potential activity (i.e., substrate-induced respiration) increased by 10% with benomyl treatment, whereas the relative contribution of fungi to total microbial activity decreased significantly with benomyl applications. In addition, microbial biomass C increased from 1364 (plus or minus 51.2 SE) to 1485 (plus or minus 51.2 SE) with benomyl treatment, and total carbon increased significantly (similar to 8%) only in annually burned soils treated with benomyl. The magnitude of benomyl effects on soil components and processes were small (<33% change with benomyl) relative to effects on mycorrhizal root colonization (80% decrease with benomyl). These results indicate that rather than having large non-target effects, benomyl applications principally affect mycorrhizal root colonization, thereby indirectly influencing soil biota and nutrient availability. Results also indicate that mycorrhizal fungi play an important role in altering the availability and flow of carbon in prairie soil and may influence the composition and abundance of groups of some soil biota. Changes in soil organisms and nutrient availability associated with altered mycorrhizal symbiosis may influence aboveground plant species responses to mycorrhizal suppression, but further research is needed to understand these potential effects.

② **Descriptors: Article Subject Terms** Biomass | Colonization | Fungicides | Prairies | Roots | Soil microorganisms

32

Ads by Google

Reproductores
De Música?

Aigo una
Experiencia
Tecnológica
Conoce y
Asómbrate Aquí!
Aigo.com.co/Reproducton

©2010, ProQuest All rights reserved. | [Privacy Policy](#) | [Terms and Conditions Governing Use](#) | [Help](#)


[About CSA](#)
[Products](#)
[Support & Training](#)
[News & Events](#)
[Discovery Guides](#)
[Contact Us](#)

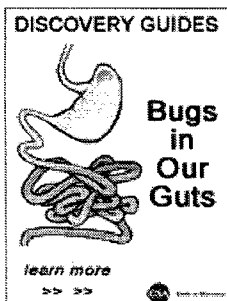
Quick Links

- > [Try a Demonstration](#)
- > [Tell Your Librarian](#)

Welcome to ProQuest-CSA, your Guide to Discovery. ProQuest-CSA helps researchers worldwide find and manage relevant information in their field. If you're a member of an academic institution you may have access to CSA Illumina. Please contact your library to find out.

Related Products

- > [RefWorks Research Manager](#)
- > [PapersInvited Get Published](#)
- > [COS Funding Opportunities Find Funding](#)



Degradation of formulated and unformulated triticonazole fungicide in soil: effect of application rate

Beigel, C | Charnay, M-P | Barriuso, E*

Soil Biology and Biochemistry [Soil Biol. Biochem.]. Vol. 31, no. 4, pp. 525-534. Apr 1999.

Laboratory incubation studies were conducted to evaluate the influence of commercial formulation adjuvants and application rate over a range of 0.2-80 mg kg super(-1) on the dissipation of super(14)C-triticonazole systemic fungicide in a loamy clay soil, at 22 and 28 degree C, and 80% of water field capacity. Measurement of the balance of the super(14)C-residues after incubation at 22 degree C showed an increased resistance to desorption with time, as apparent desorption K sub(app) increased from 2 to 10 1 kg super(-1) in a 133 d period. Decreased extractability of the residues with incubation time and formation of bound residues up to 20% showed that the overall availability of triticonazole decreased with incubation time. The addition of diluted doses of formulation adjuvants did not significantly affect the degradation and binding of the active ingredient. Mineralization of triticonazole was slow, with a high activation energy of 130 kJ mol super(-1). The persistence of triticonazole increased with application rate, as the first-order mineralization rates at 28 degree C decreased from 2 x 10 super(-3) to 0.7 x 10 super(-3) d super(-1) with amount applied increasing from 0.2 to 80 mg kg super(-1). However, the absolute amount of triticonazole mineralized increased with increasing concentration in the soil solution, and the slow mineralization was attributed to limited availability in the soil solution due to high sorption.

② **Descriptors:** Article Subject Terms Biodegradation | Clay | Fungicides | Mineralization | Soil | Soils (loam) | Sorption

¿Sabe qué ciudad es la capital de Sicilia?

La respuesta a solo un clic.

Datos curiosos
Google

34

Ads by Google
Reproductores
Dé Música?
Aigo una
Experiencia
Tecnológica
Conoce y
Asómbtrate Aquí!
Aigo.com.co/Reproductor

©2010, ProQuest All rights reserved. | [Privacy Policy](#) | [Terms and Conditions Governing Use](#) | [Help](#)

36



- About CSA
- Products
- Support & Training
- News & Events
- Discovery Guides
- Contact Us

Quick Links

- > [Try a Demonstration](#)
- > [Tell Your Librarian](#)

Welcome to ProQuest-CSA, your Guide to Discovery. ProQuest-CSA helps researchers worldwide find and manage relevant information in their field. If you're a member of an academic institution you may have access to CSA Illumina. Please contact your library to find out.

Related Products

- > [RefWorks Research Manager](#)
- > [PapersInvited Get Published](#)
- > [COS Funding Opportunities Find Funding](#)

A Field Study of the Effects of Soil Structure and Irrigation Method on Preferential Flow of Pesticides in Unsaturated Soil

Ghodrati, M | Jury, WA
Journal of Contaminant Hydrology JCOHE6, Vol. 11, No. 1/2, p 101-125, October 1992. 8 fig, 8 tab, 54 ref.

Field-plot experiments were performed to characterize the downward flow of three pesticides (atrazine, napropamide, and prometryn) and a water tracer (chloride) under various soil water regimes and soil surface conditions. Each experiment consisted of the uniform application of a 0.4 cm pulse of a solution containing a mixture of the four chemicals to the surface of a 1.5 x 1.5 m plot. The plot was then irrigated with 12 cm of water and soil samples were collected and analyzed to a depth of 150 cm. In all, 64 different plots were employed to study individual as well as interactive effects of such variables as irrigation method (continuous or intermittent sprinkling or ponding), pesticide formulation method (technical grade dissolved in water, wettable powder, or emulsifiable concentrate), and tillage (undisturbed or tilled and repacked surface layer) on pesticide transport. While all three pesticides were expected to be retained in the top 10 to 20 cm, there was considerable movement below this zone. When averaged over all the treatments, 18.8% of the recovered mass of atrazine, 9.4% of the prometryn and 16.4% of the napropamide were found between 30 cm and 150 cm depth. Moreover, all pesticides were highly mobile in the surface 30 cm regardless of their adsorption coefficient. There were occurrences of extreme mobility or preferential flow of pesticide under every experimental condition except where the pesticides were applied in wettable powder form to plots which had their surface tilled and repacked. These results indicate that there may be fine preferential flow pathways through which solution may move but particulates may not. (Author's abstract)

② **Descriptors:** Descriptors: *Irrigation effects | *Path of pollutants | *Pesticides | *Pollutant transport | *Preferential flow | *Soil contamination | *Unsaturated flow | Adsorption | Atrazine | Irrigation practices | Napropamide | Pesticide formulation | Prometryn | Soil structure | Soil surfaces | Soil water | Solute transport | Tillage



**¿Quiere saber
qué
profundidad
tiene el
océano?**

**En Google tiene
la respuesta.**

Datos curiosos
Google

28

Ads by Google
Reproductores
De Música?
Aigo una
Experiencia
Tecnológica
Conoce y
Asómbtrate Aquí!
Aigo.com.co/Reproductor

©2010, ProQuest All rights reserved. | [Privacy Policy](#) | [Terms and Conditions Governing Use](#) | [Help](#)

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE[Home](#)[Quick](#)[Advanced](#)[Pat Num](#)[Help](#)[Bottom](#)[View Cart](#)[Add to Cart](#)[Images](#)

(1 of 1)

United States Patent**4,742,060****Shiokawa , et al.****May 3, 1988**

Heterocyclic compounds

Abstract

Novel insecticides of the formula ##STR1## in which n is 0 or 1, X is S, O, ##STR2## Y is N or ##STR3## Z is a 5- or 6-membered nitrogen-containing heterocyclic ring, and R to R.sup.9 variously represent hydrogen or specified organic radicals.

Inventors: **Shiokawa; Kozo** (Kanagawa, JP), **Tsuboi; Shinichi** (Tokyo, JP), **Kagabu; Shinzo** (Tokyo, JP), **Moriya; Koichi** (Tokyo, JP)

Assignee: **Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K.** (Tokyo, JP)

Appl. No.: **06/821,621**

Filed: **January 21, 1986**

Foreign Application Priority Data

Feb 04, 1985 [JP]	60-18627
Feb 04, 1985 [JP]	60-18628
Feb 12, 1985 [JP]	60-23683
May 21, 1985 [JP]	60-106853
May 21, 1985 [JP]	60-106854
Oct 03, 1985 [JP]	60-219082

Current U.S. Class:

514/255.05 ; 514/275; 514/316; 514/317; 514/333; 514/341;
514/360; 514/361; 514/362; 514/363; 514/364; 514/365;
514/369; 514/370; 514/371; 514/372; 514/374; 514/376;
514/377; 514/378; 514/380; 514/383; 514/384; 514/385;
514/386; 514/392; 514/396; 514/397; 514/402

Current International Class:

A01N 43/48 (20060101); A01N 43/34 (20060101); A01N
43/40 (20060101); A01N 43/58 (20060101); A01N

38

Pyrethroid

From Wikipedia, the free encyclopedia

A **pyrethroid** is a synthetic chemical compound similar to the natural chemical pyrethrins produced by the flowers of pyrethrums (*Chrysanthemum cinerariaefolium* and *C. coccineum*).

Pyrethroids now constitute a major proportion of the synthetic insecticide market and are common in commercial products such as household insecticides. In the concentrations used in such products, they may also have insect repellent properties and are

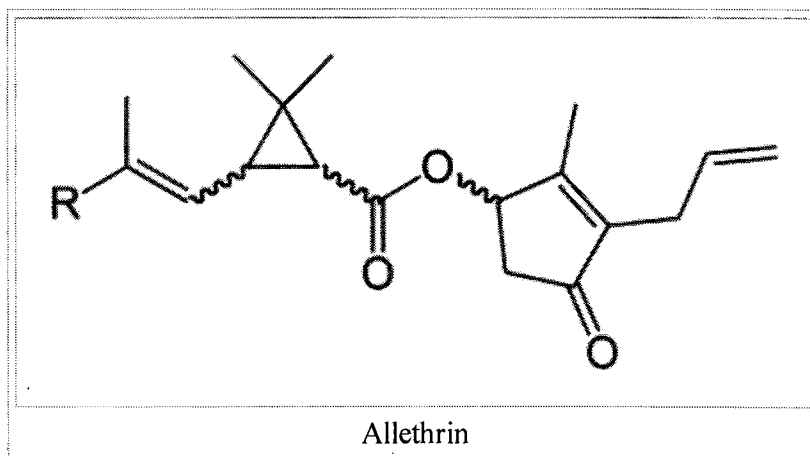
generally harmless to human beings in low doses but can harm sensitive individuals.^[1] They are usually broken apart by sunlight and the atmosphere in one or two days, and do not significantly affect groundwater quality.^[2]

Pyrethroids are toxic to fish and other aquatic organisms. At extremely small levels, such as 2 parts per trillion,^[3] pyrethroids are lethal to mayflies, gadflies, and invertebrates that constitute the base of many aquatic and terrestrial food webs.^[4]

Pyrethroids have been found at acutely toxic levels in sediments and waterways in California; the chemical is able to pass through secondary treatment systems at municipal wastewater treatment facilities causing the chemical to be commonly found in the final effluent, usually at levels lethal to invertebrates.^[5]

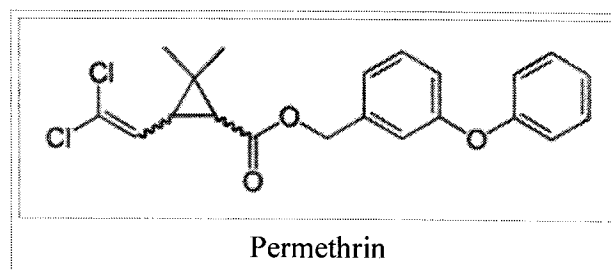
Pyrethroids are axonic poisons and cause paralysis of an organism. The chemical causes paralysis by keeping the sodium channels open in the neuronal membranes of an organism. The sodium channel consists of a membrane protein with a hydrophilic interior; this interior is effectively a tiny hole which is shaped exactly right to strip away the partially charged water molecules from a sodium ion and create a thermodynamically favorable way for sodium ions to pass through the membrane, enter the axon, and propagate an action potential. When the toxin keeps the channels in their open state, the nerves cannot de-excite, so the organism is paralyzed.

Pyrethroids are usually combined with piperonyl butoxide, a known inhibitor of key microsomal oxidase enzymes. This prevents these enzymes from clearing the pyrethroid from the body of the insect, and assures the pyrethroid will be lethal and not merely a paralyzing agent. Combined, pyrethroids are toxic to most beneficial insects such as bees and dragonflies.



Contents

- 1 Development
- 2 Chemistry
- 3 Commercial pyrethroid insecticides and



39

- repellants
 - 4 Possible link to autism
 - 5 Pollution of streams and rivers
 - 6 Safety and effectiveness
 - 7 Bed bugs impervious to pyrethroids
 - 8 References
 - 9 External links

Development

Pyrethroids were introduced thirty years ago by a team of Rothamsted Research scientists led by M. Elliott, and represented a major advancement in activity and relatively-low mammalian toxicity. Their development was especially timely with the identification of problems with DDT use. Their work consisted firstly of identifying the most active components of pyrethrum, extracted from East African chrysanthemum flowers and long known to have insecticidal properties. Pyrethrum rapidly **knocks down** flying insects, but has a low mammalian toxicity and negligible persistence - which is good for the environment but gives poor efficacy when applied in the field. Pyrethroids are essentially chemically stabilized forms of natural pyrethrum and belong to IRAC MoA group 3 (they interfere with sodium transport in insect nerve cells).

The **1st generation pyrethroids**, developed in the 1960s, include bioallethrin, tetramethrin, resmethrin and bioresmethrin. They are more active than the natural pyrethrum, but are unstable in sunlight. Activity of pyrethrum and 1st generation pyrethroids is often enhanced by addition of the synergist piperonyl butoxide (which is not itself biologically active). With the 91/414/EEC review, many 1st generation compounds have not been included on Annex 1, probably because the market is simply not big enough to warrant the costs of re-registration (rather than any special concerns about safety).

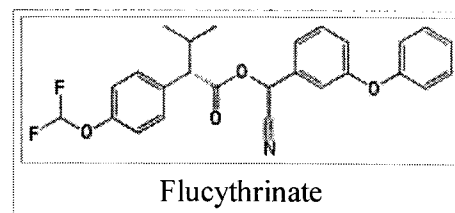
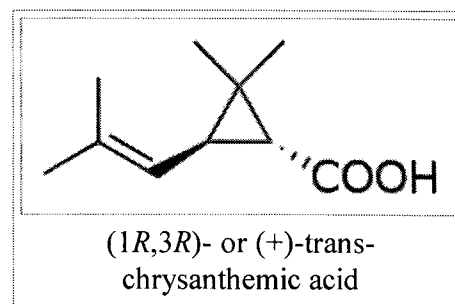
By 1974, the Rothamsted team had discovered a **2nd generation** of more persistent compounds notably: permethrin, cypermethrin and deltamethrin. They are substantially more resistant to degradation by light and air, thus making them suitable for use in agriculture, but they have significantly higher mammalian toxicities. Over the subsequent decades these were followed with other proprietary compounds such as fenvalerate, lambda-cyhalothrin and beta-cyfluthrin, but most patents have now expired, making them cheap and therefore popular (although permethrin and fenvalerate have not been re-registered under the 91/414/EEC process). One of the less desirable characteristics, especially of 2nd generation pyrethroids is that they can be irritant to the skin and eyes, so special formulations such as capsule suspensions (CS) have been developed.

Chemistry

The earliest pyrethroids are esters of chrysanthemic acid and its derivatives, but some of the newer compounds like flucythrinate are only superficially similar to this moiety.

Commercial pyrethroid insecticides and repellants

- Allethrin, the first pyrethroid synthesized (active ingredient of Raid)
- Bifenthrin, active ingredient of *Talstar*, *Capture*, *Ortho Home Defense Max*, and *Bifenthrine*
- beta-Cyfluthrin, an especially effective isomer of cyfluthrin which is an active ingredient in Baygon
- Cypermethrin, including the resolved isomer alpha-cypermethrin
- Cyphenothrin, active ingredient of K2000 Insect spray sold in Israel and the Palestinian territories
- Deltamethrin
- Esfenvalerate
- Etofenprox
- Fenpropathrin
- Fenvalerate
- Flucythrinate
- Imiprothrin, active ingredient of *Raid Ant & Roach Killer*, synthesized to be an extremely fast-acting toxin by Sumitomo Chemical Co. in Canada.^[6]
- lambda-Cyhalothrin
- Metofluthrin
- Permethrin
- Prallethrin^[7]
- Resmethrin, active ingredient of *Scourge*
- Silafluofen
- Sumithrin, active ingredient of Anvil
- tau-Fluvalinate
- Tefluthrin
- Tetramethrin
- Tralomethrin
- Transfluthrin, active ingredient in Baygon



Possible link to autism

An unpublished study, currently only available in abstract form,^{[8][9]} led by lead author Irva Hertz-Picciotto, professor in the Department of Public Health Sciences at University of California, Davis, suggested a correlation between pyrethrins and autism. In the study of 500 children (with or without autism), the 138 children with autism and their mothers were twice as likely to "report using pet shampoos and other household products containing pyrethrins than other mothers". However, no causal link was established and further studies were called for.^[10]

41

Pollution of streams and rivers

A study by Donald P. Weston and Michael J. Lydy have shown pyrethroids in Californian waterways at levels 10 times the lethal dose for aquatic invertebrates such as *Hyalella azteca*. Their study found that residential water run-off had much more pyrethroid contamination than agricultural run-off. The study also found that pyrethroids are not removed during secondary waste treatment at municipal water treatment plants, often finding pyrethroids in the final effluent.^[5]

Safety and effectiveness

The perception of a safe and effective range of products has caused the demand for pyrethroid products to increase rapidly.

Pyrethroids have become extremely popular for insecticide. The exoskeletons of insects are somewhat porous so pyrethroids are absorbed through contact with a treated surface or with liquid. Most invertebrates succumb due to lack of sufficient enzymes required to break down pyrethroids which rapidly accumulate to toxic levels. Pyrethroids are considered safe because most vertebrates have sufficient enzymes required for rapid breakdown. Toxicity for vertebrates, including humans, occur at extremely high concentrations, but repeated exposure may increase health risks at lower concentration. Anaphylaxis has been reported after pyrethrum exposure, but allergic reaction to pyrethroids has not been documented. Increased sensitivity occurs following repeated exposure to cyanide, which is found in pyrethroids like beta-cyfluthrin (Multiple Chemical Sensitivity Awareness, J. Edward Hill, MD, President & Executive Committee Member, AMA).

The MSDS for pyrethroid products is made available as part of the federal right to know for toxic substances listed with the United States Environmental Protection Agency. License is required for purchase and application of restricted use pesticide in accordance with a product label that indicates restrictions, which is not applicable to retail products used by most consumers. The Clean Air Act (EPA, 42 U.S.C. 7401–7671) establishes mandatory reporting for the discharge of hazardous substances into the environment. Medical conditions like hypersensitivity can increase risk of experiencing angioedema, paresthesia, bronchitis, sinusitis, conjunctivitis, or other symptoms as described on the product MSDS during or after accidental exposure. A poison control center and licensed health care professional should be contacted to discuss the product if symptoms occur following exposure.

Bed bugs impervious to pyrethroids

Bedbugs have been a problem for humans since biblical times. Up until the 1950s, they were almost completely wiped out due to the use of DDT. After DDT was banned (<http://www.epa.gov/history/topics/ddt/01.htm>) , pyrethroids became more commonly used against bed bugs; as a result, as of 2010 a super strain of bedbugs has evolved nerve cell mutations impervious to pyrethroids. This has caused a bed bug pandemic due to ineffective treatment methods.^[11]

References

- [^] Pyrethroids fact sheet (<http://www.idph.state.il.us/envhealth/factsheets/pyrethroid.htm>) from the Illinois Department of Public Health.



2. ^ "Permethrin, Resmethrin, Sumithrin: Synthetic Pyrethroids For Mosquito Control" (<http://www.epa.gov/pesticides/health/mosquitoes/pyrethroids4mosquitoes.htm>) . United States Environmental Protection Agency. April 17, 2002. <http://www.epa.gov/pesticides/health/mosquitoes/pyrethroids4mosquitoes.htm>. Retrieved 2008-04-04.
3. ^ Bhanoo, Sindya (2/4/2010). "Household Pesticide Is Finding Its Way Into California Rivers, Study Suggests" (<http://greeninc.blogs.nytimes.com/2010/02/03/household-pesticide-is-finding-its-way-into-california-rivers-study-suggests/>) . *Green Inc. Energy, Environment, and the Bottom Line*. New York Times. <http://greeninc.blogs.nytimes.com/2010/02/03/household-pesticide-is-finding-its-way-into-california-rivers-study-suggests/>. Retrieved 5 February 2010.
4. ^ Zaveri, Mihir (Thursday, February 4, 2010). "Study Links Pesticides to River Contamination" (http://www.dailycal.org/article/108103/study_links_pesticides_to_river_contamination) . *The Daily Californian* (The Daily Californian). http://www.dailycal.org/article/108103/study_links_pesticides_to_river_contamination. Retrieved 5 February 2010.
5. ^ ^a ^b Weston, Donald P.; Michael J. Lydy (February 2, 2010). "Urban and Agricultural Sources of Pyrethroid Insecticides to the Sacramento-San Joaquin Delta of California" (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9035573>) . *Environmental Science and Technology* (Department of Integrative Biology, University of California, Berkeley: American Chemical Society) **44** (5): 1833–40. doi:10.1021/es9035573 (<http://dx.doi.org/10.1021%2Fes9035573>) . PMID 20121184 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20121184>) . <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9035573>. Retrieved February 4, 2010.
6. ^ http://pr-rp.pmra-arla.gc.ca/PR_SOL/pr_web.vel?p_ukid=6111
7. ^ prallethrin data sheet (<http://www.alanwood.net/pesticides/prallethrin.html>)
8. ^ Irva Hertz-Picciotto (2008). "Household Pesticide Use in Relation to Autism" (<http://imfar.confex.com/imfar/2008/techprogram/P2899.HTM>) . *7th Annual International Meeting for Autism Research*. <http://imfar.confex.com/imfar/2008/techprogram/P2899.HTM>.
9. ^ "Introduction to Environmental influence on Psychiatric Disorders in Children and Adolescents (ISEE 20th Annual Conference, Pasadena, California, October 12–16, 2008)" (http://journals.lww.com/epidem/Fulltext/2008/11001/Introduction_to_Environmental_influence_on.106.aspx) . *Epidemiology* **19** (6): S40. 2008. doi:10.1097/01.ede.0000339642.93838.f3 (<http://dx.doi.org/10.1097%2F01.ede.0000339642.93838.f3>) . http://journals.lww.com/epidem/Fulltext/2008/11001/Introduction_to_Environmental_influence_on.106.aspx.
10. ^ <http://abcnews.go.com/Health/OnCall/story?id=4857380&page=1>
11. ^ Cappiello, Dina (14 April 2009). "Bedbugs on the Rebound, Feds Take Note" (<http://dsc.discovery.com/news/2009/04/14/bedbug-infestation.html>) . *Discovery News*. <http://dsc.discovery.com/news/2009/04/14/bedbug-infestation.html>.

External links

- Pyrethrins and pyrethroids on the EXTTOXNET (<http://www.andover.edu/news/documents/B-ChemicalFactSheet.pdf>)
- Multiple Chemical Sensitivity Awareness, J. Edward Hill, MD, President & Executive Committee Member, AMA (<http://www.mcs-america.org/ama.pdf>)
- Environmental Health Perspectives Journal (<http://www.ehponline.org/realfiles/members/1999/107p173-177go/go-full.html>) Estrogenic Potential of Certain Pyrethroid Compounds...

Retrieved from "<http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrethroid>"

Categories: Pyrethroids | Household chemicals

-
- This page was last modified on 16 October 2010 at 18:44.
 - Text is available under the Creative Commons Attribution-ShareAlike License; additional terms may apply. See Terms of Use for details.
- Wikipedia® is a registered trademark of the Wikimedia Foundation, Inc., a non-profit organization.

03

PubMed

U.S. National Library of Medicine
National Institutes of Health

Display Settings: Abstract



J Nat Prod. 2001 Mar;64(3):376-8.

Two new lactones with mosquito larvicidal activity from three *Hortonia* species.

Ratnayake R, Karunaratne V, Ratnayake Bandara BM, Kumar V, MacLeod JK, Simmonds P.

Department of Chemistry, University of Peradeniya, Peradeniya, Sri Lanka

Abstract

The structures of the butenolides 1 and 2, isolated from the endemic plants *Hortonia floribunda*, *H. angustifolia*, and *H. ovalifolia*, collected in Sri Lanka, have been elucidated by spectroscopic analysis. These compounds exhibited potent mosquito larvicidal activity against the second instar larvae of *Aedes aegypti*.

PMID: 11277762 [PubMed - indexed for MEDLINE]

Publication Types, MeSH Terms, Substances

LinkOut - more resources



Article

Phenylpyrazoles, a new class of pesticide: Effects on neuromuscular transmission and acetylcholine responses†

Sjaak F. L. Klis, Nic J. Nijman, Henk P. M. Vijverberg, Joep van den Bercken

Issue

Pesticide Science
Volume 33, Issue 2, pages
213–222, 1991

Article first published online: 1 MAY 2006

DOI: 10.1002/ps.2780330210

Copyright © 1991 John Wiley & Sons, Ltd



Additional Information (Show All)

[How to Cite](#) | [Author Information](#) | [Publication History](#) | [Funding Information](#)

Abstract

[References](#) | [Cited By](#)[Get PDF \(480K\)](#)**Abstract**

Phenylpyrazoles constitute a newly developed class of chemicals with insecticidal and herbicidal properties. In acute toxicity experiments in rats, near-lethal doses of phenylpyrazoles produce neurotoxic symptoms with an unknown mode of action. We have investigated the effects of two phenylpyrazoles, SLA4722 and SLA4685, in the frog neuromuscular junction and in the clonal muscle cell line BC3H-1. In the frog neuromuscular junction SLA4722 at concentrations $\geq 10^{-5}$ M caused a pronounced increase in the frequency of miniature endplate potentials (MEPPs). SLA4685 caused a similar increase but was less potent. In the clonal muscle cell line BC3H-1, SLA4685 produced a concentration-dependent block of the acetylcholine (ACh) response ($IC_{50} = 2.4(\pm 0.3) \times 10^{-5}$ M). At 10^{-6} M a slight potentiating effect of SLA4685 on the ACh response was observed. SLA4722 was less potent in this preparation. The increased transmitter release might, at least partly, be responsible for the excitatory effects of the phenylpyrazoles in intact animals.

[Get PDF \(480K\)](#)

More content like this

Find more content: [like this article](#)Find more content written by: [Sjaak F. L. Klis](#) | [Nic J. Nijman](#) | [Henk P. M. Vijverberg](#) | [Joep van den Bercken](#) | [All Authors](#)

PROCESO 88-IP-2005

Interpretación prejudicial de los artículos 1 y 4 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena con fundamento en la consulta formulada por el Consejo de Estado de la República de Colombia, Sala de lo Contencioso Administrativo, Sección Primera. Expediente Interno N° 2001-00039 (6787). Actor: ELI LILLY AND COMPANY. Patente: "FORMULACIONES FARMACEUTICAS ADMINISTRABLES DE FORMA ORAL".

EL TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA, en Quito, a los veintisiete días del mes de julio del año dos mil cinco, procede a resolver la solicitud de Interpretación Prejudicial formulada por el Consejo de Estado de la República de Colombia, Sala de los Contencioso Administrativo, Sección Primera.

VISTOS:

Que de la solicitud de interpretación prejudicial y de sus anexos se desprende que los elementos exigidos por el artículo 33 del Tratado de Creación del Tribunal y 125 de su Estatuto fueron cumplidos, por lo que su admisión a trámite fue considerada procedente en el auto emitido el 22 de junio de 2005.

I. ANTECEDENTES.

El Tribunal, con fundamento en la documentación allegada estima procedente destacar como antecedentes del proceso interno que dio lugar a la presente solicitud, lo siguiente:

A. Las partes:

Demandante: ELI LILLY AND COMPANY.

Demandada: NACION COLOMBIANA - SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO.

B. Hechos Relevantes.**1. Los hechos.**

Entre los hechos principales relatados en la demanda, se encuentran los siguientes:

- a. El 27 de julio de 1994, la sociedad ELI LILLY AND COMPANY presentó ante la División de Nuevas Creaciones de la Superintendencia de Industria y Comercio solicitud de Patente de Invención para "FORMULACIONES FARMACÉUTICAS ADMINISTRABLES DE FORMA ORAL".
- b. El Superintendente de Industria y Comercio, mediante Resolución 04752 del 29 de febrero de 2000, negó el privilegio de patente de invención solicitado.
- c. Mediante la Resolución 18634 del 31 de julio de 2000, se resolvió el recurso de reposición presentado por la sociedad ELI LILLY AND COMPANY, confirmando la Resolución 04752 del 29 de febrero de 2000.

C. La demanda.

La Sociedad ELI LILLY AND COMPANY, en ejercicio de la acción de nulidad y restablecimiento del derecho, presentó demanda en relación con los actos administrativos mencionados

488

anteriormente. Los argumentos en que se fundamentó son los siguientes:

Se violó el artículo 1 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, por cuanto la demandada negó el privilegio de patente para el objeto de la solicitud 94-032.770, aún cuando se cumplió con el requisito de novedad, altura inventiva y aplicación industrial.

Igualmente se desconoció el artículo 4 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, ya que no se reconoció el nivel inventivo de una creación que no resultaba obvia ni derivada de manera evidente del estado de la técnica para una persona versada en la materia.

Los conceptos técnicos que se tuvieron en cuenta para la expedición de los actos administrativos acusados no reflejan un correcto análisis del nivel inventivo y, además, no se tomó en consideración la posición de la persona versada en la materia en el momento de la creación de la invención, sino que se hicieron análisis posteriores a la misma; de esta manera se restó mérito a los efectos sorprendentes obtenidos con el invento, que superan los problemas técnicos observados en las formulaciones conocidas en el estado de la técnica.

Las formulaciones anteriores tenían un problema técnico que debía ser superado; consistía en que el principio activo de las mismas presentaba una biodisponibilidad limitada. Dicho problema fue superado por la solicitud denegada, por cuanto suministró *"una formulación sólida administrable que consiste de clorhidrato de raloxifeno en combinación con un tensoactivo, polivinilpirrolidona y un diluyente soluble en agua, en la cual: el tensoactivo es un éster de ácido graso de sorbitán o un éster de ácido graso de polioxietileno de sorbitán; y el diluyente soluble en agua es un poliol o azúcar"*.

En el objeto de la solicitud denegada queda claro que ni el clorhidrato de raloxifeno, ni el tensoactivo, ni el diluyente soluble en agua, ni el ligante hidrófilo son novedosos e inventivos por sí solos, sino que es la combinación de dichos elementos lo que le proporciona una formulación novedosa e inventiva. No obstante lo anterior, los examinadores hacen un análisis con criterios generales, de donde concluyen que como los excipientes de la lista de la anterioridad son solamente algunos de los que se usan comúnmente y no importa cuál de ellos se elija, la composición formulada no tendría nivel inventivo.

La novedad y el nivel inventivo del objeto de la solicitud denegada ha sido reconocida por varias oficinas de patentes alrededor del mundo, tales como la Oficina de Patentes de los Estados Unidos de América y la Oficina de Patentes Europea.

D. La contestación a la demanda.

La Superintendencia de Industria y Comercio contestó de la demanda con los siguientes argumentos:

La característica principal de la tableta reivindicada es el raloxifeno, el cual carece de novedad como se demuestra en la patente US 44418068 en la cual se establece que este principio activo ya se había formulado en una tableta con los mismos aditivos.

Si se compara la composición reivindicada con las contenidas en los documentos encontrados como anterioridades, se concluye que si bien no son idénticas, en lo único que se diferencian es que la reivindicada contiene un éster ácido graso de sorbitán o un éster ácido graso de polioxietilensorbitán (pe), polisorbato 80 como tensoactivo.

Para una persona normalmente conocedora de la materia, sería obvio el cambiar los agentes

tensoactivos de las anterioridades para obtener finalmente la composición reivindicada. En este sentido, las composiciones encontradas no tienen carácter inventivo porque la formulación no va más allá del progreso normal de la tecnología y no implica el ejercicio de una habilidad más allá de la esperada por personas conocedoras de la materia.

II. COMPETENCIA DEL TRIBUNAL:

El Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina es competente para interpretar por la vía prejudicial las normas que conforman el Ordenamiento Jurídico de la Comunidad Andina, con el fin de asegurar su aplicación uniforme en el territorio de los Países Miembros.

III. NORMAS DEL ORDENAMIENTO JURIDICO COMUNITARIO A SER INTERPRETADAS:

Es procedente realizar la interpretación de los artículos solicitados por el consultante, estos son: 1 y 4 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, vigente para la fecha de presentación de la solicitud de patente.

A continuación se inserta el texto de las normas a ser interpretadas:

DESICION 344

Artículo 1

"Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones sean de productos o de procedimientos en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

(...)

Artículo 4

"Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica."

IV. Consideraciones.

Procede el Tribunal a realizar la interpretación prejudicial solicitada, para lo cual analizará aspectos relacionados con: los requisitos de patentabilidad (La novedad, el nivel inventivo y la susceptibilidad de aplicación industrial), y con el examen del nivel inventivo en la combinación de elementos conocidos.

A. DE LOS REQUISITOS DE LA PATENTABILIDAD:

Los requisitos que deben ser cumplidos para la obtención de una patente de invención se encuentran fijados por el artículo 1 de la Decisión 344, y desarrollados por los artículos 2 al 5 de dicho cuerpo legislativo.

Según lo dispuesto por el artículo 1 de esa Decisión, son tres los requisitos para que un invento sea considerado patentable: ser novedoso, tener nivel inventivo y ser susceptible de

48

aplicación industrial.

1. De la novedad de la invención:

El artículo 2 de la Decisión 344 dice: *"Una invención es nueva cuando no se encuentra comprendida en el estado de la técnica"*; en el ordenamiento andino, la novedad que se predica de los inventos debe ser absoluta o universal, esto es, que comprende el estado de la técnica a nivel mundial.

A la pregunta qué se entiende por invención, el Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina ha sostenido lo siguiente:

"el concepto de invención, a efectos de ser objeto de una concesión de patentes, comprende todos aquellos nuevos productos o procedimientos que, como consecuencia de la actividad creativa del hombre, impliquen un avance tecnológico -y por tanto no se deriven de manera evidente del 'estado de la técnica'- y, además, sean susceptibles de ser producidos o utilizados en cualquier tipo de industria"^[1]; lo mismo que se simplifica en la conceptualización recogida por el artículo 1 de la Decisión 344, la que la define como aquellos productos o procedimientos en todos los campos de la tecnología, que posean novedad, nivel inventivo, y sean susceptibles de aplicación industrial.^[2]

Ahora, para que una invención sea novedosa se requiere que no esté comprendida en el estado de la técnica; es decir, que antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o de la prioridad reconocida, tanto la innovación como los conocimientos técnicos que de ella se desprenden no hayan sido accesibles al público, entendiendo que la difusión de la información que se menciona debe ser minuciosa, detallada y suficiente para que una persona versada en la materia pueda utilizar esa información para explotar la invención.

En este punto resulta menester precisar que la información debe resultar útil no para el común de la población sino para destinatarios calificados en un preciso campo, el relacionado con la materia objeto de la información.

Sobre el requisito de la novedad ha señalado la doctrina:

"Un invento es novedoso cuando la relación causa efecto entre el medio empleado y el resultado obtenido no era conocido." ^[3]

El Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina, recogiendo los siguientes criterios expuestos por la doctrina, con la finalidad de delimitar el concepto de novedad ha concluido:

"Guillermo Cabanellas indica que las características del concepto de novedad son las siguientes:

a) *"Objetividad. La novedad de la tecnología a ser patentada no se determina en relación con personas determinadas ni con el pretendido inventor, sino en relación con el estado objetivo de la técnica en un momento determinado."*

b) *"Irreversibilidad de la pérdida de novedad." "...una vez que una tecnología pierde su carácter novedoso, por haber pasado a integrar el estado de la técnica, esa pérdida de novedad se hace irreversible."*

c) "Carácter Universal de la Novedad" "... la novedad de la invención se determina en relación con los conocimientos existentes en el país o en el extranjero."

"... no puede pretenderse una patente respecto de una tecnología ya conocida en el extranjero, aunque fuera novedosa en el país."

d) "Carácter público de la novedad." "...la invención patentada pasará a ser conocida a partir de su publicación implícita en su patentamiento, y posteriormente entrará en el dominio público al expirar la patente.^[4]" (Proceso 07-IP-2004. Interpretación prejudicial del 17 de marzo de 2004).

Concretando aún más el concepto de novedad como requisito de las invenciones, este Tribunal ha precisado el concepto de novedad absoluta como requisito esencial para la concesión de una patente, de la siguiente manera:

"El concepto de novedad absoluta respecto de una invención implica que para que un invento sea nuevo y no se encuentre en el estado de la técnica, no puede haber sido conocido ni dentro del territorio en el que se solicita la patente, ni en ningún otro país. Es lo que se conoce como el alcance universal de la novedad, pues no basta que un invento sea nuevo y no esté en el estado de la técnica de un territorio dado, sino que tampoco lo esté en el resto del mundo, salvo el año de prioridad a que se refiere el artículo 12 de la Decisión 344. La novedad absoluta, como criterio para determinar la patentabilidad de una invención, se ha venido abriendo camino en el ámbito internacional. Así en el Reino Unido a partir de 1977 (Patents Act inglesa). En la República Federal Alemana se empezó a exigir la novedad absoluta a partir de la Ley de 16 de diciembre de 1980. En la actualidad, en los Estados Miembros de las Comunidades Europeas se ha impuesto la exigencia de la novedad absoluta como una de las consecuencias de las patentes europeas, según Tratado de Munich de 5 de Octubre de 1963. (Bercovitz, Alberto, "PROTECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA", en Revista del Derecho Industrial N° 35, Depalma 1990, pág. 321)." (Proceso N° 1-AI-1996. Sentencia de 30 de octubre de 1996, publicada en Gaceta Oficial del Acuerdo de Cartagena N° 234 de 21 de abril de 1997).

Una vez delimitado el concepto de novedad, es pertinente destacar que el Tribunal ha definido algunas reglas con el objetivo de determinar la novedad del invento:

- "a) Concretar cual es la regla técnica aplicable a la solicitud de la patente, para lo cual el examinador técnico deberá valerse de las reivindicaciones, que en últimas determinarán este aspecto.
- b) Precisar la fecha con base en la cual deba efectuarse la comparación entre la invención y el Estado de la Técnica, la cual puede consistir en la fecha de la solicitud o la de la prioridad reconocida.
- c) Determinar cuál es el contenido del Estado de la Técnica (anterioridades) en la fecha de prioridad.
- d) Finalmente deberá compararse la invención con la regla técnica.^[5]

2. Del nivel inventivo:

El artículo 4 de la Decisión 344 desarrolla el requisito de nivel inventivo al establecer que la

invención goza de dicho nivel al no derivar de manera evidente del estado de la técnica, ni qué hubiese resultado obvia para una persona entendida o versada en la materia. Este requisito ofrece al examinador la posibilidad de determinar si con los conocimientos técnicos que existían al momento de la invención, se hubiese podido llegar de manera evidente a la misma, o si el resultado hubiese sido obvio para un experto medio en la materia de que se trate, es decir, para una persona del oficio y normalmente versada en la materia técnica correspondiente.

Con respecto a lo anterior, el Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina ha manifestado lo siguiente:

"Con el requisito del nivel inventivo, lo que se pretende es dotar al examinador técnico de un elemento que le permita afirmar o no si a la invención objeto de estudio no se habría podido llegar a partir de los conocimientos técnicos que existían en ese momento dentro del estado de la técnica... En este punto conviene advertir que uno es el examen que realiza el técnico medio respecto de la novedad y otro el que se efectúa con respecto al nivel inventivo; si bien en uno y otro se utiliza como parámetro de referencia el 'estado de la técnica', en el primero, se coteja la invención con las 'anterioridades' existentes dentro de aquella, cada uno (sic) por separado, mientras que en el segundo (nivel inventivo) se exige que el técnico medio que realiza el examen debe partir del conocimiento general que él tiene sobre el estado de la técnica y realizar el cotejo comparativo con su apreciación de conjunto, determinando si con tales conocimientos técnicos existentes ha podido o no producirse tal invención". [6]

Ahora bien, a los efectos del artículo 4 de la Decisión 344 resulta pertinente definir que se entiende por "obvio" y por "evidente" a fin de, consecuencialmente, determinar qué se debe entender por nivel inventivo.

Lo obvio es "aquello que salta a la vista de manera clara y directa; lo que se encuentra o pone delante de los ojos o que no tiene dificultad". Mientras que lo evidente "es algo tan cierto y claro que nadie puede dudar racionalmente de ello; se presenta de manera tan perceptible y manifiesta que muestra certeza y claridad"^[7]. Como se podrá ver, la diferencia radica en lo "tan", de forma que algo que resulte obvio no es necesariamente evidente; empero lo que es evidente, es también obvio.

En este orden de ideas, se puede concluir que una invención goza de nivel inventivo cuando a los ojos de un experto medio en el asunto de que se trate, se necesita algo más que la simple aplicación de los conocimientos técnicos en la materia para llegar a ella, es decir, que de conformidad con el estado de la técnica el invento no sea consecuencia clara y directa de dicho estado.

3. De la susceptibilidad de aplicación industrial:

Igualmente, para que un invento pueda ser protegido a través de una patente debe ser susceptible de aplicación industrial, es decir, que pueda ser producido o utilizado en cualquier actividad productiva o de servicios, como lo manifiesta el artículo 5 de la norma comunitaria que se interpreta.

Este requisito de la invención encuentra su justificación en el hecho de que la concesión de una patente estimula el desarrollo y crecimiento industrial, procurando beneficios económicos a quienes la exploten, por esto sólo son susceptibles de patentabilidad las

invenciones que puedan ser llevadas a la práctica.

B. COMBINACION O MEZCLA DE ELEMENTOS CONOCIDOS.

En relación con los requisitos atinentes al nivel inventivo y a la novedad de la invención se presentan algunos casos dudosos que merecen un análisis especial, ya que al aplicar las reglas arriba citadas no es tan fácil determinar su novedad y su altura inventiva.

Uno de esos casos es el que se presenta en relación con la combinación o mezcla de medios o elementos conocidos, que impone que, en primer lugar, el examinador establezca si lo que se trata de patentar es una combinación o una simple agregación de elementos. Al efecto, vale la pena citar que: *"Se podría diferenciar la combinación de elementos de la simple agregación. La primera es la sinergia de los elementos de forma tal que se genera un nuevo con propiedades distintas, de tal manera que el nuevo elemento sólo es resultado de dicha combinación sin que puedan determinarse los elementos por separado; la segunda se da cuando los elementos se mantienen intactos en cuanto a su efecto fundamental y, por lo tanto, son claramente distinguibles unos de otros, es decir, no hay una sinergia o combinación intrínseca de los elementos".*^[8]

Pero dicha distinción no puede llevar a priori una conclusión ya que no se puede predicar instantáneamente falta de nivel inventivo de uno o de otro, ya que en ambos cabe analizar siempre el caso concreto; es el primero el que ofrece una mayor importancia en cuanto al presente asunto y el que podría presentar mayor discusión en cuanto al nivel inventivo.

Daniel R. Zucherino, en su libro "PATENTES DE INVENCION", trata el tema y reconoce la complejidad en determinar un nuevo resultado:

"Se reconoce que hay invento cuando se utilizan medios ya conocidos, pero combinados por primera vez en forma tal, que de su combinación deriva un resultado distinto del dado por cada uno de los medios, o por otras combinaciones conocidas.

Claro está que en la práctica, resulta a veces difícil determinar si existe un "nuevo resultado", porque éste puede consistir incluso en un resultado mejor que el conocido (por ejemplo, la calidad sonora de un disco compacto con un disco de vinilo). Si el aporte implica un adelanto y se ha hecho alguna contribución novedosa y útil, se considera que hay invento."^[9]

En consideración al tema tratado, no le es dable a las oficinas de patentes de los Países Miembros hacer un análisis apriorístico en contra del invento. Lo que debe hacer la oficina de patentes respectiva, al realizar un análisis del nivel inventivo de agregaciones o de combinaciones o mezclas de elementos, es establecer si con el estado de la técnica actual, dicho producto, así sea por combinación de elementos conocidos, no es obvio ni evidente para un técnico medio en la materia. Es decir, no es acorde con el espíritu de la normativa sobre patentes, que de un simple análisis consistente en que si el producto se genera de elementos conocidos, se concluya per se que no tiene nivel inventivo.

Una combinación de elementos conocidos, dependiendo del caso particular debe ser novedosa, con actividad inventiva y susceptible de aplicación industrial, es decir, debe cumplir los tres requisitos que establece la norma comunitaria, sin que quepa necesariamente hacer dicho análisis en relación con cada componente cuando se trata de patentar este tipo de mezclas o combinaciones.

El Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina sobre el tema, ha sostenido lo siguiente:

"La novedad no es un requisito que deban cumplir todos y cada uno de los componentes que conforman la invención, pudiendo incluso ser conocidos individualmente la totalidad de tales elementos, si combinados entre ellos dan lugar a un objeto o a un procedimiento desconocido anteriormente. En efecto, ninguna invención aparece de la nada; por el contrario, toda innovación requiere aplicar conocimientos y objetos previamente creados o descubiertos por la humanidad, los cuales constituirán la «materia prima» para desarrollar un nuevo producto o procedimiento.

En este sentido, el invento constituye una derivación del estado de la técnica, pero, para calificar su carácter de patentable, es preciso determinar si dicha derivación no resulta evidente para una persona normalmente versada en la materia técnica. Surge, por consiguiente, un requisito adicional al de la novedad: el nivel inventivo, del cual se desprende que la invención, además de no ser obvia para un experto medio, debe ser siempre el resultado de una actividad creativa del hombre, sin que ello signifique que para alcanzar la regla técnica propuesta, no se puedan utilizar procedimientos o métodos comunes o ya conocidos en el área técnica correspondiente. Específicamente en el área de los inventos químicos y biotecnológicos sucede con frecuencia que aplicando procedimientos conocidos pueden obtenerse resultados inesperados para una persona normalmente versada en la materia. Por ello, el juicio del nivel inventivo no puede ser elaborado con criterios generales, sino que dependerá de las especiales circunstancias de cada caso." (Proceso 21-IP-2000. Interpretación Prejudicial de 27 de octubre de 2000).

Es conveniente señalar que la normativa andina sobre patentes no estipula nada sobre el tema, como si lo hacen otras legislaciones como la Ley de patentes argentina, artículo 6, inciso f), pero de ello no surge que con base en las normas que regulan la materia, las oficinas de patentes puedan hacer un examen apriorístico de la altura inventiva en casos como el de combinación de elementos conocidos para denegar la patente de invención.

Aún bajo consagraciones legales sobre el tema, lejos de sus problemas sintácticos y de técnica legislativa, es importante tener presente que respecto de los casos dudosos se previene al operador jurídico del supuesto de hecho, es decir, de hacer un análisis simple y apriorístico de la situación presentada y dudosa.

En virtud de lo anteriormente expuesto,

EL TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA,

CONCLUYE:

PRIMERO: La novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial constituyen requisitos absolutamente necesarios, insoslayables y de obligatoria observancia para el otorgamiento de una patente de invención, sea de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología.

SEGUNDO: La invención, además de no ser obvia para un experto medio, debe ser siempre el resultado de una actividad creativa del hombre, descartando, en efecto, como invención la acción propia de la naturaleza.

TERCERO: Dentro del Ordenamiento Jurídico Andino no hay norma especial para resolver sobre el nivel inventivo de mezclas y / o combinaciones de elementos conocidos. Sin embargo, lo anterior no implica que el examen de patentabilidad en los casos de combinación de elementos conocidos para generar uno nuevo pueda hacerse a la ligera; por el contrario, se debe partir de que sí pueden llegar a constituir una invención patentable las combinaciones si son novedosas, tienen altura inventiva y aplicación industrial.

De conformidad con el artículo 35 del Tratado de Creación del Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina, el Juez Nacional consultante, al emitir el fallo en el proceso interno N° 2001-00039 (6787), deberá adoptar la presente interpretación. Así mismo deberá dar cumplimiento a las prescripciones contenidas en el párrafo tercero del artículo 128 del Estatuto vigente.

Notifíquese al Juez consultante mediante copia certificada y remítase copia a la Secretaría General de la Comunidad Andina, para su publicación en la Gaceta Oficial del Acuerdo de Cartagena.

Walter Kaune Arteaga
PRESIDENTE (e)

Rubén Herdoíza Mera
MAGISTRADO

Ricardo Vigil Toledo
MAGISTRADO

Olga Inés Navarrete Barrero
MAGISTRADA

Mónica Rosell Medina
SECRETARIA

TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA.- La sentencia que antecede es fiel copia del original que reposa en el expediente de esta Secretaría. CERTIFICO.-

Mónica Rosell
SECRETARIA

[1] **TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA.** Sentencia de 21 de octubre de 2000. **Proceso N° 21-IP-2000.** Caso: "DERIVADOS DE BILIS HUMANA". Publicada en Gaceta Oficial del Acuerdo de Cartagena N° 631, de 10 de enero de 2001

[2] **TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA.** Sentencia de 14 de abril de 2005. **Proceso N° 07-IP-2005.** Patente de invención; "PROTECTOR DERMATOLOGICO. GEL PARA QUEMADURAS." Publicada en Gaceta Oficial del Acuerdo de Cartagena N° 1203 de 31 de mayo de 2005.

[3] ZUCCHERINO, Daniel R. "MARCAS Y PATENTES EN EL GATT. REGIMEN LEGAL". Editado por Abeledo Perrot. 1997. Pág. 150.

[4] CABANELLAS, Guillermo. "DERECHO DE LAS PATENTES DE INVENCION". Tomo 1.

54

Editorial Heliasta. Buenos Aires 2001. Págs. 702 a 704.

[5] **TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA.** Sentencia de 20 de mayo de 1998. **Proceso 12-IP-1998.** Patente: "COMPOSICIONES DETERGENTES COMPACTAS CON ALTA ACTIVIDAD CELULOSA". Publicada en Gaceta Oficial del Acuerdo de Cartagena Nº 428 de 16 de abril de 1999.

[6] **TRIBUNAL DE JUSTICIA DE LA COMUNIDAD ANDINA. Proceso N° 12-IP-98.** Doc. Cit.

[7] **DICCIONARIO DE LA LENGUA ESPAÑOLA.** Vigésima Primera Edición. Madrid - España. 1992. "DEFINICIONES DE EVIDENTE, EVIDENCIA Y OBVIO". Págs. 655 y 1036.

[8] Esta distinción la podemos encontrar en los cursos sobre patentes dictados por la Dra. ZAMUDIO, Teodora, profesora de la Universidad de Buenos Aires. Publicado en la página www.dpi.bioetica.org/patfondo.htm.

[9] ZUCCHERINO, Daniel R. "PATENTES DE INVENCION", Gráfica laf s.r.l, Buenos Aires, 1998, Pág. 72.

Pyrethroid

From Wikipedia, the free encyclopedia

A **pyrethroid** is a synthetic chemical compound similar to the natural chemical pyrethrins produced by the flowers of pyrethrums (*Chrysanthemum cinerariaefolium* and *C. coccineum*).

Pyrethroids now constitute a major proportion of the synthetic insecticide market and are common in commercial products such as household insecticides. In the concentrations used in such products, they may also have insect repellent properties and are

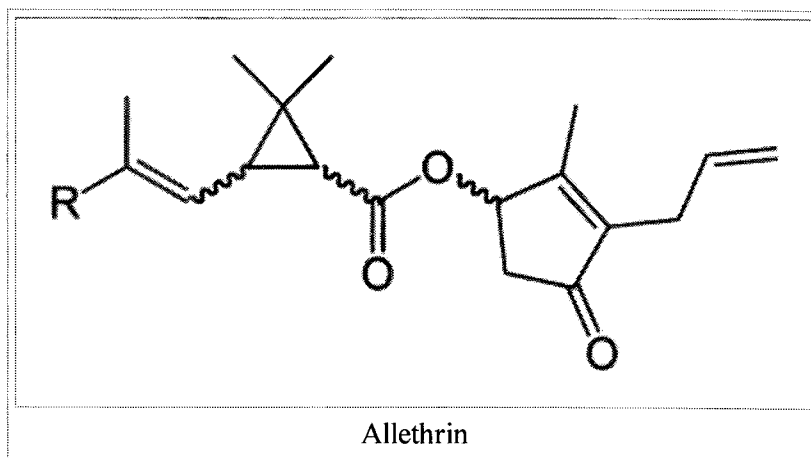
generally harmless to human beings in low doses but can harm sensitive individuals.^[1] They are usually broken apart by sunlight and the atmosphere in one or two days, and do not significantly affect groundwater quality.^[2]

Pyrethroids are toxic to fish and other aquatic organisms. At extremely small levels, such as 2 parts per trillion,^[3] pyrethroids are lethal to mayflies, gadflies, and invertebrates that constitute the base of many aquatic and terrestrial food webs.^[4]

Pyrethroids have been found at acutely toxic levels in sediments and waterways in California; the chemical is able to pass through secondary treatment systems at municipal wastewater treatment facilities causing the chemical to be commonly found in the final effluent, usually at levels lethal to invertebrates.^[5]

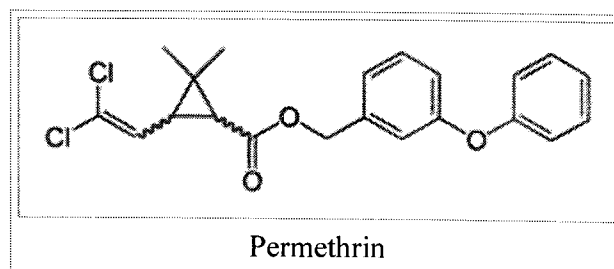
Pyrethroids are axonic poisons and cause paralysis of an organism. The chemical causes paralysis by keeping the sodium channels open in the neuronal membranes of an organism. The sodium channel consists of a membrane protein with a hydrophilic interior; this interior is effectively a tiny hole which is shaped exactly right to strip away the partially charged water molecules from a sodium ion and create a thermodynamically favorable way for sodium ions to pass through the membrane, enter the axon, and propagate an action potential. When the toxin keeps the channels in their open state, the nerves cannot de-excite, so the organism is paralyzed.

Pyrethroids are usually combined with piperonyl butoxide, a known inhibitor of key microsomal oxidase enzymes. This prevents these enzymes from clearing the pyrethroid from the body of the insect, and assures the pyrethroid will be lethal and not merely a paralyzing agent. Combined, pyrethroids are toxic to most beneficial insects such as bees and dragonflies.



Contents

- 1 Development
- 2 Chemistry
- 3 Commercial pyrethroid insecticides and



repellants

- 4 Possible link to autism
- 5 Pollution of streams and rivers
- 6 Safety and effectiveness
- 7 Bed bugs impervious to pyrethroids
- 8 References
- 9 External links

Development

Pyrethroids were introduced thirty years ago by a team of Rothamsted Research scientists led by M. Elliott, and represented a major advancement in activity and relatively-low mammalian toxicity. Their development was especially timely with the identification of problems with DDT use. Their work consisted firstly of identifying the most active components of pyrethrum, extracted from East African chrysanthemum flowers and long known to have insecticidal properties. Pyrethrum rapidly **knocks down** flying insects, but has a low mammalian toxicity and negligible persistence - which is good for the environment but gives poor efficacy when applied in the field. Pyrethroids are essentially chemically stabilized forms of natural pyrethrum and belong to IRAC MoA group 3 (they interfere with sodium transport in insect nerve cells).

The **1st generation pyrethroids**, developed in the 1960s, include bioallethrin, tetramethrin, resmethrin and bioresmethrin. They are more active than the natural pyrethrum, but are unstable in sunlight. Activity of pyrethrum and 1st generation pyrethroids is often enhanced by addition of the synergist piperonyl butoxide (which is not itself biologically active). With the 91/414/EEC review, many 1st generation compounds have not been included on Annex 1, probably because the market is simply not big enough to warrant the costs of re-registration (rather than any special concerns about safety).

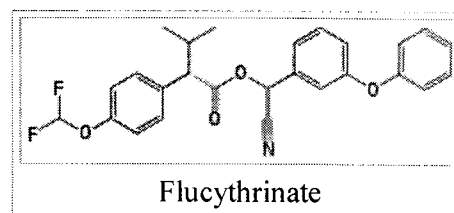
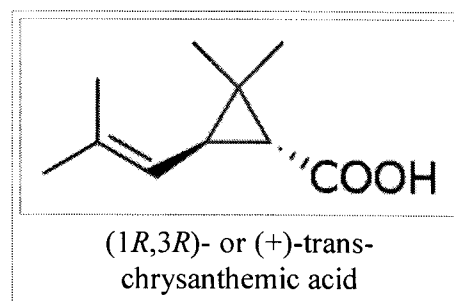
By 1974, the Rothamsted team had discovered a **2nd generation** of more persistent compounds notably: permethrin, cypermethrin and deltamethrin. They are substantially more resistant to degradation by light and air, thus making them suitable for use in agriculture, but they have significantly higher mammalian toxicities. Over the subsequent decades these were followed with other proprietary compounds such as fenvalerate, lambda-cyhalothrin and beta-cyfluthrin, but most patents have now expired, making them cheap and therefore popular (although permethrin and fenvalerate have not been re-registered under the 91/414/EEC process). One of the less desirable characteristics, especially of 2nd generation pyrethroids is that they can be irritant to the skin and eyes, so special formulations such as capsule suspensions (CS) have been developed.

Chemistry

The earliest pyrethroids are esters of chrysanthemic acid and its derivatives, but some of the newer compounds like flucythrinate are only superficially similar to this moiety.

Commercial pyrethroid insecticides and repellants

- Allethrin, the first pyrethroid synthesized (active ingredient of Raid)
- Bifenthrin, active ingredient of *Talstar*, *Capture*, *Ortho Home Defense Max*, and *Bifenthrine*
- beta-Cyfluthrin, an especially effective isomer of cyfluthrin which is an active ingredient in Baygon
- Cypermethrin, including the resolved isomer alpha-cypermethrin
- Cyphenothrin, active ingredient of K2000 Insect spray sold in Israel and the Palestinian territories
- Deltamethrin
- Esfenvalerate
- Etofenprox
- Fenpropathrin
- Fenvalerate
- Flucythrinate
- Imiprothrin, active ingredient of *Raid Ant & Roach Killer*, synthesized to be an extremely fast-acting toxin by Sumitomo Chemical Co. in Canada.^[6]
- lambda-Cyhalothrin
- Metofluthrin
- Permethrin
- Prallethrin^[7]
- Resmethrin, active ingredient of *Scourge*
- Silafluofen
- Sumithrin, active ingredient of Anvil
- tau-Fluvalinate
- Tefluthrin
- Tetramethrin
- Tralomethrin
- Transfluthrin, active ingredient in Baygon



Possible link to autism

An unpublished study, currently only available in abstract form,^{[8][9]} led by lead author Irva Hertz-Picciotto, professor in the Department of Public Health Sciences at University of California, Davis, suggested a correlation between pyrethrins and autism. In the study of 500 children (with or without autism), the 138 children with autism and their mothers were twice as likely to "report using pet shampoos and other household products containing pyrethrins than other mothers". However, no causal link was established and further studies were called for.^[10]

Pollution of streams and rivers

A study by Donald P. Weston and Michael J. Lydy have shown pyrethroids in Californian waterways at levels 10 times the lethal dose for aquatic invertebrates such as *Hyalella azteca*. Their study found that residential water run-off had much more pyrethroid contamination than agricultural run-off. The study also found that pyrethroids are not removed during secondary waste treatment at municipal water treatment plants, often finding pyrethroids in the final effluent.^[5]

Safety and effectiveness

The perception of a safe and effective range of products has caused the demand for pyrethroid products to increase rapidly.

Pyrethroids have become extremely popular for insecticide. The exoskeletons of insects are somewhat porous so pyrethroids are absorbed through contact with a treated surface or with liquid. Most invertebrates succumb due to lack of sufficient enzymes required to break down pyrethroids which rapidly accumulate to toxic levels. Pyrethroids are considered safe because most vertebrates have sufficient enzymes required for rapid breakdown. Toxicity for vertebrates, including humans, occur at extremely high concentrations, but repeated exposure may increase health risks at lower concentration. Anaphylaxis has been reported after pyrethrum exposure, but allergic reaction to pyrethroids has not been documented. Increased sensitivity occurs following repeated exposure to cyanide, which is found in pyrethroids like beta-cyfluthrin (Multiple Chemical Sensitivity Awareness, J. Edward Hill, MD, President & Executive Committee Member, AMA).

The MSDS for pyrethroid products is made available as part of the federal right to know for toxic substances listed with the United States Environmental Protection Agency. License is required for purchase and application of restricted use pesticide in accordance with a product label that indicates restrictions, which is not applicable to retail products used by most consumers. The Clean Air Act (EPA, 42 U.S.C. 7401–7671) establishes mandatory reporting for the discharge of hazardous substances into the environment. Medical conditions like hypersensitivity can increase risk of experiencing angioedema, paresthesia, bronchitis, sinusitis, conjunctivitis, or other symptoms as described on the product MSDS during or after accidental exposure. A poison control center and licensed health care professional should be contacted to discuss the product if symptoms occur following exposure.

Bed bugs impervious to pyrethroids

Bedbugs have been a problem for humans since biblical times. Up until the 1950s, they were almost completely wiped out due to the use of DDT. After DDT was banned (<http://www.epa.gov/history/topics/ddt/01.htm>) , pyrethroids became more commonly used against bed bugs; as a result, as of 2010 a super strain of bedbugs has evolved nerve cell mutations impervious to pyrethroids. This has caused a bed bug pandemic due to ineffective treatment methods.^[11]

References

- [^] Pyrethroids fact sheet (<http://www.idph.state.il.us/envhealth/factsheets/pyrethroid.htm>) from the Illinois Department of Public Health.

2. ^ "Permethrin, Resmethrin, Sumithrin: Synthetic Pyrethroids For Mosquito Control" (<http://www.epa.gov/pesticides/health/mosquitoes/pyrethroids4mosquitoes.htm>) . United States Environmental Protection Agency. April 17, 2002. <http://www.epa.gov/pesticides/health/mosquitoes/pyrethroids4mosquitoes.htm>. Retrieved 2008-04-04.
3. ^ Bhanoo, Sindya (2/4/2010). "Household Pesticide Is Finding Its Way Into California Rivers, Study Suggests" (<http://greeninc.blogs.nytimes.com/2010/02/03/household-pesticide-is-finding-its-way-into-california-rivers-study-suggests/>) . *Green Inc. Energy, Environment, and the Bottom Line*. New York Times. <http://greeninc.blogs.nytimes.com/2010/02/03/household-pesticide-is-finding-its-way-into-california-rivers-study-suggests/>. Retrieved 5 February 2010.
4. ^ Zaveri, Mihir (Thursday, February 4, 2010). "Study Links Pesticides to River Contamination" (http://www.dailycal.org/article/108103/study_links_pesticides_to_river_contamination) . *The Daily Californian* (The Daily Californian). http://www.dailycal.org/article/108103/study_links_pesticides_to_river_contamination. Retrieved 5 February 2010.
5. ^ ^a ^b Weston, Donald P.; Michael J. Lydy (February 2, 2010). "Urban and Agricultural Sources of Pyrethroid Insecticides to the Sacramento-San Joaquin Delta of California" (<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9035573>) . *Environmental Science and Technology* (Department of Integrative Biology, University of California, Berkeley: American Chemical Society) **44** (5): 1833–40. doi:10.1021/es9035573 (<http://dx.doi.org/10.1021/es9035573>) . PMID 20121184 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20121184>) . <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9035573>. Retrieved February 4, 2010.
6. ^ http://pr-rp.pmra-arla.gc.ca/PR_SOL/pr_web.ve1?p_ukid=6111
7. ^ prallethrin data sheet (<http://www.alanwood.net/pesticides/prallethrin.html>)
8. ^ Irva Hertz-Picciotto (2008). "Household Pesticide Use in Relation to Autism" (<http://imfar.confex.com/imfar/2008/techprogram/P2899.HTM>) . *7th Annual International Meeting for Autism Research*. <http://imfar.confex.com/imfar/2008/techprogram/P2899.HTM>.
9. ^ "Introduction to Environmental influence on Psychiatric Disorders in Children and Adolescents (ISEE 20th Annual Conference, Pasadena, California, October 12–16, 2008)" (http://journals.lww.com/epidem/Fulltext/2008/11001/Introduction_to_Environmental_influence_on.106.aspx) . *Epidemiology* **19** (6): S40. 2008. doi:10.1097/01.ede.0000339642.93838.f3 (<http://dx.doi.org/10.1097/01.ede.0000339642.93838.f3>) . http://journals.lww.com/epidem/Fulltext/2008/11001/Introduction_to_Environmental_influence_on.106.aspx.
10. ^ <http://abcnews.go.com/Health/OnCall/story?id=4857380&page=1>
11. ^ Cappiello, Dina (14 April 2009). "Bedbugs on the Rebound, Feds Take Note" (<http://dsc.discovery.com/news/2009/04/14/bedbug-infestation.html>) . *Discovery News*. <http://dsc.discovery.com/news/2009/04/14/bedbug-infestation.html>.

External links

- Pyrethrins and pyrethroids on the EXTOXNET (<http://www.andover.edu/news/documents/B-ChemicalFactSheet.pdf>)
- Multiple Chemical Sensitivity Awareness, J. Edward Hill, MD, President & Executive Committee Member, AMA (<http://www.mcs-america.org/ama.pdf>)
- Environmental Health Perspectives Journal (<http://www.ehponline.org/realfiles/members/1999/107p173-177go/go-full.html>) Estrogenic Potential of Certain Pyrethroid Compounds...

Retrieved from "<http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrethroid>"

Categories: Pyrethroids | Household chemicals

-
- This page was last modified on 16 October 2010 at 18:44.
 - Text is available under the Creative Commons Attribution-ShareAlike License; additional terms may apply. See Terms of Use for details.
- Wikipedia® is a registered trademark of the Wikimedia Foundation, Inc., a non-profit organization.



US006486343B1

60

(12) **United States Patent**
Lieb et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,486,343 B1**
(45) **Date of Patent:** **Nov. 26, 2002**

(54) **SUBSTITUTED PHENYL KETO ENOLS AS
PESTICIDES AND HERBICIDES**

(75) Inventors: **Volker Lieb**, Leverkusen (DE);
Hermann Hagemann, Leverkusen
(DE); **Arno Widdig**, Odenthal (DE);
Michael Ruther, Monheim (DE);
Reiner Fischer, Monheim (DE);
Thomas Bretschneider, Lohmar (DE);
Christoph Erdelen, Leichlingen (DE);
Ulrike Wachendorf-Neumann,
Neuwied (DE); **Alan Graff**, Köln (DE);
Udo Schneider, Leverkusen (DE)

(73) Assignee: **Bayer Aktiengesellschaft**, Leverkusen
(DE)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **10/074,351**

(22) Filed: **Feb. 12, 2002**

Related U.S. Application Data

(62) Division of application No. 09/871,611, filed on Jun. 1,
2001, now Pat. No. 6,388,123, which is a division of
application No. 09/550,105, filed on Apr. 14, 2000, now Pat.
No. 6,271,180, which is a division of application No.
09/155,637, filed as application No. PCT/EP97/01426 on
Mar. 21, 1997, now Pat. No. 6,140,358.

(30) **Foreign Application Priority Data**

Apr. 2, 1996 (DE) 196 13 171
Nov. 29, 1996 (DE) 196 49 665

(51) Int. Cl.⁷ **C07C 229/00**; **C07C 255/00**;
C07D 315/00

(52) U.S. Cl. **560/39**; **562/444**; **558/392**;
549/424

(58) Field of Search 549/424; 558/392;
560/39; 562/444

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,925,868 A 5/1990 Terao et al. 514/425

(List continued on next page.)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

CA	2187015	10/1995
DE	19602524	1/1997
DE	19603332	1/1997
EP	442077	11/1995
WO	95/01358	1/1995
WO	95/20572	8/1995
WO	95/26345	10/1995

OTHER PUBLICATIONS

S. Suzuki et al, Chem. Pharm. Bull, 15, 1120 (month
unavailable) 1967.

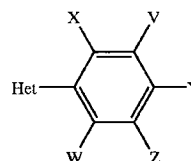
(List continued on next page.)

Primary Examiner—Deborah C. Lambkin

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Joseph C. Gil; Raymond J.
Harmuth

(57) **ABSTRACT**

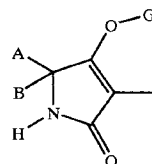
The present invention relates to novel compounds of the
formula (I)



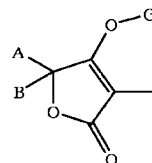
(1)

in which

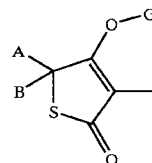
Het represents one of the groups



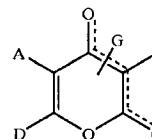
(1)



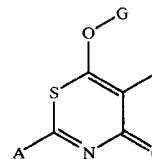
(2)



(3)



(4)



(5)

represents,

in which

A, B, D, G, V, W, X, Y and Z are as defined in the
description, processes and intermediates for their
preparation, and to their use as pesticides and her-
bicides.

4 Claims, No Drawings

in which
A represents hydrogen, respectively optionally halogen-substituted alkyl, alkenyl, alkoxymethyl, polyalkoxymethyl, respectively saturated or unsaturated and optionally substituted cycloalkyl or heterocyclyl or respectively halogen-, alkyl-, halogenoalkyl-, alkoxy-, halogenoalkoxy-, cyano- or nitro- substituted aryl, aralkyl or hetaryl,
B represents hydrogen, alkyl or alkoxyalkyl, or
A and B represent together with the carbon atom that they are attached to a saturated or unsaturated optionally substituted carbocycle or heterocycle,
D represents hydrogen or an optionally substituted radical from the group consisting of alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, polyalkoxyalkyl, alkylthioalkyl, saturated or unsaturated cycloalkyl, saturated or unsaturated heterocyclyl, aralkyl, aryl, hetarylalkyl or hetaryl, or
A and D represent together with the atoms that they are attached to a respectively optionally substituted carbocycle or heterocycle,
G represents hydrogen (a) or one of the groups
in which,
E represents a metal ion equivalent or an ammonium ion,
L represents oxygen or sulphur,
M represents oxygen or sulphur,
R¹ represents respectively optionally halogen-substituted alkyl, alkenyl, alkoxyalkyl or polyalkoxyalkyl or respectively optionally halogen-, alkyl- or alkoxy- substituted cycloalkyl or heterocyclyl or respectively phenyl, phenylalkyl, hetaryl, phenoxyalkyl or hetaryloxyalkyl,
R² represents respectively optionally halogen-substituted alkyl, alkenyl, alkoxyalkyl or polyalkoxyalkyl or respectively optionally substituted cycloalkyl, phenyl or benzyl,
R³, R⁴ and R⁵ each represent independently of one another respectively optionally halogen-substituted alkyl, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, alkylthio, alkenylthio or cycloalkylthio or respectively optionally substituted phenyl, benzyl, phenoxy or phenylthio,
R⁶ and R⁷ each represent independently of one another hydrogen, respectively optionally halogen-substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkoxy or alkoxyalkyl or respectively optionally substituted phenyl or benzyl, or represent together with the N-atom that they are attached to an optionally oxygen- or sulphur- containing and optionally substituted cycle,
excluding the following compounds
The compounds of the formula (I) can also be present, depending on the nature of the substituents, as geometric and/or optical isomers or isomer mixtures of differing composition which, if appropriate, can be separated in a customary manner. Both the pure isomers and the isomer mixtures, their preparation and use, and compositions containing them are part of the subject matter of the present invention. In the following, for simplicity, however, compounds of the formula (I) are always referred to, although both pure compounds and, if appropriate, mixtures having different proportions of isomer compounds are intended.
Including the meanings (1) to (5) of the group Het, the following principal structures (I-1) to (I-5) result:

in which
A, B, D, G, V, W, X, Y and Z are each as defined above.
Including the various meanings (a), (b), (c), (d), (e), (f) and (g) of the group G, the following principal structures (I-1-a) to (I-1-g) result if Het represents the group (1)

in which
A, B, E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are each as defined above.
Including the various meanings (a), (b), (c), (d), (e), (f) and (g) of the group G, the following principal structures (I-2-a) to (I-2-g) result if Het represents the group (2)

in which
A, B, E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are each as defined above.
Including the various meanings (a), (b), (c), (d), (e), (f) and (g) of the group G, the following principal structures (I-3-a) to (I-3-g) result if Het represents the group (3)
in which

61



Article

Phenylpyrazoles, a new class of pesticide: Effects on neuromuscular transmission and acetylcholine responses†

Sjaak F. L. Klij, Nic J. Nijman, Henk P. M. Vijverberg, Joep van den Bercken

Issue

Article first published online: 1 MAY 2006

DOI: 10.1002/ps.2780330210

Copyright © 1991 John Wiley & Sons, Ltd



Pesticide Science

Volume 33, Issue 2, pages
213–222, 1991

Additional Information (Show All)

[How to Cite](#) | [Author Information](#) | [Publication History](#) | [Funding Information](#)**Abstract**

References

Cited By

[Get PDF \(480K\)](#)**Abstract**

Phenylpyrazoles constitute a newly developed class of chemicals with insecticidal and herbicidal properties. In acute toxicity experiments in rats, near-lethal doses of phenylpyrazoles produce neurotoxic symptoms with an unknown mode of action. We have investigated the effects of two phenylpyrazoles, SLA4722 and SLA4685, in the frog neuromuscular junction and in the clonal muscle cell line BC3H-1. In the frog neuromuscular junction SLA4722 at concentrations $\geq 10^{-5}$ M caused a pronounced increase in the frequency of miniature endplate potentials (MEPPs). SLA4685 caused a similar increase but was less potent. In the clonal muscle cell line BC3H-1, SLA4685 produced a concentration-dependent block of the acetylcholine (ACh) response ($IC_{50} = 2.4(\pm 0.3) \times 10^{-5}$ M). At 10^{-6} M a slight potentiating effect of SLA4685 on the ACh response was observed. SLA4722 was less potent in this preparation. The increased transmitter release might, at least partly, be responsible for the excitatory effects of the phenylpyrazoles in intact animals.

[Get PDF \(480K\)](#)**More content like this****Find more content:** [like this article](#)**Find more content written by:** [Sjaak F. L. Klij](#) | [Nic J. Nijman](#) | [Henk P. M. Vijverberg](#) | [Joep van den Bercken](#) | [All Authors](#)

A, B, V, W, X, Y and Z are each as defined in claim 1.

4. A compound of the Formula (III)

wherein

A, B, V, W, X, Y and Z are each as defined in claim 1 and R⁸ represents alkyl.

Description:

The invention relates to novel phenyl-substituted cyclic ketoenols, a plurality of processes and intermediates for their preparation and their use as pesticides and herbicides.

It has already been disclosed that certain phenyl-substituted cyclic ketoenols are active as insecticides, acaricides and/or herbicides.

Pharmaceutical properties of 3-acetyl-pyrrolidine-2,4-diones have previously been described (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Furthermore, N-phenylpyrrolidine-2,4-diones have been synthesized by R. Schmiere and H. Mildemberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). Biological activity has not been disclosed for these compounds.

EP-A-0 262 399 and GB-A-2 266 888 disclose compounds (3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones) of a similar structure, for which, however, no herbicidal, insecticidal or acaricidal activity has been disclosed. Unsubstituted, bicyclic 3-aryl-pyrrolidine-2,4-dione derivatives (EP-A-355 599 and EP-A-415 211) and substituted mono-cyclic 3-aryl-pyrrolidine-2,4-dione derivatives (EP-A-377 893 and EP-A-442 077) with herbicidal, insecticidal or acaricidal activity are known.

Polycyclic 3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives (EP-A-442 073) and 1H-aryl-pyrrolidine-dione derivatives (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, DE 44 40 594, WO 94/01 997, WO 95/01 358, WO 95/20 572, EP-A-668 267 and WO 95/26 954) are also known.

It is known that certain substituted Δ^3 -dihydrofuran-2-one derivatives have herbicidal properties (cf. DE-A-4 014 420). The synthesis of the tetrone acid derivatives used as starting materials (such as, for example, 3-(2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorophenyl)- Δ^3 -dihydrofuran-2-one) is likewise described in DE-A-4 014 420. Compounds of similar structure without details of an insecticidal and/or acaricidal activity are known from the publication Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. Furthermore, 3-aryl- Δ^3 -dihydrofuranone derivatives having herbicidal, acaricidal and insecticidal properties are disclosed in EP-A-528 156 and EP-A-0 647 637. 3-Aryl- Δ^3 -dihydrothiophen-one derivatives are known (WO 95/26 345).

Certain phenyl-pyrone derivatives unsubstituted in the phenyl ring have already been disclosed (cf. A. M. Chirazi, T. Kappe and E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) and K.-H. Bolze and K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), a possible utility for these compounds as pesticides not being indicated. Phenyl-pyrone derivatives substituted in the phenyl ring and having herbicidal, acaricidal and insecticidal properties are described in EP-A-588 137.

Certain 5-phenyl-1,3-thiazine derivatives unsubstituted in the phenyl ring have already been described (cf. E. Ziegler and E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketchem, T. Kappe and E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), a possible utility as pesticides not being indicated for these compounds. 5-Phenyl-1,3-thiazine derivatives substituted in the phenyl ring and having herbicidal, acaricidal and insecticidal activity are described in WO 94/14 785.

However, the acaricidal and insecticidal activity and/or spectrum of action, and/or the toleration of these compounds by plants, in particular by crops, is not always satisfactory.

There have now been found a novel compounds of the formula (I)

in which

V represents hydrogen, halogen, alkyl or alkoxy,

W represents cyano, nitro, halogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, respectively optionally substituted phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylalkoxy or phenylalkylthio,

X represents hydrogen, halogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, cyano, nitro or respectively optionally substituted phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylalkoxy or phenylalkylthio,

Y represents hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, cyano or nitro,

Z represents halogen, alkyl, alkoxy, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, hydroxyl, cyano, nitro or respectively optionally substituted phenoxy, phenylthio, 5- to 6-membered heteroalkoxy, 5- to 6-membered heteroalkylthio, phenylalkoxy or phenylalkylthio, or

Y and Z represent together with the carbon atoms that they are attached to an optionally substituted cycle which is optionally interrupted by one or more hetero atoms, V, X and W having one of the abovementioned meanings, or

W and Z represent together with the carbon atoms that they are attached to an optionally substituted cycle which is optionally interrupted by one or more heteroatoms, V, X and Y having one of the abovementioned meanings,
 Het represents one of the groups

AVISO DE NOTIFICACION
CORREO CERTIFICADO



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Radicación :	9-31203- -7-0	Fecha: 2011-06-01 08:45:39
Trámite :	11 PATENTEIYII	
Evento :	378 FASENACIONALI	
Actuación :	432 COMUNICACTOADM	
Destinatario :	JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS Folios 1	

Señor (a) (es)
JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS
AVENIDA CARRERA 24 NO. 37 - 31 OFIC 202
BOGOTA D.C.

Referencia RESOLUCION : 31107
Fecha : 31/05/2011
Expediente : 9-31203
Trámite : 11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II
Evento : 378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
Actuación : 432 COMUNICACION ACTO ADMINISTRATIVO

Comedidamente le solicito presentarse a este Despacho ubicado en la Carrera 13 No. 27 - 00 Piso Tercero (3), de la ciudad de Bogotá D.C., dentro del término de cinco (5) días hábiles contados a partir del envío de la presente citación, en horario de 8:00 a.m. a 4:30 p.m. jornada continua, con el fin de notificarle personalmente el contenido de la resolución de la referencia proferida dentro del expediente tramitado con el número de radicación citado en el asunto.

De no hacerse presente en el término indicado anteriormente, la providencia en mención se notificará por edicto, el cual se fijará por el término de diez (10) días en el Centro de Documentación e Información.

Para su comodidad el texto completo de la resolución se encontrará disponible en la página web de la Entidad desde el día hábil siguiente al de su notificación, la cual podrá ser consultada desde un computador con acceso a Internet, en la página www.sic.gov.co, con el número de resolución a través de la opción trámites y servicios - de carácter general transversal - consulta actos administrativos y providencias.

En caso de que se haya notificado, haga caso omiso de este aviso.

Secretaría General
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Al contestar favor indique el número de radicación consignado en el sticker

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 3, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5880070
Call Center 6513240 . Línea 018000-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION

031101

Por la cual se declara abandonada una solicitud

Rad. PCT/ 09-31203

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las conferidas en el numeral 38 del artículo 3° del Decreto 1687 de 2010, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia el día 26 de marzo de 2009 con el N° 09-031203-00000-0000, el doctor Jaime Eduardo Delgado Villegas, en su calidad de apoderado de Bayer CropScience Aktiengesellschaft, presentó la solicitud de patente de invención titulada "CONCENTRADOS EN SUSPENSIÓN PARA LA MEJORA DE LA ABSORCIÓN POR LA RAÍZ DE PRINCIPIOS ACTIVOS AGROQUÍMICOS", correspondiente a la solicitud internacional PCT/EP 2007/008101 de fecha 18 de septiembre de 2007, para que se iniciara la fase nacional en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT).

SEGUNDO: Que efectuado el examen de forma en cuanto a los requisitos que debe llenar la solicitud y cumplidas las exigencias legales, se ordenó publicar el extracto en la Gaceta de la Propiedad Industrial N° 616 del 20 de mayo de 2010.

TERCERO: Que mediante escrito radicado en esta Entidad el día 19 de agosto de 2010 con el número 09-031203-00003-0000, encontrándose dentro del término establecido para el efecto, el doctor José Luis Reyes Villamizar, en su calidad de apoderado de Interoc S.A., presentó oposición fundamentada, la cual cumplió los requisitos formales previstos por la normativa andina. (Fls. 217 a 221).

CUARTO: Que el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, establece que: *"Dentro del plazo de seis meses contados desde la publicación de la solicitud, independientemente que se hubieren presentado oposiciones, el solicitante deberá pedir que se examine si la invención es patentable. Los Países Miembros podrán cobrar una tasa para la realización de este examen. Si transcurriera dicho plazo sin que el solicitante hubiera pedido que se realice el examen, la solicitud caerá en abandono."*

QUINTO: Que contados seis meses desde la publicación en la Gaceta de la Propiedad Industrial, no se presentó petición de parte de la interesada para efectuar el examen de fondo, por lo que este Despacho considera abandonada la solicitud en los términos del mencionado artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y, en consecuencia,

RESUELVE:

31/09



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION

31101

Por la cual se declara abandonada una solicitud

Rad. PCT/ 09-31203

ARTÍCULO PRIMERO: Declarar abandonada la solicitud de patente de invención titulada "CONCENTRADOS EN SUSPENSIÓN PARA LA MEJORA DE LA ABSORCIÓN POR LA RAÍZ DE PRINCIPIOS ACTIVOS AGROQUÍMICOS", que entró en fase nacional en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT).

ARTÍCULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución al doctor Jaime Eduardo Delgado Villegas, en su calidad de apoderado de Bayer CropScience Aktiengesellschaft, y al doctor José Luis Reyes Villamizar, en su calidad de apoderado de Interoc S.A., sociedad opositora, o a quienes hagan sus veces, entregándoles copia de la misma y advirtiéndoles que contra ella procede el recurso de reposición, ante el Superintendente de Industria y Comercio, el cual podrá ser interpuesto en el momento de la notificación o dentro de los cinco 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CÚMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los

31 MAR 2011

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,

JOSÉ MIGUEL DE LA CALLE RESTREPO

Doctor

JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Avenida Carrera 24 Park Way N° 37 – 31, Of. 202.
Bogotá D.C.

Doctor

JOSÉ LUIS REYES VILLAMIZAR

Carrera 17 N° 88 – 23, Of. 205.
Bogotá D.C.

202021

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
EL SECRETARIO GENERAL

Certifica que la Resolución 31107 de fecha 31/05/2011
fue notificado mediante listado número 90
fijado el 10/06/2011 y desfijado el 23/06/2011

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Compareció Bladimir Amek

Identificado con 29863081

y T.P. No. _____

Con el fin de notificarse de la presente resolución
Recibió copia auténtica de la misma y se advirtió que
La División de signos Distintivos y el de apelación
Para ante el delegado para la Propiedad Industrial
Dentro de los cinco (5) días hábiles siguientes a esta
Notificación.

Fecha 08 JUN. 2011

[Signature] *mexopost*

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

[Signature]
NOTIFICADOR

AVISO DE NOTIFICACION
CORREO CERTIFICADO**Industria y Comercio**
SUPERINTENDENCIA

Radicación : 9-31203- -8-0 Fecha: 2011-06-01 08:45:39
Trámite : 11 PATENTEIYII
Evento : 378 FASENACIONALI
Actuación : 432 COMUNICACTOADM
Destinatario : JOSE LUIS REYES VILLAMIZAR Folios 1

Señor (a) (es)
JOSE LUIS REYES VILLAMIZAR
CARRERA 17 NO 88 - 23 OF 205
BOGOTA D.C.

PADER

Referencia RESOLUCION : 31107
Fecha : 31/05/2011
Expediente : 9-31203
Trámite : 11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II
Evento : 378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
Actuación : 432 COMUNICACION ACTO ADMINISTRATIVO

Comendidamente le solicito presentarse a este Despacho ubicado en la Carrera 13 No. 27 - 00 Piso Tercero (3), de la ciudad de Bogotá D.C., dentro del término de cinco (5) días hábiles contados a partir del envío de la presente citación, en horario de 8:00 a.m. a 4:30 p.m. jornada continua, con el fin de notificarle personalmente el contenido de la resolución de la referencia proferida dentro del expediente tramitado con el número de radicación citado en el asunto.

De no hacerse presente en el término indicado anteriormente, la providencia en mención se notificará por edicto, el cual se fijará por el término de diez (10) días en el Centro de Documentación e Información.

Para su comodidad el texto completo de la resolución se encontrará disponible en la página web de la Entidad desde el día hábil siguiente al de su notificación, la cual podrá ser consultada desde un computador con acceso a Internet, en la página www.sic.gov.co, con el número de resolución a través de la opción trámites y servicios - de carácter general transversal - consulta actos administrativos y providencias.

En caso de que se haya notificado, haga caso omiso de este aviso.

Secretaría General
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Al contestar favor indique el número de radicación consignado en el sticker

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 3, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5880070
Call Center 6513240 . Línea 018000-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

REYES & REYES
A B O G A D O S

Señor (a)
Director (a) de la División de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

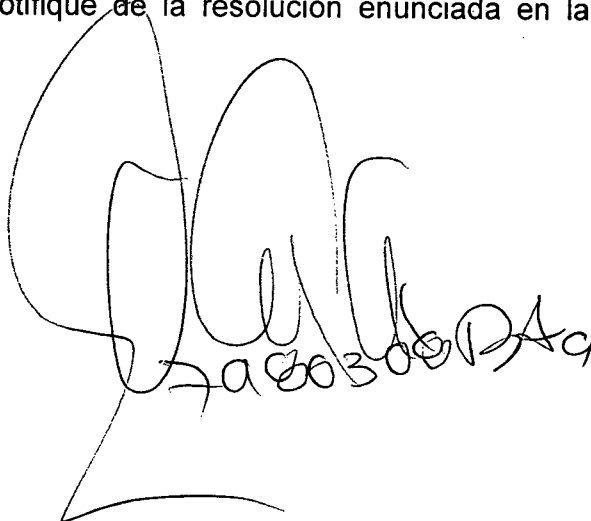
Ref.: Resolución : 31107
Fecha : 31/05/2011
Expediente No. : 09-31203

Yo JOSE LUIS REYES VILLAMIZAR, identificado como aparece al pie de mi firma, autorizo al señor BLADIMIR GOMEZ identificado con C.C. No.79.863.081 de Bogotá, para que en mi nombre se notifique de la resolución enunciada en la referencia.

Atentamente,



JOSE LUIS REYES VILLAMIZAR
C.C. No. 79.152.473 de Usaquén
T.P. No. 44655 del C.S. de la Jud.



79.863.081