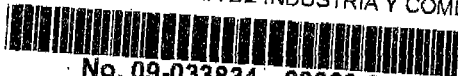




Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BASF SE**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.

Dirección: 67056 Ludwigshafen,
Alemania

Domicilio: Ludwigshafen,
Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Charles W. FINCH**
2213 Dungen Court,
Garner,
Carolina del Norte 27529,
Estados Unidos de América

3. **Monica WALKER**
10605 Neland Street,
Raleigh,
Carolina del Norte 27614,
Estados Unidos de América

2. **William M. FLETCHER**
7020 Blalock Road,
Bahama,
Carolina del Norte 27503,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/060449
Publicación Internacional No. WO 2008/040727 A3

Fecha: 2 de octubre de 2007
Fecha: 10 de abril de 2008

6

Título (54)

COMPOSICIÓN PLAGUICIDA LÍQUIDA QUE CONTIENE COMPUESTOS
PLAGUICIDAS DE N-FENILSEMICARBAZONA

7

Clasificación Internacional (51) A01N 047/034

8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
		<u>US</u> <u>EP</u>	<u>3 de octubre de 2006</u> <u>8 de noviembre de 2006</u>	<u>60/849.145</u> <u>06123698.0</u>

9

Comprobante de pago No.: 09-24,785 y 09-24,723
09-24,724 y 09-24,725
09-24,726 y 09-24,727
09-24,728 y 09-24,729
09-24,730 y 09-24,731

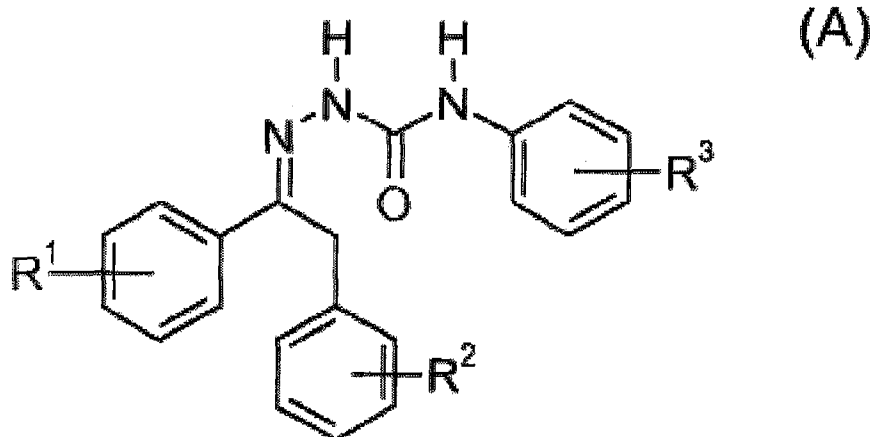
Fecha: 30 de marzo de 2009
30 de marzo de 2009
30 de marzo de 2009
30 de marzo de 2009
30 de marzo de 2009

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 9 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por \$225.000.00.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JGG



DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/040727 A3

Descripción:

Páginas 38 en el idioma original

Páginas 42 en español

Reivindicaciones: Número (s) 24

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción del cambio de nombre de la solicitante de **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** a **BASF SE**.

4. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

5. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

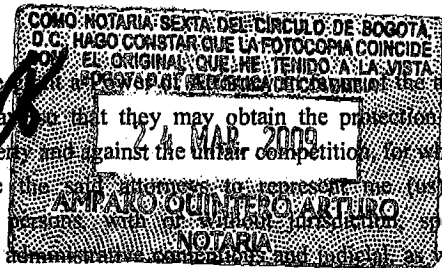
domiciliado (s) en/of 67056 Ludwigshafen, Germany

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se presentare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

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



protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

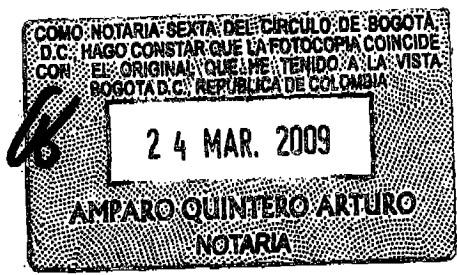
Dado y firmado hoy/Given and signed this 3rd day of April 2008
en/in Ludwigshafen am Rhein
por/by _____

Firma BASF SE

Signatura

ppa. Cimniak *ppa. Wallon*

Dr. Thomas Cimniak Dr. Alexander Wallon
directors



U.R.Nr. 819 /2008

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing twice mentioned signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist, at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Alexander Wallon, chemist at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

are true and valid.

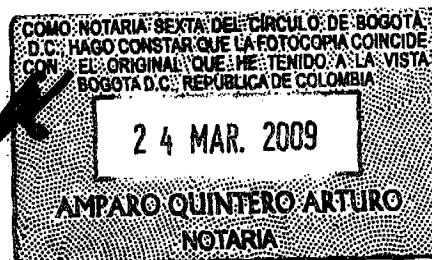
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that **graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon** are directors who are authorized to jointly represent

BASF SE (Societas Europaea = European Company), Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (**HR B 6000**).

Ludwigshafen/Rhine, this 3rd day of April, 2008

notary public



Wert: 5.112,92 Euro

337

2

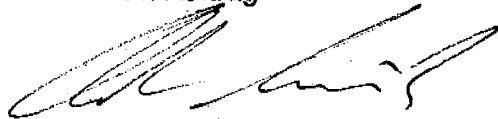
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

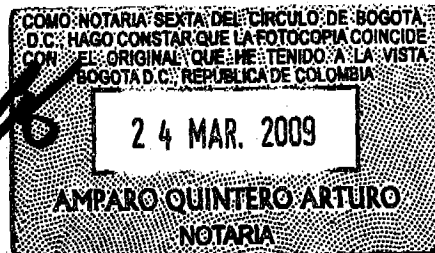
Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 511/08
9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,-- €



Beglaubigte Abschrift
Bescheinigung gemäß § 21 BNotO
über die Rechtsnachfolge der
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**
Die BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland, war in der Rechtsform der Aktiengesellschaft deutschen Rechts bis zum 14.01.2008 im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 3000 eingetragen.
2. **BASF SE**
Die BASF Aktiengesellschaft wurde mit Beschluss der Hauptversammlung vom 26.04.2007 im Wege des Formwechsels nach Maßgabe des Umwandlungsplanes vom 27.02.2007 in die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland umgewandelt.
Die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland ist seit dem 14.01.2008 in der Rechtsform der Societas Europaea im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 6000 eingetragen.

Die BASF SE ist deshalb Rechtsnachfolgerin der BASF Aktiengesellschaft.

Ausweislich des Artikel 37 Abs. 2 der VERORDNUNG (EG) Nr. 2157/2001 DES RATES vom 08. Oktober 2001 über das Statut der Europäischen Gesellschaft (SE) hatte diese Umwandlung weder die Auflösung der Gesellschaft noch die Gründung einer neuen juristischen Person zur Folge.

3. **Nachweis**
Die vorbeschriebene Rechtsnachfolge stelle ich, Notar, hiermit fest aufgrund meiner heutigen Einsicht in die zwei genannten Handelsregister.

Ludwigshafen am Rhein (Bundesrepublik Deutschland), den 14. Januar 2008



certified copy

Certificate
in conformity with Sec. 21 of the Federal German
Ordinance for Notaries (BNotO)
concerning the legal succession of
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**
BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.
2. **BASF SE**
As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.
BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court - court of registry - of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

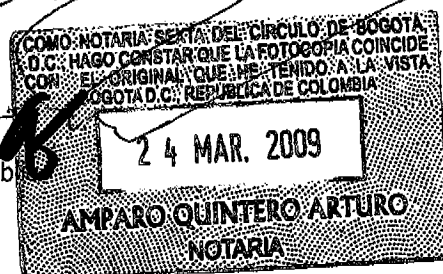
Therefore, BASF SE is the legal successor of BASF Aktiengesellschaft.

As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

3. **Confirmation**
Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforedescribed legal succession.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany),
January 14, 2008

Notar/Notary Public



Die Übereinstimmung vor-
stehender Abschrift mit
der Urschrift wird hiermit
beglaubigt.

Ludwigshafen am Rhein
(Bundesrepublik Deutschland)
den, 22. Januar 2008

I hereby certify the copy
reproduced above to be a
true and correct copy of
the original record.

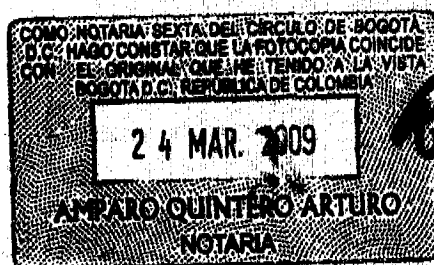
Ludwigshafen/Rhine
(Federal Republic of Germany),
January 22, 2008



Notar/Notary Public

Gebührenwert: 2.000,--EUR

Value of fee: 2.000,--EUR



10

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

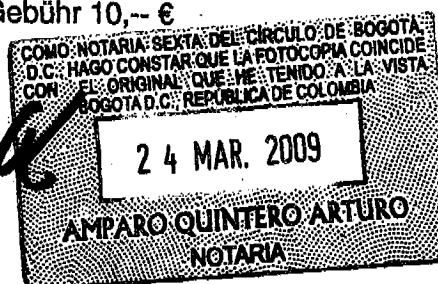
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 512/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 10,-- €



TRADUCCIÓN OFICIAL 111/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS
Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **BASF SE.**, EMPRESA
DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, OTORGA PODER A
EMILIO FERRERO, TPA 31929, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y
A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 3 DE ABRIL DE 2008 EN LUDWIGSHAFEN AM
RHEIN, POR DR. THOMAS CIMNIAK Y ALEXANDER WALLON, DIRECTORES
U.R.NR. 819/2008

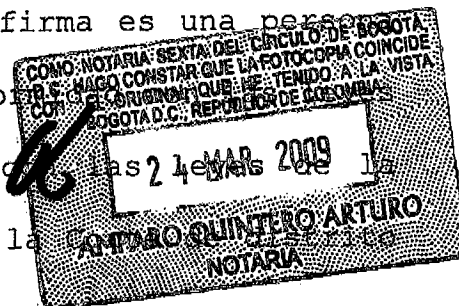
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de
Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el
presente certifico y confirmo que las dos firmas arriba
mencionadas de 1- El químico graduado Dr. Thomas Cimniak,
químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío
2- El químico graduado Dr. Alexander Wallon, químico de
Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío
son verídicas y válidas.

Los químicos graduados, doctores Cimniak y Wallon actúan a
nombre de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio
pertinente, confirmo que los químicos graduados Dr. Cimniak y
Dr. Wallon son directores autorizados para representar
conjuntamente a BASF SE (Empresa Europea),
Ludwigshafen/Rhine. Certifico que dicha firma es una persona
jurídica debidamente constituida de conformidad con el derecho
de la República Federal de Alemania y con las leyes de la
UNION EUROPEA y que está registrada en la
de Ludwigshafen/Alemania (HR B 6000)

Ludwigshafen/Rhine, 3 de abril de 2008.

Firma ilegible, notario público



12/12

Valor pagado: 5112,92 Euros

Apostilla número 91 Eb-511/08

Bogotá, 9 de mayo de 2008.

COLO-16452-841-001-6

ECN\ECN\ID-125389\WPCL002G

Edmundo Cabado N.

Edmundo Cabado N.

TRADUCCIONES OFICIALES

INGLES - ESPAÑOL - ALEMAN

Res. 441 Febrero de 1974

12 MAY 12 A 11:06
OFICINA DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

790675
Edmundo Cabado
OFICINA DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

RECEIVED
BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
24 MAR. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Guillermo de la Cruz
Wagnera

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA, 12 MAY 2008





COMO NOTARIA SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

24 MAR. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

13

TRADUCCION OFICIAL No. 14939
de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución
del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen en el
documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del
cual BASF SE, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, nombra como sus
representantes a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa
23555 y DANIEL PEÑA tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35,
Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 3 de abril de 2008 en Ludwigshafen am
Rhein. Hay dos firmas ilegibles de los señores Dr. Thomas Cimniak y Dr.
Alexander Wallon.

Sigue certificación en inglés de las firmas antecedentes por el notario de
Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 3 de abril de 2008 bajo UR
819 / 2008.

Fdo.: firma ilegible. (hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros.

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

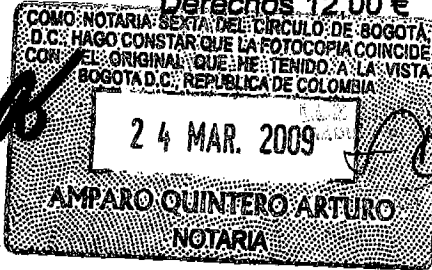
1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

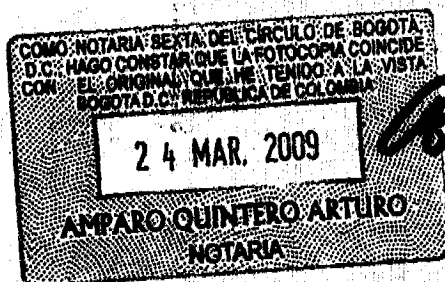
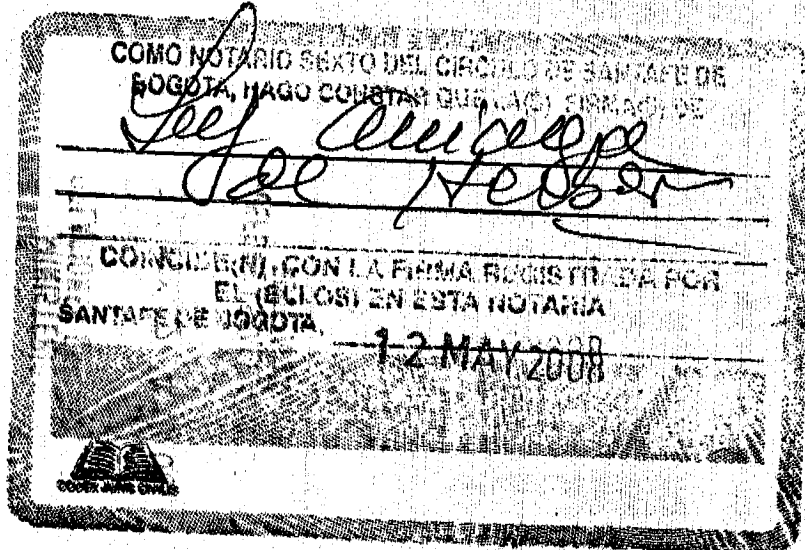
Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 511/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p.e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12.00 €





Copia certificada

Certificación según § 21 Reglamento federal notarial (BnotO) sobre la sucesión legal de BASF Aktiengesellschaft.

1. BASF Aktiengesellschaft

La BASF Aktiengesellschaft domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, estuvo registrada hasta el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio- en la forma jurídica del derecho alemán como Sociedad Anónima bajo HRB 3000.

2 BASF SE

Por resolución de la Asamblea General del 26.04.2007 la BASF Aktiengesellschaft por vía del cambio de forma según el plan de transformación del 27.02.2007 se transformó en la BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania.

La BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, está inscrita desde el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio- en la forma jurídica de Societas Europaea bajo HRB 6000.

Por consiguiente, la BASF SE es la sucesora legal de la BASF Aktiengesellschaft.

Según lo estipulado en el Art. 37 Inc. 2 del Reglamento (CE) Nr. 2157/2001 del Consejo del 08 de octubre de 2001 sobre los estatutos de la Sociedad Europea (SE) esta transformación no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni la constitución de una nueva persona jurídica.

3. Certificación

Yo, el notario, certifico la sucesión antes descrita por haber tenido hoy a la vista los dos Registros Mercantiles antes mencionados.

Ludwigshafen am Rhein (República Federal de Alemania), 14. de enero de 2008

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer



Handwritten signature and stamp of the notary.

(dorso)

Se certifica que la copia antecedente coincide con su original.
Ludwigshafen am Rhein
(República Federal de Alemania)
22 de enero de 2008.

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer

Derechos: 2.000,— Euros

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

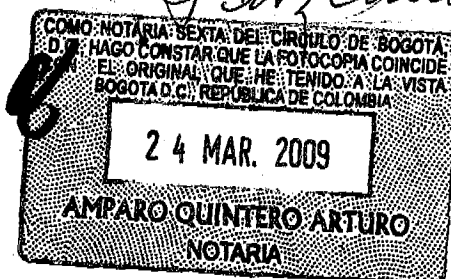
5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 512/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p. e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 10,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 9 de mayo de 2008
C. 3545



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

[Firma] *[Firma]*

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTA FE DE BOGOTA, 12 MAY 2008



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

24 MAR. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

STATE OF NORTH CAROLINA



16
Department of The
Secretary of State

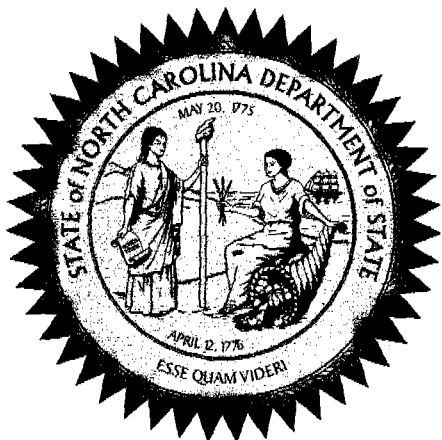
APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by VERONICA S. GEARON
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 5TH DAY OF OCTOBER, 2007
7. by Secretary of State or Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 23136
9. Seal/Stamp
10. Signature



By:

Haley Haynes
Haley Haynes
Deputy Secretary of State

Claine J. Marshall

Secretary of State

STATE OF NORTH CAROLINA



Department of The
Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by VERONICA S. GEARON
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 5TH DAY OF OCTOBER, 2007
7. by Secretary of State or Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 23134
9. Seal/Stamp
10. Signature



By:

Haley Haynes
Haley Haynes
Deputy Secretary of State

Elaine J. Marshall

Secretary of State

17
18

STATE OF NORTH CAROLINA



Department of The
Secretary of State

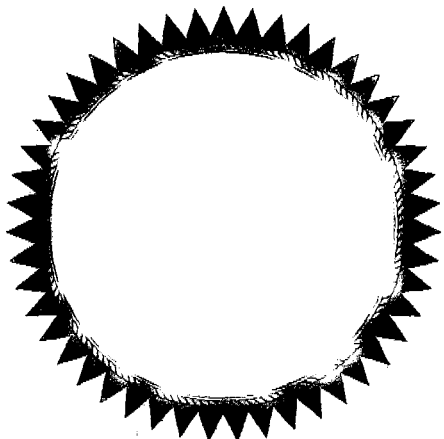
APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by VERONICA S. GEARON
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 5TH DAY OF OCTOBER, 2007
7. by Secretary of State or Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 23135
9. Seal/Stamp
10. Signature



By:

Haley Haynes
Haley Haynes
Deputy Secretary of State

Elaine J. Marshall

Secretary of State



Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

18
19
Laura M. Riddick
Register Of Deeds

STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT SCOTT DOMINY WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 26TH DAY OF SEPTEMBER, 2007.

Laura M. Riddick

REGISTER OF DEEDS

Heather Sparrow

DEPUTY / ASSISTANT

(SEAL)



Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT SCOTT DOMINY WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 26TH DAY OF SEPTEMBER, 2007.

Laura M. Riddick

REGISTER OF DEEDS

Veronica Pearson

DEPUTY / ASSISTANT

(SEAL)



Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT SCOTT DOMINY WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 26TH DAY OF SEPTEMBER, 2007.

A handwritten signature in cursive script, reading "Laura M. Riddick".

REGISTER OF DEEDS

A handwritten signature in cursive script, reading "Vermin G. Gorman".

DEPUTY / ASSISTANT

(SEAL)

21
22

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Charles W. Finch
2213 Dungiven Court, Garner, NC 27529
United States of America
Citizen of United States of America

William M. Fletcher
7020 Blalock Road, Bahama, NC 27503
United States of America
Citizen of United Kingdom

Monica Walker
10605 Neland Street, Raleigh, NC 27614
United States of America
Citizen of United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Liquid pesticide composition containing
N-phenylsemicarbazone pesticide
compounds

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

22
23

Dado y firmado hoy

Given and signed this

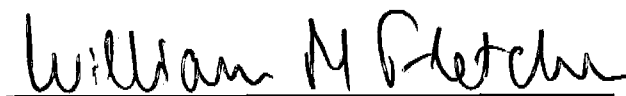
Firma

Signature

9/17/07


Charles W. Finch

9/14/07


William M. Fletcher

9/6/07


Monica Walker

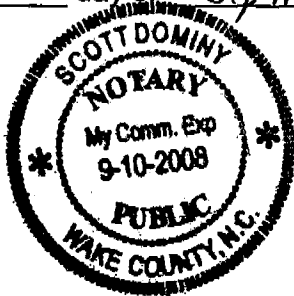
24
25

State of North Carolina)
) ss.:
County of WAKE)

I, Scott Dominy, a Notary Public for the aforementioned jurisdiction,
do hereby certify that William M. Fetschen personally appeared before me this
day and acknowledge the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal

this 14th day of Sept. 2007



Scott Dominy
Signature of Notary Public

Name: Scott Dominy

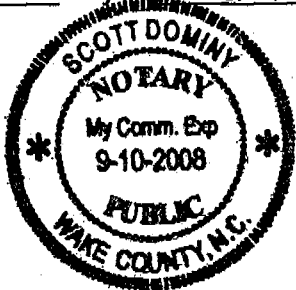
My Commission Expires 9-10-2008

State of North Carolina)
) ss.:
County of WAKE)

I, Scott Dominy, a Notary Public for the aforementioned jurisdiction,
do hereby certify that Charles W. Finell personally appeared before me this
day and acknowledge the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal

this 17th day of SEPT. 2007



Scott Dominy
Signature of Notary Public

Name: Scott Dominy

My Commission Expires 9-10-2008

26
27

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 03.25/09a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento mediante el cual Charles W. Finch, 2213 Dungen Court, Garner, NC 27529, Estados Unidos de América, ciudadano de los Estados Unidos de América; William M. Fletcher, 7020 Blalock Road, Bahama, NC 27503, Estados Unidos de América, ciudadano del Reino Unido; Monica Walker, 10605 Neland Street, Raleigh, NC 27614, Estados Unidos de América, ciudadano de los Estados Unidos de América, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención: "composición plaguicida líquida que contiene compuestos plaguicidas de N-fenilsemicarbazona" y declaran así mismo que ceden y transfieren sin limitación a favor de **BASF Aktiengesellschaft**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía quede facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado hoy

9/17/07

Firma Ilegible

Charles W. Finch

9/14/07

Firma Ilegible

William M. Fletcher

9/6/07

Firma Ilegible

Monica Walker

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Estado de Carolina del Norte)
) Declaración Jurada
Condado de Wake)

Yo, Scott Dominy, Notario Público de la jurisdicción anteriormente mencionada, por el presente certifico que Monica Walker compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida suscripción del anterior instrumento.

Testifica mi firma y sello oficial
hoy 6 de Sept. de 2007

[Sello Oficial]

Firma Ilegible
Firma del Notario Público

Nombre: Firma Ilegible

Mi Comisión vence: 9-10-2008

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE
CONDADO DE WAKE


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

CERTIFICADO DEL REGISTRADOR DE ESCRITURAS INDICANDO QUE EL
NOTARIO PÚBLICO ERA EN NOTARIO EN EJERCICIO
AL MOMENTO DE FIRMAR

YO, LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS DEL MENCIONADO CONDADO Y ESTADO, POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE SCOTT DOMINY ERA AL MOMENTO DE FIRMAR EL ANTERIOR (O ANEXO) CERTIFICADO, UN NOTARIO PÚBLICO DEBIDAMENTE COMISIONADO Y CALIFICADO EN Y PARA EL CONDADO DE WAKE, ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, Y COMO TAL A SUS ACTOS OFICIALES SE LE DEBEN OTORGAR PLENA FE Y CRÉDITO; Y ADICIONALMENTE QUE SU FIRMA EN EL PRESENTE ESTÁ HECHA DE SU PROPIO PUÑO Y LETRA.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, AL PRESENTE HE FIRMADO Y FIJADO MI SELLO DE OFICIO HOY 26 DE SEPTIEMBRE DE 2007.

28
29

Firma Ilegible
SUPLENTE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- Este documento público

2. ha sido firmado por VERONICA S. GEARON
3. actuando en calidad de REGISTRADOR DE ESCRITURAS SUPLENTE
LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS
4. lleva el sello/estampilla de CONDADO DE WAKE, CAROLINA DEL NORTE

5. En Raleigh, Carolina del Norte

6. El 5 DE OCTUBRE DE 2007
7. por el Suplente del Secretario de Estado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 23135
9. Sello/estampilla:
10. Firma *Diego F. Vargas*
Diego F. Vargas

10. Firma **DIEGO F. VARGAS Z.**

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Firma Ilegible
Por: Haley Haynes

Secretario de Estado Suplente

Firma Ilegible
Secretario de Estado



Estado de Carolina del Norte)
) Declaración Jurada
 Condado de *Wake*)

Yo, Scott Dominy, Notario Público de la jurisdicción
anteriormente mencionada, por el presente certifico que *William M.*

29
30

Fletcher compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida suscripción del anterior instrumento.

Testifica mi firma y sello oficial
hoy 14 de Sept. de 2007

[Sello Oficial]

Firma Ilegible
Firma del Notario Público

Nombre: Firma Ilegible

Mi Comisión vence: 9-10-2008

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE
CONDADO DE WAKE

CERTIFICADO DEL REGISTRADOR DE ESCRITURAS INDICANDO QUE EL
NOTARIO PÚBLICO ERA EN NOTARIO EN EJERCICIO
AL MOMENTO DE FIRMAR

YO, LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS DEL MENCIONADO CONDADO Y ESTADO, POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE SCOTT DOMINY ERA AL MOMENTO DE FIRMAR EL ANTERIOR (O ANEXO) CERTIFICADO, UN NOTARIO PÚBLICO DEBIDAMENTE COMISIONADO Y CALIFICADO EN Y PARA EL CONDADO DE WAKE, ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, Y COMO TAL A SUS ACTOS OFICIALES SE LE DEBEN OTORGAR PLENA FE Y CRÉDITO; Y ADICIONALMENTE QUE SU FIRMA EN EL PRESENTE ESTÁ HECHA DE SU PROPIO PUÑO Y LETRA.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, AL PRESENTE HE FIRMADO Y FIJADO MÍ SELLO DE OFICIO HOY 26 DE SEPTIEMBRE DE 2007.

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
(SELLO)
MINISTERIO DE JUSTICIA

Firma Ilegible
REGISTRADOR DE ESCRITURAS

Firma Ilegible
SUPLENTE

30
31

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

2. ha sido firmado por VERONICA S. GEARON

3. actuando en calidad de REGISTRADOR DE ESCRITURAS SUPLENTE

LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS

4. lleva el sello/estampilla de CONDADO DE WAKE, CAROLINA DEL NORTE

5. En Raleigh, Carolina del Norte

6. El 5 DE OCTUBRE DE 2007

7. por el Suplente del Secretario de Estado, Estado de Carolina del Norte

8. No. **23134**

9. Sello/estampilla:

10. Firma

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

MINISTERIO DE JUSTICIA

Firma Ilegible

Por: Haley Haynes

Secretario de Estado Suplente

Firma Ilegible

Secretario de Estado



Estado de Carolina del Norte)

) Declaración Jurada

Condado de *Wake*)

Yo, Scott Dominy, Notario Público de la jurisdicción anteriormente mencionada, por el presente certifico que Charles W. Finch compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida suscripción del anterior instrumento.

Testifica mi firma y sello oficial

hoy 17 de Sept. de 2007

[Sello Oficial]

Firma Ilegible

Firma del Notario Público

Nombre: Firma Ilegible

Mí Comisión vence: 9-10-2008

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE
CONDADO DE WAKE

CERTIFICADO DEL REGISTRADOR DE ESCRITURAS INDICANDO QUE EL
NOTARIO PÚBLICO ERA EN NOTARIO EN EJERCICIO
AL MOMENTO DE FIRMAR

YO, LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS DEL MENCIONADO
CONDADO Y ESTADO, POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE SCOTT DOMINY ERA AL
MOMENTO DE FIRMAR EL ANTERIOR (O ANEXO) CERTIFICADO, UN NOTARIO
PÚBLICO DEBIDAMENTE COMISIONADO Y CALIFICADO EN Y PARA EL CONDADO
DE WAKE, ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, Y COMO TAL A SUS ACTOS
OFICIALES SE LE DEBEN OTORGAR PLENA FE Y CRÉDITO; Y ADICIONALMENTE
QUE SU FIRMA EN EL PRESENTE ESTÁ HECHA DE SU PROPIO PUÑO Y LETRA.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, AL PRESENTE HE FIRMADO Y FIJADO MÍ SELLO
DE OFICIO HOY 26 DE SEPTIEMBRE DE 2007.


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
(SELLADO) DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Firma Ilegible
REGISTRADOR DE ESCRITURAS

Firma Ilegible
SUPLENTE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

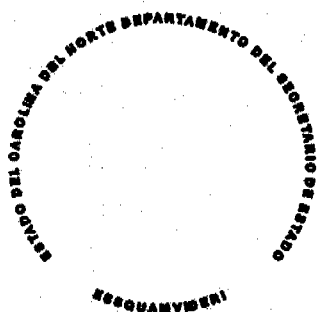
1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por VERONICA S. GEARON
3. actuando en calidad de REGISTRADOR DE ESCRITURAS SUPLENTE
LAURA M. RIDDICK, REGISTRADOR DE ESCRITURAS
4. lleva el sello/estampilla de CONDADO DE WAKE, CAROLINA DEL NORTE

CERTIFICADO

5. En Raleigh, Carolina del Norte
6. El 5 DE OCTUBRE DE 2007
7. por el Suplente del Secretario de Estado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 23136
9. Sello/estampilla:
10. Firma 



Firma Ilegible
Por: Haley Haynes
Secretario de Estado Suplente

Firma Ilegible
Secretario de Estado

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

DVZ\DVZ\ID-146229\WPCL002H\COLO 16452-841-029-7


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

892661
Diego Vargas
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
ASISTENTES INICIALES

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
1004 MAR 27 A 10:52
JUNIO
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 April 2008 (10.04.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/040727 A3

(51) International Patent Classification:

A01N 47/34 (2006.01) A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2007/060449

(22) International Filing Date: 2 October 2007 (02.10.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/849,145 3 October 2006 (03.10.2006) US
06123698.0 8 November 2006 (08.11.2006) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF SE
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): FINCH, Charles W.
[US/US]; 2213 Dungen Court, Garner, North Carolina
NC 27529 (US). FLETCHER, William M. [GB/US];
7020 Blalock Road, Bahama, North Carolina 27503
(US). WALKER, Monica [US/US]; 10605 Neland Street,
Raleigh, North Carolina 27614 (US).

(74) Agent: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER;
Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

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

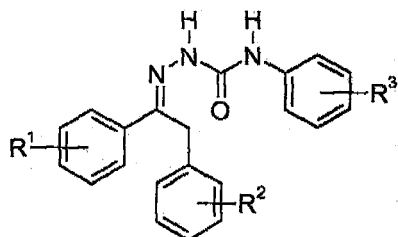
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT,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

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
18 September 2008

(54) Title: LIQUID PESTICIDE COMPOSITION CONTAINING N-PHENYLSEMICARBAZONE PESTICIDE COMPOUNDS



(A) (57) Abstract: Liquid pesticide composition containing N-phenylsemi-
carbazone pesticide compounds. The present invention relates to liquid pes-
ticide compositions which contain at least one N-phenylsemicarbazone of
the formula (A) wherein R¹ and R² are each independently hydrogen, halo-
gen, CN, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy
and R³ is C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy. The inven-
tion also relates to a process for preparing the liquid pesticide compositions
and to spray liquors of the invention, respectively, and to their use for plant
and material protection.

WO 2008/040727 A3

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 April 2008 (10.04.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/040727 A2

(51) International Patent Classification:

A01N 47/34 (2006.01) A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2007/060449

(22) International Filing Date: 2 October 2007 (02.10.2007)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

60/849,145 3 October 2006 (03.10.2006) US
06123698.0 8 November 2006 (08.11.2006) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): FINCH, Charles W.
[US/US]; 2213 Dungen Court, Garner, North Carolina
NC 27529 (US). FLETCHER, William M. [GB/US];
7020 Blalock Road, Bahama, North Carolina 27503
(US). WALKER, Monica [US/US]; 10605 Neland Street,
Raleigh, North Carolina 27614 (US).

(74) Agent: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER;
Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

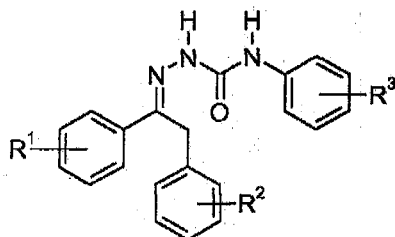
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,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

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

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

(54) Title: LIQUID PESTICIDE COMPOSITION CONTAINING N-PHENYLSEMICARBAZONE PESTICIDE COMPOUNDS



(A)

(57) Abstract: Liquid pesticide composition containing N-phenylsemi-
carbazone pesticide compounds. The present invention relates to liquid pes-
ticide compositions which contain at least one N-phenylsemicarbazone of
the formula (A) wherein R¹ and R² are each independently hydrogen, halo-
gen, CN, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy
and R³ is C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy. The inven-
tion also relates to a process for preparing the liquid pesticide compositions
and to spray liquors of the invention, respectively, and to their use for plant
and material protection.

WO 2008/040727 A2

35
36

Liquid pesticide composition containing N-phenylsemicarbazone pesticide compounds

The present invention relates to liquid pesticide compositions which contain at least one N-phenylsemicarbazone of the formula A as defined hereinafter. The invention also relates to a process for preparing the liquid pesticide compositions and to spray liquors of the invention, respectively, and to their use for plant and material protection.

For the purpose of application by the end user, pesticide compounds may be formulated in solid forms, such as wettable powders and granules, as well as in liquid forms, such as emulsifiable concentrates (ECs) or suspension concentrates (SCs). The latter ones can be diluted with water for use in the field and thus usually provide an easy-to-handle way of application. However, like most active ingredients that are used as pesticides, N-phenylsemicarbazones of the formula A are only sparingly or even insoluble in hydrophilic media such as water, monohydric C₁-C₄ alcohols or polyhydric C₂-C₄ alcohols: for example, they usually have a water-solubility of not more than 2 g/l, and often much less, at 25°C/1013 mbar. Nonetheless, application of insecticides in the form of dilute aqueous suspension concentrates, i.e. in the form of spray liquors, is favorable for ease of application.

Suspension concentrates (SC's) are formulations, wherein the active ingredient is present in the form of finely divided solid particles, which are suspended (dispersed) in a liquid dispersing medium such as water or polyhydric alcohols, wherein the active ingredient is insoluble or only sparingly soluble (generally less than 2000 ppm). Suspension concentrates usually contain utilizing surface-active compounds (surfactants), such as dispersants and wetting agents for stabilising the active ingredient particles in the dispersing medium. In SCs, the particles of the active ingredient usually have average particle diameters of more than 2 µm, mostly in the range of from more than > 2 to 20 µm.

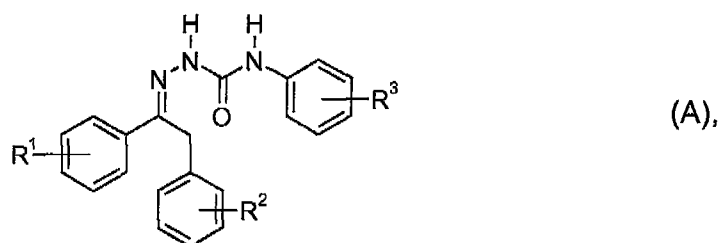
Despite the aforementioned advantages associated with the usage of SCs, there is a number of problems known to the skilled person which are sometimes encountered with SCs as a result of settling during prolonged storage or storage at elevated temperatures, the resistance of settled particles to re-suspension and the formation of crystalline material upon storage. As a consequence, the formulations may be difficult to handle and the bioefficacy may be inconsistent. Moreover, since the particle size of the active ingredient particles is relatively large in SCs, it may often result in a relatively low efficacy. On the other hand, reduction of particle size is believed to impart instability to a formulation due to the increased specific surface of the active ingredient.

36
37

Recently, aqueous polymer compositions have been described, which contain the pesticide compound in the form of polymer enrobed particles (see e.g. WO 2006/015791). However, the process for preparing such compositions is rather tedious.

- 5 WO2006/002984 describes liquid pesticide compositions, wherein at least one organic pesticide compound is dissolved in a mixture of a water-miscible solvent and at least one non-ionic block-copolymer. Among many others, the pesticide compound may be a N-phenylsemicarbazone compound of the formula A. The solvent used is capable of dissolving the active ingredient and may contain water, provided that the weight ratio of
- 10 water to solvent does not exceed 1:2.

N-phenylsemicarbazone compounds of the formula A



- 15 wherein R¹ and R² are each independently hydrogen, halogen, CN, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy and R³ is C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy, and their agriculturally acceptable salts are known from EP 0 462 456 A1. The compounds of the formula A have a wide pesticidal spectrum against arthropod pests and nematodes, in particular against insect pests.

20

The known formulations of N-phenylsemicarbazone insecticide compounds A have in common that they, in many cases, do not provide a satisfactory performance and/or suffer from the problems discussed above.

- 25 Therefore, it is an object of the present invention to provide a formulation for N-phenylsemicarbazone compounds A, which shows improved efficacy of the compound A and which has good stability properties. Upon dilution with water, the formulation should form a stable aqueous composition of the active ingredient. Moreover, the formulation should not form coarse material upon dilution with water and the active
- 30 ingredient should be stable in the liquid concentrate formulation upon prolonged storage or storage at elevated temperatures. Moreover, the pesticide compositions should be producible in a simple manner.

37
38

Surprisingly this object could be achieved by the liquid pesticide composition wherein the compound A is present in the form of solid particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of not more than 1 μm .

5

Therefore, the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- a) a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular a compound of the formula A, wherein R^1 is 3- CF_3 (meta position), R^2 is 4-CN (para position) and R^3 is 4- OCF_3 (para position), i.e. metaflumizone;
- 10 b) a solvent selected from water and polyhydric C_2 - C_4 alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar;
- c) one or more surfactants;

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as
15 determined by dynamic light scattering, of less than 1 μm , frequently of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more
20 preferably from 100 to 500 nm.

The average particle diameter as referred herein, are volume average particle diameters $d(0.5)$ or $d(v, 0.5)$, i.e. 50 vol.-% of the particles have a diameter which is above and 50 vol.-% of the particles have a diameter which is below the mean value
25 cited. Therefore, average particle diameters are also termed "volume median diameters". Such average particle diameters can be determined by dynamic light scattering (usually performed on diluted suspensions containing from 0.01 to 1 % by weight of the active ingredient A). A skilled person is familiar with these methods which are described e.g. in H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions
30 (Wässrige Polymerdispersionen), Wiley-VCH 1999, Chapter 4.2.1, p. 40ff, and the literature cited therein; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985), p. 399; D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991), p. 704; and H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), p. 6429.

35 The liquid pesticide compositions of the present invention demonstrate an increased biological activity, namely by a factor of up to 2 times or more in comparison with similar concentrate compositions of the compound A containing a.i. particles having typical mean dimensions of significantly more than 1 μm and in particular more than 2 μm . Despite of the small particle size, the compositions of the present invention exhibit

28
30
39

good stability over prolonged storage times, even at elevated temperatures, without significant occurrence of phase separation phenomena or noticeable agglomeration of the active ingredients. The compositions of the invention can be easily diluted with water to the desired application rate without the formation of coarse material or
5 separation of the active ingredient. The dilutions remain stable for prolonged periods of time.

As used herein, the term C₁-C₄ alkyl, used as such as well as in related terms, such as C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy, refers to straight or branched
10 aliphatic alkyl groups having from 1 to 4 carbon atoms, e.g. methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl and tert-butyl.

As used herein, halogen, used as such as well as in related terms, such as haloalkyl or haloalkoxy, is selected from fluorine, chlorine, iodine and bromine, preferably from
15 fluorine and chlorine, and more preferably is fluorine.

As used herein, the term C₁-C₄ alkoxy refers to a C₁-C₄ alkyl group, as defined above, which is linked via an oxygen atom, e.g. methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, sec-butoxy and tert-butoxy.
20

As used herein, the term C₁-C₄ haloalkyl refers to a C₁-C₄ alkyl group, as defined above, which additionally contains one or more, e.g. 2, 3, 4, 5 or 6, halogen atom(s), as defined above, e.g. mono- di- and trifluoromethyl, mono- di- and trichloromethyl, 1-fluoroethyl, 1-chloroethyl, 2-fluoroethyl, 2-chloroethyl, 1,1-difluoroethyl, 1,1-
25 dichloroethyl, 1,2-difluoroethyl, 1,2-dichloroethyl, 2,2-difluoroethyl, 2,2-dichloroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl and 2,2,2-trichloroethyl.

As used herein, the term C₁-C₄ haloalkoxy refers to a C₁-C₄ alkoxy group, as defined above, which additionally contains one or more, e.g. 2, 3, 4, 5 or 6, halogen atom(s), as defined above, e.g. mono- di- and trifluoromethoxy, mono- di- and trichloromethoxy, 1-fluoroethoxy, 1-chloroethoxy, 2-fluoroethoxy, 2-chloroethoxy, 1,1-difluoroethoxy, 1,1-dichloroethoxy, 1,2-difluoroethoxy, 1,2-dichloroethoxy, 2,2-difluoroethoxy, 2,2-dichloroethoxy, 2,2,2-trifluoroethoxy and 2,2,2-trichloroethoxy.
30

As used herein, polyhydric C₂-C₄ alcohol refers to an alkanol which has from 2 to 4 carbon atoms and which carries two or more, e.g. 3 or 4, OH moieties, examples including ethylene glycol, 1,2-propane diol, 1,3-propane diol, 1,4 butane diol and glycerol.
35

39
40

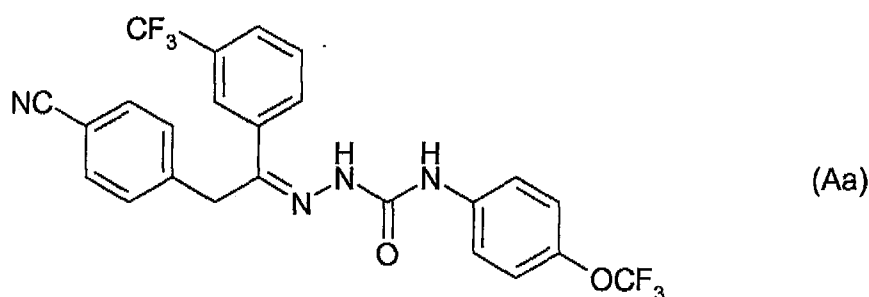
Among the phenylsemicarbazones of formula A, preference is given to those in which the variables R¹, R² and R³, independently of one another, but in particular in combination, have the meanings given below:

- 5 R¹ is C₁-C₄ haloalkyl, in particular trifluoromethyl;
R² is cyano;
R³ is C₁-C₄ haloalkoxy, in particular trifluoromethoxy.

- Most suitable is a compound of the formula A, wherein R¹ is 3-CF₃ (meta position), R² is 4-CN (para position) and R³ is 4-OCF₃ (para position), i.e. metaflumizone.

Metaflumizone is the common name of 2-[2-(4-cyanophenyl)-1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethylidene]-N-[4-(trifluoromethoxy)phenyl]hydrazinecarboxamide (IUPAC nomenclature: (EZ)-2'-[2-(4-cyanophenyl)-1-(α,α,α -trifluoro-m-tolyl)ethylidene]-4-(trifluoromethoxy)carbanilohydrazide), having the following structure (Aa):

15



- The compound exists in two geometric isomers with regard to the C-N double bond, i.e. 4-[(2E)-2-([4-(trifluoromethoxy)anilino]carbonyl)hydrazono]-2-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethyl]benzonitrile and 4-[(2Z)-2-([4-(trifluoromethoxy)anilino]carbonyl)-hydrazono]-2-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethyl]benzonitrile. It is to be understood that the term "metaflumizone" includes both the E- and Z-isomer of the compound as defined above, as well as any mixture thereof in any ratio. E- and Z-isomers of compounds A and Aa and their interconversion have been described in general in WO05/047235, incorporated herein by reference. In particular, reference is made to the description of the above geometric isomers of metaflumizone, which WO05/047235 refers to as A-E and A-Z (or Aa-E and Aa-Z), their synthesis and conversion (examples 1 to 3 of WO05/047235) as well as mixtures of the E- and Z-isomer, especially with high E/Z-ratio. Because the pesticidal activity of the E-isomer is generally higher than that of the Z-isomer, metaflumizone having a E/Z-ratio higher than 1:1 may be preferred.

30

In the composition of the present invention the compound A is present in the form of solid a.i. particles, i.e. the particles do not contain polymer material but mainly the pure compound A. The purity of compound A is usually at least 90 % by weight, preferably

40
41

- at least 95 % by weight, i.e. the compound A makes up at least 90 % by weight, in particular at least 95 % by weight of the insoluble material present in the composition. The compound A may be present in the neutral form or as a salt, which obtained by treating the compound A with a suitable base. In particular, the salts of A contain such
- 5 cations which are the counter ion of the base. The base and likewise the counterion is preferably chosen as do not reduce the pesticidal effects of the phenylsemicarbazones, examples including sodium or potassium ion. Preferably the compound A is present in the neutral form, as depicted in formulae A and Aa.
- 10 The amount of pesticide compound A may usually be from 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition.
- According to the invention, the solvent is selected in such a way that the compound of
- 15 the formula A (or Aa) is insoluble or only sparingly soluble, i.e. at 25°C/1013 mbar the solubility of the pesticide compound in the solvent contained in the composition is less than 2 g/l, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l. Solvents suitable for use in the present invention are selected from water and polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof.
- 20 The amount of solvent may usually be from 30 to 94,9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition.
- 25 If the solvent contains a polyhydric C₂-C₄ alcohol, it is preferably selected from the group consisting of ethylene glycol, 1,2-propane diol, 1,3-propane diol, glycerol and 1,4-butane diol; and more preferably from ethylene glycol and 1,3-propane diol.
- In a first preferred embodiment of the invention the solvent consists mainly of water, i.e.
- 30 water makes up at least 99 % by weight of the total amount of solvent present in the composition. In a more preferred embodiment of the invention the solvent is a mixture of the aforementioned polyhydric C₂-C₄ alcohol and water. In the latter case, the weight ratio of water to polyhydric alcohol in the solvent preferably is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the
- 35 range of from 40:1 to 10:1. In another embodiment of the present invention the solvent b) comprises more than 50 % by weight of a polyhydric C₂-C₄ alcohol, based on the total weight of the solvent.

41
42

According to the present invention, the pesticide composition comprises one or more surfactants. The surfactants may be ionic and/or non-ionic in nature. Surfactants may have a number average molecular weight M_N of not more than 1000 Dalton or above 1000 Dalton, the latter ones (i.e. those having a $M_N > 1000$ Dalton) hereinafter also being referred to as polymeric surfactants. While the nature of the surfactants c) is not particularly critical, e.g. they may be selected from any known dispersing agents and wetting agents. Dispersing agents are those surfactants which primarily bond to the surface of the active ingredient particles by ionic and/or hydrophobic interaction and which stabilize the particles in the liquid phase. Wetting agents are surfactants which primarily lower the interfacial tension between the liquid phase and the surface of the solid particles of the active ingredient (here, the pesticide compound of the formula A) that are dispersed in the liquid phase, thereby assisting in stabilizing the particles in the liquid phase. Wetting agents may be chosen by physical measuring of the contact angle. In particular a suitable wetting agent has a contact angle of less than 90° , in particular less than 60° (determined at $24^\circ\text{C}/1013$ mbar for a 1 M aqueous solution of the wetting agent according to DIN 53914 by the Wilhelmy method or according to extended Washburn method using a powder of compound A).

In general, liquid pesticide compositions of the present invention contain the at least one surfactant in amounts from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition. Usually, the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant is in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1.

Thus, a preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular metaflumizone;
- b) 30 to 94.9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at $25^\circ\text{C}/1013$ mbar, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more

preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of from 40:1 to 10:1;

- 5 c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of one or more surfactants, the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as
10 determined by dynamic light scattering, of less than 1 μm , frequently of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.

15 Suitable surfactants are well known to the skilled person as are processes for the preparation thereof; they are also commercially available, e.g. under the trade names mentioned below in each case.

20 Preference is given to those compositions, wherein the surfactant comprises at least one anionic surfactant. In a very preferred embodiment of the present invention, the surfactant additionally comprises at least one non-ionic surfactant. If the composition contains a combination of at least one anionic surfactant and at least one non-ionic surfactant, the weight ratio of anionic surfactant and non-ionic surfactant is preferably
25 from 1:5 to 5:1, in particular from 1:3 to 3:1. However, the non-ionic surfactant may also be the only surfactant present in the composition of the present invention.

Thus, a preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- 30 a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular metaflumizone;
- 35 b) 30 to 94.9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water

and polyhydric C₂-C₄ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric C₂-C₄ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of from 40:1 to 10:1;

- 5 c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of a combination of at least one anionic surfactant and at least one non-ionic surfactant, the weight ratio of anionic surfactant and non-ionic surfactant being preferably from 1:5 to 5:1, in particular from 1:3 to 3:1, and the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1
10 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 µm, frequently of not more than 0.9 µm, preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more
15 preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.

Thus, another preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- 20 a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular metaflumizone;
- 25 b) 30 to 94.9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar, particularly less
30 than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water and polyhydric C₂-C₄ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric C₂-C₄ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of from 40:1 to 10:1;
- 35 c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of one or more surfactants, which are selected from non-ionic surfactants, the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;

AA
45

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 μm , frequently of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.

In one embodiment of the present invention, the pesticide compositions contain at least one non-polymeric surfactant c) having a number average molecular weight M_N of not more than 1000 Dalton. In a preferred embodiment, the pesticide compositions of the present invention contain at least one polymeric surfactant having a M_N of at least 1200 Dalton, e.g. ranging from 1200 to 100000 Dalton, preferably ranging from 1500 to 60000 Dalton, and most preferably ranging from 2000 to 20000 Dalton. In a very preferred embodiment the surfactant comprises a combination of at least one polymeric surfactant and at least one non-polymeric surfactant. If the composition contains a combination of at least one polymeric surfactant and at least one non-polymeric surfactant, the weight ratio of polymeric surfactant and non-polymeric surfactant is preferably from 1:5 to 5:1, in particular from 1:3 to 3:1.

In a very preferred embodiment of the invention, the pesticide compositions contain at least one non-ionic polymeric surfactant having a number average molecular weight M_N of at least 1200 Dalton, e.g. ranging from 1200 to 100000 Dalton, preferably ranging from 1500 to 60000 Dalton, and most preferably ranging from 2000 to 20000 Dalton. In this embodiment, the composition may additionally contain one or more anionic surfactants which may be polymeric or non-polymeric or at least one further non-ionic, non-polymeric surfactant.

In another very preferred embodiment of the invention, the pesticide compositions contain at least one anionic polymeric surfactant having a number average molecular weight M_N of at least 1200 Dalton, e.g. ranging from 1200 to 100000 Dalton, preferably ranging from 1500 to 60000 Dalton, and most preferably ranging from 2000 to 20000 Dalton. In this embodiment, the composition may additionally contain one or more non-ionic surfactants which may be polymeric or non-polymeric.

Thus, a very preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a

45
46

pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular metaflumizone;

- 5 b) 30 to 94,9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water and polyhydric C₂-C₄ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric C₂-C₄ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of from 40:1 to 10:1;
- 10 c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of a combination of at least one polymeric surfactant as defined above, in particular a non-ionic polymeric surfactant, and at least one non-polymeric surfactant, in particular a non-ionic non-polymeric surfactant and/or an anionic non-polymeric surfactant, the weight ratio of polymeric surfactant and non-polymeric surfactant being preferably from 1:5 to 5:1, in particular from 1:3 to 3:1, and the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;
- 15 wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 µm, frequently of not more than 0.9 µm, preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.
- 20 30 Anionic surfactants include in particular the sodium, potassium calcium or ammonium salts of
- non-polymeric anionic surfactants having an SO₃⁻ or PO₃²⁻ group, e.g.
 - 35 c.1 C₆-C₂₂-alkylsulfonates such as lauryl sulfonate, isotridecylsulfonate;
 - c.2 C₆-C₂₂-alkylsulfates such as lauryl sulfate, isotridecylsulfate, cetylsulfate, stearylsulfate;
 - c.3 aryl- and C₁-C₁₆-alkylarylsulfonates such as naphthylsulfonate, mono-, di- and tri-C₁-C₁₆-alkylnaphthylsulfonates such as dibutylnaphthylsulfonate, dodecyldiphenylether sulfonate, mono-, di- and tri-C₁-C₁₆-

46
47

- alkylphenylsulfonates such as cumylsulfonate, octylbenzene sulfoanate, nonylbenzenesulfonate, dodecylbenzene sulfonate and tridecylbenzene sulfonate;
- 5 c.4 sulfates and sulfonates of C₆-C₂₂-fatty acids and C₆-C₂₂-fatty acid esters;
c.5 sulfates of ethoxylated C₆-C₂₂ alkanols such as sulfates of (poly)ethoxylated lauryl alcohol;
c.6 sulfates of (poly)ethoxylated C₄-C₁₆-alkylphenols;
c.7 mono- and diesters of phosphorous acid, including mixtures thereof with triesters and salts thereof, in particular the esters with C₈-C₂₂-alkanols,
10 ethoxylated C₈-C₂₂-alkanols, C₄-C₂₂-alkylphenols, (poly)ethoxylated C₄-C₂₂-alkylphenols, di- or tristyrylphenols, (poly)ethoxylated di- or tristyrylphenols; and
c.8 di C₄-C₁₆ alkylesters of sulfosuccinic acid such as dioctylsulfosuccinate.
- 15 • polymeric anionic surfactants having an SO₃⁻ or PO₃²⁻ group, e.g.
c.9 condensates of arylsulfonic acid with formaldehyde and optionally with urea.
- 20 • non-polymeric anionic surfactants having at least one carboxylate group, e.g.
c.10 fatty acids such as stearates and
c.11 N-C₆-C₂₂-acylglutamates.
- 25 • polymeric anionic surfactants having carboxylate groups, e.g.
c.12 anionic graft copolymers containing polyethylene oxide moiety PEO grafted on a polymeric backbone and carboxylate groups attached to the polymer backbone.
c.13 anionic copolymers containing, in polymerised form, (i) C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomers, and optionally
30 (ii) hydrophobic monomers having a water solubility of not more than 60 g/l at 20°C and 1013 mbar.

Amongst anionic surfactants those of the groups c.1, c.3, c.8, c.9, c.12 and c.13 and mixtures thereof are preferred.

- 35 In the group of surfactants c.3 preference is given to mono- or di-C₄-C₈-alkylnaphthalene sulfonic acid and mono- or di-C₄-C₁₆-alkylbenzenesulfonic acid and the alkaline metal salts, such as the sodium or potassium salt, and the earth alkaline metal salts, in particular the calcium salts thereof. A particularly suitable example is Morwet® EFW (Akzo Nobel), and the like.

48

- In the group of surfactants c.8 preference is given to the alkaline metal salts of di(C₆-C₁₂ alkyl) sulfosuccinates, C₆-C₁₂ alkyl being a straight chain or branched alkyl group of from 6 to 12 carbon atoms, e.g. n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, n-dodecyl,
- 5 2-hexyl, 2-heptyl, 2-octyl, 2-nonyl and 2-ethyl hexyl. Preferably, an alkaline metal dioctyl sulfosuccinate is employed, wherein the octyl moiety may be linear or branched and wherein the alkaline metal being selected from sodium and potassium. A particularly suitable example is Aerosol® OTB (Cytec), and the like.
- 10 In the group of surfactants c.9 the aryl sulfonic acid may be e.g. phenol sulfonic acid and naphthalene sulfonic acid which are unsubstituted or substituted by one or more, e.g. 1, 2, 3 or 4, C₁-C₂₀ alkyl groups. In a preferred embodiment, the surfactants c.9 is an alkaline metal salts or earth alkaline metal salt of a reaction product (condensate) of naphthalene sulfonic acid and formaldehyde; a particularly suitable example is
- 15 Morwet® D425 (Akzo Nobel).
- Preferred graft copolymers of the group c.12 contain, in polymerised form, (i) C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid, (ii) polyethylenoxide groups which are attached either
- 20 via ester linkages or ether linkages to the polymer backbone and optionally (iii) hydrophobic monomers having a water solubility of not more than 60 g/l at 20°C and 1013 mbar, e.g. C₁-C₆-alkylesters of C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomers such as C₁-C₆ alkylacrylates and -methacrylates, vinylaromatic monomers such as styrene and C₂-C₁₂-monolefines such as ethene, propene, 1-
- 25 butene, isobutene, hexene, 2-ethylhexene, diisobutene (mixture of isobuten dimers), tripropene, tetrapropene, triisobutene etc. In a preferred embodiment, the anionic backbone of the surfactants c.12 contains, in polymerized form, methacrylic acid, methyl methacrylate and polyethylene oxide esters of methacrylic acid.
- 30 Preferred polymeric surfactants of the group c.13 are those which contain, in polymerized form (i) at least one C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomer, and (ii) at least one hydrophobic monomers as defined above. Suitable C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomer and suitable hydrophobic monomers are those mentioned in the group c.13. Preferred C₃-C₅ monoethylenically
- 35 unsaturated carboxylic acid monomers include acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid. Preferred hydrophobic monomers are selected from vinylaromatic monomers such as styrene monomers and C₂-C₁₂-monolefines. Preferably, the polymeric surfactants c.13 contain, in polymerised form, (i) at least one C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomer, in particular acrylic acid or methacrylic acid, and

43
49

- (ii) at least one hydrophobic monomer selected from styrene monomers and C₂-C₁₂-monolefines. The weight ratio from acid monomer to hydrophobic monomer is preferably in the range of from 10 : 1 to 1 : 3 ; preferably from 5 : 1 to 1 : 2. A particularly suitable example for surfactants c.13 is Atlox® Metaspense 500L (Uniqema), and the like.

Non-ionic surfactants include in particular

- c.14 polyethyleneglycol-C₁-C₂₂-alkylethers, polyethyleneglycol/polypropyleneglycol-C₁-C₂₂-alkylethers, in particular polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of linear or branched C₈-C₂₀-alkanoles, more preferably polyethoxylated C₈-C₂₂-fatty alcohols and polyethoxylated C₈-C₂₂-oxoalcohols, such as polyethoxylated lauryl alcohol, polyethoxylated isotridecanol, polyethoxylated cetyl alcohol, polyethoxylated stearyl alcohol, poly-ethoxylates-co-propoxylates of laurylalcohol, poly-ethoxylates-co-propoxylates of cetylalcohol, poly-ethoxylates-co-propoxylates of isotridecylalcohol, poly-ethoxylates-co-propoxylates of stearylalcohol, and esters thereof, such as acetates;
- c.15 polyethyleneglycol arylethers and polyethyleneglycol/polypropyleneglycol arylethers, in particular polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of mono- or di-C₁-C₁₆-alkylphenoles, such as polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of nonylphenol, decylphenol, isodecylphenol, dodecylphenol or isotridecylphenol, polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of mono-, di- und tristerylphenoles; and the esters thereof, e.g. the acetates;
- c.16 C₆-C₂₂-alkylglucosides and C₆-C₂₂-alkyl polyglucosides;
- c.17 partial esters of polyols with C₆-C₂₂-alkanoic acids, in particular mono- and diesters of glycerine and mono-, di- and triesters of sorbitan, such as glycerine monostearate, sorbitanmonooleat, sorbitantristearat;
- c.18 polyethoxylates of C₆-C₂₂-alkylglucosides and polyethoxylates of C₆-C₂₂-alkyl polyglucosides;
- c.19 polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of C₆-C₂₂-fatty amines;
- c.20 polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of C₆-C₂₂-fatty acids and polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of hydroxyl C₆-C₂₂-fatty acids;
- c.21 polyethoxylates of partial esters of polyols with C₆-C₂₂-alkanoic acids, in particular polyethoxylates of mono- and diesters of glycerine and polyethoxylates of mono-, di- and triesters of sorbitan, such as polyethoxylates of glycerine monostearate, polyethoxylates of sorbitanmonooleat, polyethoxylates of sorbitanmonostearat and polyethoxylates of sorbitantristearat;
- c.22 polyethoxylates of vegetable oils or animal fats such as corn oil ethoxylate, castor oil ethoxylate, tallow oil ethoxylate;

49
58

- c.23 polyethoxylates of fatty amines, fatty amides or of fatty acid diethanolamides.
- c.24 polyethoxylates and poly-ethoxylates-co-propoxylates of mono-, di- und tristyrylphenoles; and the esters thereof, e.g. the acetates; and
- c.25 non-ionic block copolymers comprising at least one poly(ethylene oxide) moiety
- 5 PEO and at least one polyether moiety PAO derived from C₃-C₁₀-alkylene oxides and/or styrene oxide, in particular polyoxyethylene-polyoxypropylene-blockcopolymers.
- c.26 non-ionic graft copolymers containing polyethylene oxide moiety PEO grafted on a non-ionic, hydrophilic polymeric backbone.

10

The terms polyethyleneglycol, polyethoxylates and polyethoxylated refer to polyether radicals derived from ethyleneoxide. Likewise, the term poly-ethoxylate-co-propoxylate refers to a polyether radical derived from a mixture of ethyleneoxide and propylenoxide. Thus polyethoxylates have repeating units of the formula [CH₂CH₂O] while poly-

15 ethoxylate-co-propoxylate have repeating units of the formulae [CH₂CH₂O] and [CH(CH₃)CH₂O]. The surfactants c.14, c.15 and c.18 to c.24 may belong to the group of non-polymeric surfactants or to the group of polymeric surfactants, depending on the number of alkylene oxide repeating units. In the surfactants of these groups, the number of such repeating units will generally range from 2 to 200, in particular from 3

20 to 100, especially from 3 to 50. The surfactants of the groups c.17 and c.18 belong to non-polymeric surfactants while the surfactants of groups c.25 and c.26 are usually polymeric surfactants.

Amongst non-ionic surfactants those of the groups c.14, c.15, c.24, c.25 and c.26 and

25 mixtures thereof are preferred.

In the group of surfactants c.14 preference is given to polyethoxylates and poly(ethoxylate-co-propoxylates) of linear C₈-C₂₂ alkanols. Likewise preferred are poly(ethoxylate-co-propoxylates) of C₁-C₁₀ alkanols, with particular preference given to

30 butanol. Amongst the surfactants c.14 those are preferred which have a number average molecular weight M_N of not more than 5000 Dalton. Particular preference is given to poly(ethoxylate-co-propoxylates) of C₁-C₁₀ alkanols, having a number average molecular weight M_N of from 500 to 5000 Dalton. Particularly suitable examples include Atlox® G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol®XD and the like.

35

In the surfactants of the group c.24 a phenoxy radical carries 1, 2 or 3 styryl moieties and a polyethylene oxide moiety PEO or a poly(ethylenoxide-co-propylenoxide) moiety PEO/PPO. The PEO moiety typically comprises from 5 to 50 ethylene oxide groups. Preferred surfactants c.24 may be represented by the formula (C₂H₄O)_n • C₃₀H₃₀O,

50
51

wherein n is an integer of from 5 to 50 and $C_{30}H_{30}O$ represents a tri(styryl) phenol group. A particularly suitable example is Soprophor® BSU (Rhodia).

- The non-ionic block copolymers of the surfactant class c.25 comprise at least one poly(ethylene oxide) moiety PEO and at least one hydrophobic polyether moiety PAO. The PAO moiety usually comprises at least 3, preferably at least 5, in particular 10 to 100 repeating units (number average) which are derived from C_3 - C_{10} alkylene oxides, such as propylene oxide, 1,2-butylene oxide, cis- or trans-2,3-butylene oxide or isobutylene oxide, 1,2-pentene oxide, 1,2-hexene oxide, 1,2-decene oxide and styrene oxide, among which C_3 - C_4 alkylene oxides are preferred. Preferably, the PAO moieties comprise at least 50 % by weight, and more preferably at least 80 % by weight of repeating units derived from propylene oxide. The PEO moieties usually comprise at least 3, preferably at least 5, and more preferably at least 10 repeating units derived from ethylene oxide (number average). The weight ratio of PEO moieties and PAO moieties (PEO:PAO) usually ranges from 1:10 to 10:1, preferably from 1:10 to 2:1, more preferably from 2:8 to 7:3 and in particular from 3:7 to 6:4. Those surfactants c3) are preferred which have a number average molecular weight M_n ranging from more than 1200 to 100000 Dalton, preferably from 2000 to 60000 Dalton, more preferably from 2500 to 50000 Dalton and in particular from 3000 to 20000 Dalton. In general, the PEO moieties and the PAO moieties make up at least 80 % by weight, and preferably at least 90 % by weight, e.g. 90 to 99.5 % by weight, of the non-ionic block copolymer surfactants c3). Suitable surfactants c3) are described e.g. in WO2006/002984, in particular those having the formulae P1 to P5 given therein.
- The non-ionic block copolymer surfactants of the group c.25 described herein are commercially available e.g. under the trade names Pluronic®, such as Pluronic® P 65, P84, P 103, P 105, P 123 and Pluronic® L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 and L 121, Pluraflo® such as Pluraflo® L 860, L1030 and L 1060; Tetronic®, such as Tetronic® 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (BASF Aktiengesellschaft), Agrilan® AEC 167 and Agrilan® AEC 178 (Akcros Chemicals), Antarox® B/848 (Rhodia), Berol® 370 and Berol® 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry), Dowfax® 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 and 81 N10 (Dow Europe), Genapol® PF (Clariant), Monolan®, such as Monolan® PB, Monolan® PC, Monolan® PK (Akcros Chemicals), Panox® PE (Pan Asian Chemical Corporation), Symperonic®, such as Symperonic® PE/L, Symperonic® PE/F, Symperonic® PE/P, Symperonic® PE/T (ICI Surfactants), Tergitol® XD, Tergitol® XH and Tergitol® XJ (Union Carbide), Triton® CF-32 (Union Carbide), Teric PE Series (Huntsman) and Witconol®, such as Witconol® APEB, Witconol® NS 500 K and the like. Among these, the Pluronic® and

the Pluraflo® block copolymers are preferred, particularly suitable examples being Pluronic® P105 and Pluraflo® 1060, and the like.

Preferred graft copolymers of the group c.26 contain, in polymerised form, (i) methyl esters or hydroxyl-C₂-C₃-alkyl esters of C₃-C₅ monoethylenically unsaturated carboxylic acid monomers, such as methyl acrylate, methyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate and hydroxyethyl methacrylate and (ii) polyethylenoxide groups which are attached either via ester linkages or ether linkages to the polymer backbone. In a preferred embodiment, the backbone of the surfactants c.26 contains, in polymerized form, methyl methacrylate and polyethylene oxide esters of methacrylic acid, a particularly suitable example being Atlox® 4913 (Akzo Nobel), and the like.

In a very preferred embodiment of the present invention, the liquid pesticide compositions comprise at least one polymeric surfactant of the groups c.24, c.25 and c.26 and at least one further surfactant, selected from non-polymeric non-ionic surfactants, anionic non-polymeric surfactants and anionic polymeric surfactants. Preferably the further surfactant is selected from the groups c.8, c.9, c.14 and c.15.

Thus, a very preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular metaflumizone;
- b) 30 to 94,9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water and polyhydric C₂-C₄ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric C₂-C₄ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of from 40:1 to 10:1;
- c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of a combination of at least one non-ionic polymeric surfactant of the groups c.24, c.25 and c.26, and at least one further surfactant, in particular a non-ionic non-polymeric surfactant and/or an anionic surfactant, which is preferably selected from the surfactants of the groups c.8, c.9, c.14 and c.15, the weight ratio of

82
53

polymeric surfactant and further surfactant being preferably from 1:5 to 5:1, in particular from 1:3 to 3:1, and the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;

- 5 wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 μm , frequently of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 10 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.

- In a another preferred embodiment of the present invention, the compositions comprise at least one anionic polymeric surfactant selected from the class of surfactants c.9 as 15 described above, and optionally one or two further surfactants, selected from non-polymeric non-ionic surfactants, polymeric non-ionic surfactants, and anionic non-polymeric surfactants. If present, the further surfactant is preferably selected from surfactants of the groups c.8, c.14, c.15, c.24, c.25 and c.26.

- 20 Thus, a very preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in 25 particular metaflumizone;
- b) 30 to 94.9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the 30 solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water and polyhydric C₂-C₄ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric C₂-C₄ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of 35 from 40:1 to 10:1;
- c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of a combination of at least one anionic polymeric surfactant of the group c.9, and one or two further surfactants, selected from non-polymeric non-ionic

53
54

surfactants, polymeric non-ionic surfactants, and anionic non-polymeric surfactants, which are preferably selected from surfactants of the groups c.8, c.14, c.15, c.24, c.25 and c.26, the weight ratio of anionic surfactant and further surfactant being preferably from 1:10 to 10:1, in particular from 1:3 to 3:1, and the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 μm , frequently of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.

In a particular preferred embodiment, the composition of the invention contain one or more non-ionic polymeric surfactants which are selected from the group c.25, one or more anionic surfactant which are selected from the groups c.8 and c.9 and optionally a further non-ionic surfactant, which is selected from the groups c.14, c.15 and c.24.

Thus, a very preferred embodiment of the present invention relates to a pesticide composition, which contains:

- a) 5 to 60 % by weight, in particular from 10 to 55 % by weight, more preferably from 20 to 50 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide N-phenylsemicarbazone compound of the general formula A, in particular metaflumizone;
- b) 30 to 94,9 % by weight, in particular from 40 to 89.5 % by weight, more preferably from 45 to 79 % by weight, based on the total weight of the composition, of a solvent selected from water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar, particularly less than 0.2 g/l, and more particularly less than 0.02 g/l, with preference given to mixtures of water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohols, wherein the weight ratio of water and polyhydric $\text{C}_2\text{-C}_4$ alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1; more preferably in the range of from 50:1 to 2:1; and most preferably in the range of from 40:1 to 10:1;
- c) from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 15 % by weight and in particular from 1 to 10 % by weight, based on the total weight of the composition, of a combination of one or more non-ionic polymeric surfactants which are selected from the group c.25, one or more anionic surfactant which are selected

from the groups c.8 and c.9 and optionally one or more further non-ionic non-polymeric surfactants, which are selected from the groups c.14, c.15 and c.24., and the weight ratio of the insecticide compound A to the surfactant being preferably in the range of from 2:1 to 50:1, and particularly from 3:1 to 20:1;

- 5 wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 μm , frequently of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 10 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm.

- The components a), b) and c) (i.e. compound A, solvent and surfactant) will generally make up at least 90% by weight, preferably at least 95 % by weight of the total weight 15 of the composition. Usually the composition does not contain polymeric material, except for polymeric surfactants and polymeric viscosity-modifying agents.

- The compositions according to the invention may also comprise customary additives, for example viscosity-modifying additives (thickeners), antifoams, bactericides and 20 antifreeze agents. Such additives may be incorporated into the compositions of the invention either before or after step (i) of the preparation process described herein has been carried out. Preferably, these additives are added after step (ii) of the preparation process described herein has been carried out. The amount of additives will generally not exceed 10 % by weight, in particular 5 % by weight of the total weight of the 25 composition.

- Suitable thickeners are compounds which confer a pseudoplastic flow behavior to the formulation, i.e. high viscosity at rest and low viscosity in the agitated stage. Mention may be made, in this connection, for example, of commercial thickeners based on 30 polysaccharides, such as Xanthan Gum[®] (Kelzan[®] from Kelco; Rhodopol[®] 23 from Rhone Poulenc or Veegum[®] from R.T. Vanderbilt), or phyllosilicates which may be hydrophobized, such as Attaclay[®] (from Engelhardt). Xanthan Gum[®] is a preferred thickener.

- 35 Antifoam agents suitable for the dispersions according to the invention are, for example, silicone emulsions (such as, for example, Silikon[®] SRE, Wacker or Rhodorsil[®] from Rhodia), long-chain alcohols, fatty acids, organofluorine compounds and mixtures thereof.

5 Bactericides can be added to stabilize the compositions according to the invention against attack by microorganisms. Suitable bactericides are, for example, based on isothiazolones such as the compounds marketed under the trademarks Proxel® from Avecia (or Arch) or Acticide® RS from Thor Chemie and Kathon® MK from Rohm & Haas.

10 The compositions of the invention may optionally comprise also pigments or dyes, in particular, if the composition is intended for seed treatment purposes. Suitable pigments or dyes for seed treatment formulations are pigment blue 15:4, pigment blue 15:3, pigment blue 15:2, pigment blue 15:1, pigment blue 80, pigment yellow 1, pigment yellow 13, pigment red 112, pigment red 48:2, pigment red 48:1, pigment red 57:1, pigment red 53:1, pigment orange 43, pigment orange 34, pigment orange 5, pigment green 36, pigment green 7, pigment white 6, pigment brown 25, basic violet 10, basic violet 49, acid red 51, acid red 52, acid red 14, acid blue 9, acid yellow 23, 15 basic red 10, basic red 108.

20 In addition, the aqueous active compound compositions according to the invention can be formulated with conventional binders, for example aqueous polymer dispersions, water-soluble resins, for example water-soluble alkyd resins, or waxes.

The compositions of the present invention can be prepared by a process comprising the following steps:

- (i) providing a suspension of the compound A in a mixture of the solvent and the surfactant;
- 25 (ii) reducing the particle size of compound A present in the suspension of step (i) to a volume median diameter of less than 1 µm, frequently to a volume median diameter of not more than 0.9 µm, preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in 30 particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm as determined by dynamic light scattering.

35 In order to prepare the suspension of step (i), the pesticide compound A, the solvent and the surfactant are mixed in any conventional mixing device which is capable of providing sufficient shear to form the desired suspension. Suitable mixing devices include in particular high shear mixers, such as Ultra-Turrax apparatus, static mixers, e.g. systems having mixing nozzles, agitator bead mills, colloid mills con mills and other homogenizers.

56
57

In general, the sequence in which the individual components are combined is not critical. However, it may be advantageous to carry step (i) out by firstly mixing the solvent and the surfactant until a homogenous mixture is obtained, and then adding the insecticide compound a) with shear to said homogenous mixture. Thus, step (i) yields a mixture of the components a), b) and c), wherein the insecticide compound A is present in the form of solid particles which are dispersed in the homogeneous phase formed by the solvent and the surfactant. Typically, the mixture of the components a), b) and c) is obtained from step (i) in the form of a slurry having a solids content in the range of from 5 to 70 % by weight, particularly from 15 to 60 % by weight, and more particularly from 25 to 50 % by weight, based on the total weight of the slurry.

In general, the solid insecticide compound a) of formula (A) which is used in the preparation of the suspension of step (i) may be amorphous, crystalline or semicrystalline and is employed in particulate form, e.g. as a powder, as crystals, as a granulate or as a comminuted solidified melt. The particles of the solid active compound may be of regular or irregular shape, e.g. of spherical or virtually spherical form or in the form of needles. Generally, before being introduced in step (i), the solid insecticide compound particles essentially will have mean dimensions of more than 1 μm , e.g. in the range of from 1.5 to 1000 μm , particularly from 2 to 100 μm , and more particularly from 2.5 to 10 μm , as determined by dynamic light scattering.

The mixture obtained from step (i), i.e. in the form of a suspension, is subjected to suitable means for reducing the particle size of the a.i. particles present in the mixture to a particle size of less than 1 μm , frequently to a volume median diameter of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm, as determined by dynamic light scattering. The step (ii) may be carried out by any physical attrition method, such as grinding, crushing or milling, in particular by wet grinding or wet milling, including e.g. bead milling, hammer milling, jet milling, air classifying milling, pin milling, cryogenic grinding processes and the like.

Steps (i) and (ii) are usually performed subsequently. However it is also possible to perform these steps together.

In a preferred embodiment of the invention, step (ii) is carried out by bead milling. In particular, bead sizes in the range of from 0.05 to 5 mm, more particularly from 0.2 to 2.5 mm, and most particularly from 0.5 to 1.5 mm have been found to be suitable. In

58

general, bead loadings in the range of from 40 to 99 %, particularly from 70 to 97 %, and more particularly from 65 to 95 % may be used.

Step (ii) is carried out in apparatus suitable for this purpose, in particular apparatus
5 suitable for wet grinding or wet milling methods as necessitated by the presence of the solvent b. Such apparatus are generally known. Thus, step (ii) is preferably carried out in mills, such as ball mills or bead mills, agitator ball mills, circulating mills (agitator ball mills with pin grinding system), disk mills, annular chamber mills, double cone mills, triple roll mills, batch mills, colloid mills, and media mills, such as sand mills. To
10 dissipate the heat energy introduced during the grinding process, the grinding chambers are preferably fitted with cooling systems. Particularly suitable is the ball mill Drais Superflow DCP SF 12 from DRAISWERKE, INC. 40 Whitney Road. Mahwah, NJ 07430 USA, a Drais Perl Mill PMC from DRAISWERKE, INC., the circulating mill system ZETA from Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, the disk mill from Netzsch
15 Feinmahltechnik GmbH, Selb, Germany, the bead mill Eiger Mini 50 from Eiger Machinery, Inc., 888 East Belvidere Rd., Grayslake, IL 60030 USA and the bead mill DYNO-Mill KDL from WA Bachofen AG, Switzerland.

The time required for reducing the particle size depends in a manner known per se on
20 the desired grade of fineness or the desired particle size of the active compound particle and can be determined by the person skilled in the art in standard experiments. Grinding times in the range of e.g. from 1 to 48 hours have been found to be suitable, although a longer period of time is also conceivable. A grinding time of 2 to 24 hours is preferred.

25 The pressure and temperature conditions during comminution are generally not critical; thus, for example, atmospheric pressure has been found to be suitable. Temperatures e.g. in the range of from 10°C to 100°C have been found to be suitable; the chosen temperatures are usually temperatures at which the active compound a) is present as a
30 solid.

The liquid pesticide compositions according to the invention can, after, or in particular before a formulation with additives, be converted by customary drying methods, in particular by spray-drying or freeze-drying, into powder compositions.

35 Before or during drying, a drying or spray auxiliary may be added. Suitable drying or spray auxiliaries for drying aqueous dispersions are known. These include protective colloids, such as polyvinyl alcohol, in particular polyvinyl alcohol having a degree of hydrolysis of > 70%, carboxylated polyvinyl alcohol, phenolsulfonic acid/formaldehyde

58
59

condensates, phenolsulfonic acid/urea/formaldehyde condensates, naphthalenesulfonic acid/formaldehyde condensates, naphthalenesulfonic acid/formaldehyde/urea condensates, polyvinylpyrrolidone, copolymers of maleic acid (or maleic anhydride) and vinylaromatics such as styrene and ethoxylated derivatives thereof, 5 copolymers of maleic acid or maleic anhydride with C₂-C₁₀-olefins, such as diisobutene, and ethoxylated derivatives thereof, cationic polymers, for example homo- and copolymers of N-alkyl-N-vinylimidazolium compounds with N-vinyl lactams and the like, and also inorganic anti-blocking agents (sometimes also termed as anti-caking agents), such as silicic acid, in particular pyrogenic silica, alumina, calcium carbonate 10 and the like. The drying auxiliaries are usually employed in an amount of from 0.1 to 20% by weight, based on the weight of the active compound particles in the liquid pesticide composition of the present invention.

The powder compositions obtained by drying the liquid compositions of the present 15 invention are redispersible in water and have the same advantages as the liquid compositions. In particular the average particle size of the compound A particles in an aqueous liquid that is obtained dilution with water of such a powder composition is in the same range as given above for the liquid compositions. The powder compositions according to the invention are, like the liquid compositions, suitable for crop protection 20 and the protection of materials, so that what is said below with regard to the use of the liquid compositions applies correspondingly also to the pulverulent compositions. Here, the powder compositions according to the invention may, depending on the area of use, be applied as such, in the form of aqueous resuspended formulations or they may be used for preparing solid formulations such as wettable powders or granules.

25 Solid formulations containing the powder compositions of the invention usually contain inert solid carriers. Solid carriers include, for example, mineral earths, such as silica gels, finely divided silicic acid, silicates, talc, kaolin, attaclay, limestone, lime, chalk, bole, loess, clay, dolomite, diatomaceous earth, calcium sulfate and magnesium 30 sulfate, magnesium oxide, ground synthetic materials, fertilizers, such as, for example, ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate, ureas and products of vegetable origin, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal and nutshell meal, cellulose powders and other solid carriers.

35 As a result of aggregation processes, larger particle sizes, e.g. in the range of from 500 nm to 100 µm or up to several hundreds of micrometers, are frequently observed after the drying process has been completed. However, in general, the actual particle size is much higher, i.e. the primary particle size of the aggregated insecticide compound particles is much smaller and is in the ranges which initially have been obtained after

the step (ii) has been carried out. Hence, the aggregates which have been formed upon drying are essentially broken up when being resuspended in aqueous medium, thus again yielding the desired particle sizes of less than 1 μm , frequently to a volume median diameter of not more than 0.9 μm , preferably not more than 800 nm, in particular not more than 700 nm, more preferably of not more than 500 nm, e.g. from 10 to < 1000 nm, frequently from 20 to 900 nm, preferably from 50 to 800 nm, in particular from 70 to 700 nm and more preferably from 100 to 500 nm, as determined by dynamic light scattering.

- 10 In general, the liquid pesticide compositions as described herein can be used for combating harmful pests including arthropod pests and nematode pests. For this purpose, the compositions may be applied as such or are preferably applied after dilution with water. Preferably, for various purposes of end user application, a so-called aqueous spray-liquor is prepared by diluting the liquid insecticide concentrate
- 15 compositions of the present invention with water, e.g. tap water.

It is, however, also possible to use the liquid pesticide compositions of the present invention for preparing other formulation types and/or formulations containing active ingredients different from those of the formula A, in particular coformulations with

20 fungicides or other insecticides.

In general, the application rate of the pure insecticide compound a) will be in the range of from 0.01 to 0.5 kg/ha, preferably from 0.05 to 0.4 kg/ha and in particular 0.1 to 0.3 kg/ha of active compound A. For application in the field, the diluted compositions

25 (spray-liquors) are applied to e.g. plants or soils mainly by spraying, in particular foliar spraying. Application can be carried out by customary spraying techniques using, for example, water as carrier and spray liquor rates of from about 100 to 1 000 l/ha (for example from 300 to 400 l/ha). Application of the preparations by the low-volume and the ultra-low-volume method is possible, as is their application in the form of

30 microgranules.

In principle, the compositions of the present invention can be used in all areas of plant and crop protection and of the protection of materials for controlling harmful organisms or for promoting plant growth. In particular, the compositions of the invention can be

35 employed both for protecting plants and for protecting materials against attack by such animal pests. It is also possible to treat plants and materials that have been attacked with the compositions according to the invention and to destroy the damaging organisms or at least to inhibit their growth, so that they cause no damage.

60
61

The compositions of the invention are particularly suitable in the different areas of the protection of materials against attack by animal pests. Using the compositions according to the invention, it is possible, for example, to protect cellulose-containing materials, such as wood, and also skins, hides, leather, textiles, nonwovens and the like effectively against attack by animal pests.

In general, the compositions of the invention may be applied against the following pests:

10 Insects from the order of the

- lepidopterans (Lepidoptera), for example *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earlas insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria boulliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pillariana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* and *Zelraphera canadensis*,
- beetles (Coleoptera), for example *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*,

- Epilachna varivestis, Epitrix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligethes aeneus,
- 5 Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae, Ortiorrhynchus sulcatus, Ortiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga sp., Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus and Sitophilus granaria,
- 10
- dipterans (Diptera), for example Aedes aegypti, Aedes vexans, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Ceratitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Contarinia sorghicola, Cordylobia anthropophaga, Culex pipiens, Dacus cucurbitae, Dacus oleae,
 - 15 Dasineura brassicae, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsitans, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hylemyia platura, Hypoderma lineata, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mayetiola destructor, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Oscinella frit, Pegomya
 - 20 hysocyami, Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Tabanus bovinus, Tipula oleracea and Tipula paludosa,
- thrips (Thysanoptera), e.g. Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis,
 - 25 Frankliniella tritici, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi and Thrips tabaci,
- hymenopterans (Hymenoptera), e.g. Athalia rosae, Atta cephalotes, Atta sexdens, Atta texana, Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea,
 - 30 Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata and Solenopsis invicta,
- heteropterans (Heteroptera), e.g. Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris,
 - 35 Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis and Thyanta perditor,
- homopterans (Homoptera), e.g. Acyrthosiphon onobrychis, Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis pomi, Aphis gossypii, Aphis

21
63

- grossulariae, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyramis*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiae*, and *Viteus vitifolii*;
- 15
- termites (Isoptera), e.g. *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* und *Termes natalensis*;
- 20
- orthopterans (Orthoptera), e.g. *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* and *Tachycines asynamorus*.
- 25
- Arachnoidea, such as arachnids (Acarina), e.g. of the families Argasidae, Ixodidae and Sarcoptidae, such as *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, and Eriophyidae spp. such as *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* and Eriophyes sheldoni; Tarsonemidae spp. such as *Phytonemus pallidus* and *Polyphagotarsonemus latus*; Tenuipalpidae spp. such as *Brevipalpus phoenicis*; Tetranychidae spp. such as *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* and *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, and *Oligonychus pratensis*;
- 30
- 35

53
64

- Nematodes, especially plant parasitic nematodes such as root knot nematodes, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, and other *Meloidogyne* species; cyst-forming nematodes, *Globodera rostochiensis* and other *Globodera* species; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*,
5 *Heterodera trifolii*, and other *Heterodera* species; Seed gall nematodes, *Anguina* species; Stem and foliar nematodes, *Aphelenchoides* species; Sting nematodes, *Belonolaimus longicaudatus* and other *Belonolaimus* species; Pine nematodes, *Bursaphelenchus xylophilus* and other *Bursaphelenchus* species; Ring nematodes, *Criconema* species, *Criconemella* species, *Criconemoides* species, *Mesocriconema*
10 species; Stem and bulb nematodes, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* and other *Ditylenchus* species; Awl nematodes, *Dolichodorus* species; Spiral nematodes, *Helicotylenchus multicinctus* and other *Helicotylenchus* species; Sheath and sheathoid nematodes, *Hemicycliophora* species and *Hemicriconemoides* species; *Hirshmanniella* species; Lance nematodes, *Hoploaimus* species; false rootknot
15 nematodes, *Nacobbus* species; Needle nematodes, *Longidorus elongatus* and other *Longidorus* species; Lesion nematodes, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* and other *Pratylenchus* species; Burrowing nematodes, *Radopholus similis* and other *Radopholus* species; Reniform nematodes, *Rotylenchus robustus* and other *Rotylenchus* species;
20 *Scutellonema* species; Stubby root nematodes, *Trichodorus primitivus* and other *Trichodorus* species, *Paratrichodorus* species; Stunt nematodes, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* and other *Tylenchorhynchus* species; Citrus nematodes, *Tylenchulus* species; Dagger nematodes, *Xiphinema* species; and other plant parasitic nematode species.
- 25
- The compositions according to the invention may also be used to combat rice phatogens such as rice water weevil (*Lissorhoptrus oryzaphilus*), rice stem borer (*Chilo suppressalis*), rice leaf roller, rice leaf beetle, rice leaf miner (*Agromyca oryzae*),
leafhoppers (*Nephotettix* spp.; especially smaller brown leafhopper, green rice
30 leafhopper), planthoppers (*Delphacidae*; especially white backed planthopper, brown rice planthopper), stinkbugs.

- The liquid pesticide compositions of the invention may also be applied against non-crop
35 pests, either as such or as an aqueous dilution or as a powder composition as described above. Therefore the invention also relates to a method for controlling non-crop pests comprising contacting the pests or their food supply, habitat, breeding grounds or their locus with formulation according to the invention comprising at least a compound of the formula A.

The invention further relates to the use of a composition according to the present invention for the protection of non-living organic materials against non-crop pests.

Non-crop pests are pests of the classes Chilopoda and Diplopoda and of the orders
5 Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Thysanura, Phthiraptera, Araneida, Parasitiformes and Acaridida, for example:

- centipedes (Chilopoda), e.g. *Scutigera coleoptrata*,
- 10 • millipedes (Diplopoda), e.g. *Narceus* spp.,
- spiders (Araneida), e.g. *Latrodectus mactans*, and *Loxosceles reclusa*,
- scabies (Acaridida): e.g. *Sarcoptes* sp,
- ticks and parasitic mites (Parasitiformes): ticks (Ixodida), e.g. *Ixodes scapularis*,
15 *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhiphicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* and parasitic mites (Mesostigmata), e.g. *Ornithonyssus bacoti* and *Dermanyssus gallinae*,
- termites (Isoptera), e.g. *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*,
20 *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*, and *Coptotermes formosanus*,
- cockroaches (Blattaria - Blattodea), e.g. *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*,
25 *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, and *Blatta orientalis*,
- flies, mosquitoes (Diptera), e.g. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*,
30 *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*,
35 *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp.,
Hypoderma lineata, *Leptoconops torrens*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonina* spp., *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*,

- Sarcophaga sp., Simulium vittatum, Stomoxys calcitrans, Tabanus bovinus, Tabanus atratus, Tabanus lineola, and Tabanus similis,
- Earwigs (Dermaptera), e.g. forficula auricularia,
 - true bugs (Hemiptera), e.g. Cimex lectularius, Cimex hemipterus, Reduvius senilis, Triatoma spp., Rhodnius prolixus, and Arilus critatus,
 - ants, bees, wasps, sawflies (Hymenoptera), e.g. Crematogaster spp., Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata, Solenopsis invicta, Solenopsis richteri, Solenopsis xyloni, Pogonomyrmex barbatulus, Pogonomyrmex californicus, Dasymutilla occidentalis, Bombus spp. Vespula squamosa, Paravespula vulgaris, Paravespula pennsylvanica, Paravespula germanica, Dolichovespula maculata, Vespa crabro, Polistes rubiginosa, Camponotus floridanus, and Linepithema humile,
 - crickets, grasshoppers, locusts (Orthoptera), e.g. Acheta domestica, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femurrubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Schistocerca americana, Schistocerca gregaria, Dociostaurus maroccanus, Tachycines asynamorus, Oedaleus senegalensis, Zonozelus variegatus, Hieroglyphus daganensis, Kraussaria angulifera, Calliptamus italicus, Chortoicetes terminifera, and Locustana pardalina,
 - fleas (Siphonaptera), e.g. Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, Xenopsylla cheopis, Pulex irritans, Tunga penetrans, and Nosopsyllus fasciatus,
 - silverfish, firebrat (Thysanura), e.g. Lepisma saccharina and Thermobia domestica,
 - lice (Phthiraptera), e.g. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pthirus pubis, Haematopinus eurysternus, Haematopinus suis, Linognathus vituli, Bovicola bovis, Menopon gallinae, Menacanthus stramineus and Solenopotes capillatus.

For example, compositions according to the invention can be used for the protection of non-living organic materials, including but are not limited to house-hold goods, such as fats, oils, mono- oligo- or polyorganosaccharides, proteins, or fresh or decaying fruits; cellulose-containing materials, e.g. wooden materials, such as houses, trees, board fences, or sleepers and also paper; and also construction materials, furniture, leathers, animal, plant and synthetic fibers, vinyl articles, electric wires and cables as well as styrene foams.

Furthermore, a composition according to the invention can be used for the protection of non-living organic materials against non-crop pests selected from the group consisting of the class Diplopoda and of the orders Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, and Thysanura.

5

The present invention also relates to a method for the protection of non-living organic materials against non-crop pests as mentioned above comprising contacting the pests or their food supply, habitat, breeding grounds, their locus or the non-living organic materials themselves with an pesticidally effective amount of a composition according to the invention.

10

Furthermore, a composition according to the invention can be used for protecting cellulose-containing non-living organic materials, e.g. for protecting cellulose-containing non-living organic materials against non-crop pests from the Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Hymenoptera, and Orthoptera orders, most preferably the Isoptera orders.

15

The present invention also provides a method for protecting cellulose-containing non-living organic materials against non-crop pests, preferably from the Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Hymenoptera, and Orthoptera orders, most preferably the Isoptera orders, comprising contacting the pests or their food supply, habitat, breeding grounds, their locus or the cellulose-containing non-living organic materials themselves with a composition according to the invention.

20

Furthermore, a composition according to the invention can be used for for protecting mono- oligo- or polysaccharides and proteins.

25

Furthermore, a composition according to the invention can be used for protection of mono- oligo- or polysaccharides and proteins against non-crop pests selected from the Dermaptera, Diplopoda, Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Hymenoptera, Orthoptera and Tysanura orders, most preferably the Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), and Hymenoptera orders.

30

Furthermore, a composition according to the invention can be used for used for protection of animals against non-crop pest of the class Chilopoda, and of the orders Araneida, Hemiptera, Diptera, Phthiraptera, Siphonaptera, Parasitiformes and Acaridida by treatment of the pests in water bodies and/or in and around buildings, including but not limited to walls, ground, manure piles, turf grass, pastures, sewers and materials used in the construction of buildings and also mattresses and bedding, with a formulation according to the present invention.

35

67
68

Animals include warm-blooded animals, including humans and fish. Thus, a formulation according to the invention can be used for protection of warm-blooded animals, such as cattle, sheep, swine, camels, deer, horses, poultry, rabbits, goats, dogs and cats.

5

Furthermore, a composition according to the invention can be used for protecting wooden materials such as trees, board fences, sleepers, etc. and buildings such as houses, outhouses, factories, but also construction materials, furniture, leathers, fibers, vinyl articles, electric wires and cables etc. from ants and/or termites, and for
10 controlling ants and termites from doing harm to crops or human being (e.g. when the pests invade into houses and public facilities). A formulation according to the invention can be applied not only to the surrounding soil surface or into the under-floor soil in order to protect wooden materials but it can also be applied to lumbered articles such as surfaces of the under-floor concrete, alcove posts, beams, plywoods, furniture, etc.,
15 wooden articles such as particle boards, half boards, etc. and vinyl articles such as coated electric wires, vinyl sheets, heat insulating material such as styrene foams, etc. In case of application against ants doing harm to crops or human beings, the ant control composition of the present invention is directly applied to the nest of the ants or to its surrounding or via bait contact.

20

Furthermore, a composition according to the invention can be applied preventively to places at which occurrence of the pests is expected.

The invention furthermore comprises seeds treated with the formulation according to
25 the present invention.

Suitable seeds are for example various crop seeds, fruit species, vegetables, spices and ornamental seed, for example corn/maize (sweet and field), durum wheat, soybean, wheat, barley, oats, rye, triticale, bananas, rice, cotton, sunflower, potatoes,
30 pasture, alfalfa, grasses, turf, sorghum, rapeseed, Brassica spp., sugar beet, eggplants, tomato, lettuce, iceberg lettuce, pepper, cucumber, squash, melon, bean, dry-beans, peas, leek, garlic, onion, cabbage, carrot, tuber such as sugar cane, tobacco, coffee, turf and forage, cruciferous, cucurbits, grapevines, pepper, fodder beet, oil seed rape, pansy, impatiens, petunia and geranium.

35

The following examples are intended to further illustrate the present invention without limiting its scope in any way.

I. Analytics:

68
69

Particle sizes were determined by dynamic light scattering with a Malvern Mastersizer 2000 system at 25°C. All particle sizes cited herein are volume average particle diameters $d(0.5)$ or $d(v, 0.5)$.

5

II. Ingredients:

- Surfactant 1: 32 % by weight aqueous solution of graft-copolymer based on methyl methacrylate and polyethylene oxide- Atlox® 4913 (Uniqema)
- 10 Surfactant 2: Sodium salt of a naphthalene sulfonic acid formaldehyde condensate - Morwet® D425 (Akzo Nobel)
- Surfactant 3: Ethoxylated Tristyrylphenol - Soprophor®BSU (Rhodia)
- Surfactant 4: Blockcopolymer of ethylene oxide and propylene oxide, M_N 6500, EO/PO ratio 50:50 - Pluronic® P105 (BASF AG)
- 15 Surfactant 5: Blockcopolymer of ethylene oxide and propylene oxide, M_N 7700, EO/PO ratio 60:40 - Pluraflo® 1060 (BASF AG)
- Surfactant 6: copolymer of styrene and acrylic acid - Atlox® Metasperse 500 L (Uniqema)
- Surfactant 7: mixture of alkyl naphthalene sulfonic acid sodium salt and sodium salt of dioctylsulfosuccinat - Morwet® EFW (Akzo Nobel)
- 20 Surfactant 8: C_1 - C_9 -alkylether of poly- C_2 - C_3 -alkylene glycol (M_N 2900) - Atlox® G5000 (Uniqema)
- Surfactant 9: Sodium salt of dioctylsulfosuccinat - Aerosol®OTB (Cytec)

25 III. Preparation of the compositions of the invention:

Example 1

- 30 Into 55 g of water, 3 g of surfactant 1 and 2 g of surfactant 8 were dissolved and then mixed until a homogenous phase was obtained. Then, 40 g of metaflumizone were added and dispersed using a high shear mixer. A slurry having a solids content of about 40 % by weight was obtained. The slurry was then passed through a bead mill (Eiger Mini 50) using 0.8 mm beads with a bead loading of 90 % until a particle size of 0.8 μm was achieved.

35

Example 2

Into 40 kg of water, 10 kg of propylene glycol, and 5 kg of surfactant 2 were dissolved and then mixed until a homogenous phase was obtained. Then, 45 kg of

69
70

metaflumizone have been added and dispersed using a high shear mixer. A slurry having a solids content of about 45 % by weight was obtained. The slurry was passed through a 5 liter bead mill (Drais) using 1.0 mm bead with a bead loading of 70 % until a particle size of 0.7 μm was achieved.

5

Example 3

Into 55 g of water, 7 g of ethylene glycol, 5 g of surfactant 2, and 3 g of surfactant 4 were dissolved and then mixed until a homogenous phase was obtained. Then, 30 g of metaflumizone were added and dispersed using a high shear mixer. A slurry having a solids content of about 30 % by weight was obtained. The slurry was passed through a bead mill (Dynamill) using 0.8 mm bead with a bead loading of 80 % until a particle size of 0.8 μm was achieved.

15 Example 4

Into 38.8 kg of water, 3.37 kg of surfactant 3, 1.1 kg of surfactant 5, and 2.72 kg of surfactant 9 were dissolved and then mixed until a homogenous phase has been obtained. Then, 25 kg of metaflumizone were added and dispersed using a high shear mixer. A slurry having a solids content of about 35.3 % by weight was obtained. The slurry was passed through a Drais 5 liter bead mill using 0.8 mm bead with a bead loading of 70 %. Samples were removed after 0.5, 4 and 13 hours, respectively, of bead milling, yielding particle sizes of about 2.44 μm , 0.71 μm and 0.26 μm , respectively.

25

Examples 5

According to the process described in example 1 the following pesticide compositions were prepared by applying different milling times. The compositions had the following overall composition:

30

- 34 % by weight of metaflumizone (purity 97 %);
- 5.2 % by weight of surfactant 3;
- 1.7 % by weight of surfactant 5;
- 4.3 % by weight of surfactant 9;
- 49 % by weight of water and
- 5.8 % by weight of propylene glycol.

35

Samples were removed after different milling times, respectively, of bead milling, yielding particle sizes of about 1.0 μm , 0.70 μm and 0.20 μm , respectively.

31

IV. Chemical stability

- 5 Liquid insecticide concentrate compositions obtained according to the method of example 4 have been stored at 20°C and 30°C, respectively, for a period of 24 months. The chemical stability has been assessed by measuring the respective particle sizes at distinct time intervals. The data obtained is listed in table 2, wherein particle sizes are given as volume median diameter in [µm].

10 Table 2*

Storage temperature	initial	3 m	6 m	9 m	12 m	18 m	24 m
20°C	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25
30°C	0.25	na	na	na	0.24	na	0.25

*) particle sizes in [µm]; na = not assessed; m = months

- 15 Since the particle sizes observed essentially remain unaltered over storage time, the liquid insecticide concentrate compositions of the present invention have good chemical stability properties.

V. Biological activity

- 20 The lethal concentrations LC_{50} and LC_{90} have been determined by evaluating the performance of the liquid insecticide concentrate compositions of the present invention against Southern Armyworm (*Spodoptera eridania*), third instar. A stock composition of the composition obtained from examples 4 or 5, respectively, was diluted into a container of water. Lima bean leaves were dipped into the thus prepared dilution and
25 allowed to air-dry. A single treated leaf was each placed topside-up onto water-moistened filter paper in multiple plastic petri dishes. Seven larvae were placed onto each leaf, and then each arena was sealed with petri dish covers. Each treatment was replicated 4-fold (1 replicate = 1 petri dish arena) with 7 insects. Following treatment application, infested plants were held in the laboratory under fluorescent lighting and at
30 a constant temperature of 26°C. Larval mortality/morbidity (i.e. number of dead larvae/number of larvae tested) was assessed at 5 days post-treatment.

- Table 3 lists the larval mortality/morbidity data which have been obtained for various concentrations of a.i. applied and which have resulted from using compositions of
35 example 4 having different mean particle sizes.

Handwritten signature and number 72.

Table 3: Results for the compositions of example 4

Concentration of a.i. applied [ppm]	Larval mortality/morbidity* [%]		
	d(0.5) = 2.44 µm	d(0.5) = 0.71 µm	d(0.5) = 0.26 µm
10.0	100.0	100.0	100.0
6.0	92.9	100.0	100.0
3.0	0.0	75.0	96.4
1.0	0.0	0.0	17.9
0.3	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0	0.0	0.0

*) number of dead larvae/number of larvae tested

- 5 The mortality levels based on the number of life larvae. From this data, the LC₅₀ and LC₉₀ values for each composition have been estimated via Log Dose-Probit analysis. The data obtained are summarized in table 4.

Table 4: Results for the compositions of example 4

Lethal Concen- tration Rates (LC)	Larval mortality/morbidity		
	d(0.5) = 2.44 µm	d(0.5) = 0.71 µm	d(0.5) = 0.26 µm
LC ₅₀	4.40	2.20	1.50
Biological benefit*	1	2	2.9
LC ₉₀	5.8	3.75	2.46
Biological benefit*	1	1.5	2.4

- 10 *) The biological benefit is the ratio of the LC values of the d(0.5) = 2.44 µm size sample (control, i.e. standard or typical SC) to the LC values of the d(0.5) = 0.71 µm and d(0.5) = 0.26 µm size sample, respectively.

- 15 Since the LC₅₀ and LC₉₀ for the samples having a d(0.5) of less than 1 µm are much lower than the d(0.5) = 2.44 µm size control sample, the biological benefit is increased significantly, namely by a factor in the range of from at least 1.5 to up to 2.9.

- 20 Similarly, mortality/morbidity data have been determined for various concentrations of a.i. applied by using compositions of example 5 having different mean particle sizes. From these data, the LC₅₀ and LC₉₀ values for each composition have been estimated via Log Dose-Probit analysis. The data obtained are summarized in tables 5 and 6.

Table 5: Results for the compositions of example 5

72
73

Concentration of a.i. applied [ppm]	Larval mortality/morbidity* [%]		
	d(0.5) = 1.0 µm	d(0.5) = 0.7 µm	d(0.5) = 0.2 µm
10.0	100.0	100.0	100.0
6.0	96.4	100.0	100.0
3.0	60.7	100.0	100.0
1.0	7.1	46.4	35.7
0.3	0.0	10.7	10.7
0.1	0.0	7.1	0.0

*) number of dead larvae/number of larvae tested

Table 6: Results for the compositions of example 5

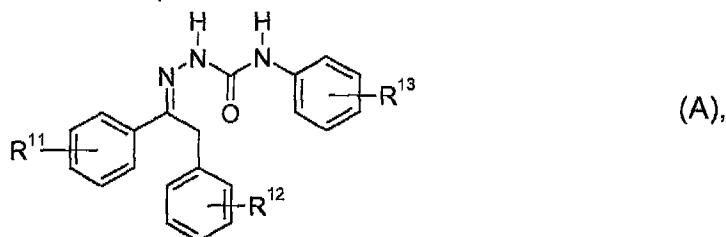
Lethal Concen- tration Rates (LC)	d(0.5) = 1.0 µm	d(0.5) = 0.7 µm	d(0.5) = 0.2 µm
LC ₅₀	2.41	0.79	0.98
Biological benefit*	1	3.1	2.5
LC ₉₀	4.88	2.78	2.47
Biological benefit*	1	1.8	2.0

*) The biological benefit is the ratio of the LC values of the d(0.5) = 1 µm size sample (control) to the LC values of the d(0.5) = 0.7 µm and d(0.5) = 0.2 µm size sample, respectively.

We claim:

1. A liquid pesticide composition, which comprises:

5 a) a pesticide compound of the formula A



- 10 wherein R^{11} and R^{12} are each independently hydrogen, halogen, CN, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkyl or C_1 - C_4 haloalkoxy and R^{13} is C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkyl or C_1 - C_4 haloalkoxy, or an agriculturally acceptable salt thereof;
- 15 b) a solvent selected from water and polyhydric C_2 - C_4 alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar;
- c) one or more surfactants;

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of less than 1 μ m.

- 20 2. The composition as claimed in claim 1, comprising
- a) from 5 to 60 % by weight, based on the total weight of the composition, of the compound A;
- b) from 30 to 94.9 %, based on the total weight of the composition, of solvent;
- 25 and
- c) from 0.1 to 20 % by weight, based on the total weight of the composition, of at least one surfactant.
- 30 3. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the weight ratio of the compound A to the surfactant is in the range of from 2:1 to 20:1.
4. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the solvent comprises a polyhydric C_2 - C_4 alcohol which is selected from the group consisting

of ethylene glycol, 1,2-propane diol, 1,3-propane diol, glycerol and 1,4-butane diol.

5. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein in the weight ratio of water to polyhydric alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1.
6. The composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the solvent comprises at least 99 % by weight of water, based on the total weight of the solvent present in the formulation.
7. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the surfactant comprises at least one anionic surfactant.
8. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the surfactant comprises at least one non-nionic surfactant.
9. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the surfactant comprises at least one polymeric surfactant.
10. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the pesticide compound of the formula A is 2-[2-(4-cyanophenyl)-1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethylidene]-N-[4-(trifluoromethoxy)phenyl]hydrazinecarboxamide.
11. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the particles of the pesticide compound of the formula A have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, in the range from 20 to 900 nm.
12. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the particles of the pesticide compound of the formula A have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, in the range from 50 to 800 nm.
13. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the particles of the pesticide compound of the formula A have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, in the range 100 to 500
14. A process for preparing a composition as claimed in any of the preceding claims, comprising the following steps:

75
76

- (i) providing a suspension of the compound A in a mixture of the solvent and the surfactant;
- (ii) reducing the particle size of compound A present in the suspension of step (i) to a volume median diameter of less than 1.0 μm , as determined by dynamic light scattering.
15. A process for preparing a composition as claimed in claim 14, wherein step (i) comprises mixing the solvent and the surfactant until a homogenous mixture is obtained, adding the compound A to said homogenous mixture and applying shear to the mixture containing the compound A.
16. A process as claimed in claim 14 or 15, wherein step (ii) comprises subjecting the suspension of step (i) to milling.
17. A powder composition, which is obtained by drying a liquid pesticide composition as claimed in any of claims 1 to 13.
18. An aqueous composition in the form of a spray liquor, which is obtained by dilution with water of a liquid composition as defined in any of claims 1 to 13 or of a powder composition of claim 17.
19. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 for combating harmful organisms selected from arthropod or nematode pests.
20. A method of combating harmful organisms selected from arthropod and nematode pests, which comprises applying a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 to said harmful organisms, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the harmful organisms are growing or may grow, or to the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from attack or infestation by harmful organisms.
21. A method for protecting crops from attack or infestation by harmful organisms selected from arthropod and nematode pests which comprises applying a spray liquor as claimed in claim 18 to a crop plants.

76
77

22. A method for protecting seeds from attack or infestation by harmful organisms selected from arthropod and nematode pests, which comprises applying a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 to a seed.
- 5 23. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 for protection of crops against attack or infestation by arthropod or nematode pests.
- 10 24. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 for protection of non-living material against attack or infestation by arthropod or nematode pests.

77
78

21835

COMPOSICIÓN PLAGUICIDA LÍQUIDA QUE CONTIENE COMPUESTOS PLAGUICIDAS DE N-FENILSEMICARBAZONA

La presente invención se refiere a composiciones plaguicidas líquidas que contienen a lo menos una N-fenilsemicarbazona de la fórmula A tal como se la define en lo que sigue. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar las composiciones plaguicidas líquidas y para asperjar soluciones de la invención, respectivamente, y a su uso para la protección de plantas y materiales.

Para los fines de su aplicación por el usuario final, los compuestos plaguicidas pueden ser formulados en forma de sólidos, tales como los polvos y gránulos humectables, como también en formas líquidas, tales como los concentrados emulsionables (ECs) o los concentrados en suspensión (SCs). Estos últimos pueden ser diluidos con agua para su uso en el campo y de ese modo usualmente brindan un modo de aplicación de fácil manejo. Sin embargo, al igual que la mayoría de los ingredientes activos que se usan como plaguicidas, las N-fenilsemicarbazonas de la fórmula A son sólo escasamente solubles o incluso insolubles en medios hidrófilos tales como el agua, los alcoholes monohídricos C_1 - C_4 o los alcoholes polihídricos C_2 - C_4 : por ejemplo, de ordinario su hidrosolubilidad no es mayor de 2 g/l, y a menudo es muy inferior, a 25°C/1013 mbaros. No obstante, la aplicación de insecticidas en la forma de concentrados diluidos en suspensión acuosa, o sea en forma de soluciones asperjables, es favorable para facilitar la aplicación.

Los concentrados en suspensión (SC's) son formulaciones en las cuales el ingrediente activo está presente en la forma de partículas sólidas finamente divididas que están suspendidas (dispersas) en un medio dispersante líquido tal como el agua o los alcoholes polihídricos, en los cuales el ingrediente activo es insoluble o sólo escasamente soluble (por lo común menos de 2000 ppm). Los concentrados en suspensión, de ordinario, contienen la utilización de compuestos superficieactivos (surfactantes), tales como dispersantes y agentes humectantes para estabilizar las partículas del ingrediente activo en el medio dispersante. En los SCs, las partículas del ingrediente activo tienen por lo común diámetros medios de más de 2 μ m, mayormente dentro del intervalo de más de > 2 a 20 μ m.

Pese a las antedichas ventajas que se asocian con el uso de los SC, hay cierto número de problemas, que el entendido en la materia conoce, y que a veces entran en conflicto con los SC a consecuencia de la sedimentación que ocurre durante

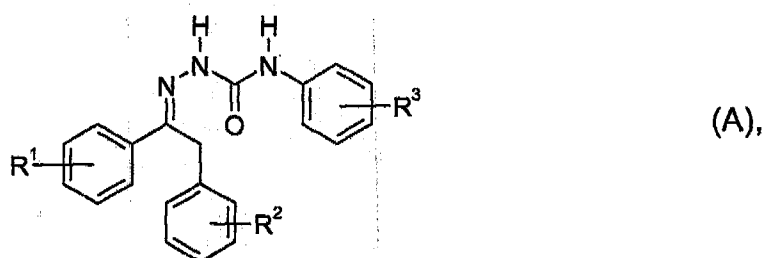
78
79

almacenamientos prolongados o almacenamientos a elevadas temperaturas, de la resistencia de las partículas sedimentadas a la re-suspensión y de la formación de material cristalino a raíz del almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones pueden ser difíciles de manejar y la bioeficacia puede ser inconsistente. Por añadidura, puesto que el tamaño de las partículas del ingrediente activo es relativamente grande en los SC, el resultado puede a menudo ser una relativamente baja eficacia. Por otra parte, se cree que la reducción del tamaño de la partícula le da inestabilidad a una formulación debido al aumento de la superficie específica del ingrediente activo.

Recientemente se han descrito composiciones poliméricas acuosas que contienen el compuesto plaguicida en la forma de partículas vestidas de polímeros (véase, por ejemplo, la WO 2006/015791). Sin embargo, el procedimiento para preparar esas composiciones es bastante tedioso.

La WO2006/002984 describe composiciones plaguicidas líquidas en las cuales a lo menos un compuesto plaguicida orgánico es disuelto en una mezcla de un disolvente miscible en agua y a lo menos un copolímero en bloque no iónico. Entre muchos otros, el compuesto plaguicida puede ser un compuesto de N-fenilsemicarbazona de la fórmula A. El disolvente usado es apto para disolver el ingrediente activo y puede contener agua, siempre que la relación ponderal del agua respecto al disolvente no sea mayor de 1:2.

Los compuestos de N-fenilsemicarbazona de la fórmula A



en la que R^1 y R^2 representan, cada cual independientemente, hidrógeno, halógeno, CN, alquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 o haloalcoxi- C_1-C_4 y R^3 representa alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 o haloalcoxi- C_1-C_4 , y sus sales aceptables para uso agrícola son conocidas por la EP 0 462 456 A1. Los compuestos de la fórmula A tienen un amplio espectro plaguicida contra plagas de artrópodos y nematodos, en particular contra plagas de insectos.

Las formulaciones de los compuestos insecticidas de N-fenilsemicarbazona A tienen en común que, en muchos casos, no proporcionan un rendimiento satisfactorio y/o padecen de los problemas tratados *supra*.

Por lo tanto, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una formulación de los compuestos de N-fenilsemicarbazona A que muestre una mayor eficacia del compuesto A y que tenga buenas propiedades de estabilidad. Luego de la dilución con agua, la formulación debería formar una composición acuosa estable del ingrediente activo. Por añadidura, la formulación no debería formar material basto cuando se la diluye con agua, y el ingrediente activo debería ser estable en la formulación de concentrado líquido al cabo de un almacenamiento prolongado o un almacenamiento a temperaturas elevadas. Por añadidura, las composiciones plaguicidas deberían poder producirse de una manera sencilla.

Sorprendentemente, ese objetivo pudo lograrse por medio de la composición plaguicida líquida en la que el compuesto A está presente en forma de partículas sólidas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina mediante dispersión dinámica de la luz, de no más de 1 μm .

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) Un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular un compuesto de la fórmula A, en el que R^1 representa 3- CF_3 (posición meta), R^2 representa 4-CN (posición para) y R^3 representa 4- OCF_3 (posición para), o sea metaflumizone;
- b) un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y mezclas de éstos, cuando el compuesto insecticida de la fórmula A es soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros;
- c) uno o más surfactantes;

en donde el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, según se lo determina por dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 μm , frecuentemente de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

El diámetro medio de partícula a que se hace referencia en la presente, son diámetros medios de partícula por volumen, $d(0.5)$ o $d(v, 0.5)$, o sea que 50 % en vol. de las partículas tienen un diámetro que está por encima y 50 % en vol. de las partículas tienen un diámetro que está por debajo del valor medio citado. Por lo tanto, los diámetros

medios de partícula son llamados también " diámetros medios por volumen". Esos diámetros medios de partícula pueden ser determinados por dispersión dinámica de la luz (que por lo común se lleva a cabo en suspensiones diluidas que contienen de 0.01 a 1 % en peso del ingrediente activo A). Un entendido en la materia está familiarizado con esos métodos que se describen por ejemplo en H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Wässrige Polymer dispersionen), Wiley-VCH 1999, Chapter 4.2.1, p. 40ff, y la bibliografía allí citada; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985), p. 399; D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991), p. 704; y H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), p. 6429.

Las composiciones plaguicidas líquidas de la presente invención muestran una actividad biológica aumentada, señaladamente por un factor de hasta 2 veces o más en comparación con composiciones similares de concentrado del compuesto A que contiene partículas del ingrediente activo cuyas dimensiones medias típicas son significativamente de más de 1 μm y en particular de más de 2 μm . Pese al pequeño tamaño de la partícula, las composiciones de la presente invención dan muestra de buena estabilidad a lo largo de períodos de almacenamiento prolongados, incluso a temperaturas elevadas, sin que se produzcan significativamente fenómenos de separación de fases o alguna aglomeración notable de los ingredientes activos. Las composiciones de la invención pueden ser fácilmente diluidas con agua hasta lograr la proporción de aplicación deseada sin formación de material basto o separación del ingrediente activo. Las diluciones permanecen estables a lo largo de períodos de tiempo prolongados.

Tal como se lo usa en la presente, el término alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_4$, usado como tal así como en términos relacionados, tales como alcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$, haloalquilo- $\text{C}_1\text{-C}_4$ o haloalcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$, se refiere a grupos alquilo alifáticos de línea recta o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y ter-butilo.

Tal como se lo usa en la presente, halógeno, usado como tal así como en términos relacionados, tales como haloalquilo o haloalcoxi, es seleccionado de entre flúor, cloro, iodo y bromo, preferentemente de entre flúor y cloro, y con mayor preferencia representa flúor.

Tal como se lo usa en la presente, el término alcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$ se refiere a un grupo alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_4$, tal como se lo define *supra*, que está enlazado por vía de un átomo de oxígeno, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi y ter-butoxi.

Tal como se lo usa en la presente, el término haloalquilo- $\text{C}_1\text{-C}_4$ se refiere a un

grupo alquilo-C₁-C₄, tal como se lo define *supra*, que adicionalmente contiene uno o más, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de halógeno, tal como se lo define *supra*, por ejemplo mono- di- y trifluorometilo, mono- di- y triclorometilo, 1-fluoroetilo, 1-cloroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 1,1-difluoroetilo, 1,1-dicloroetilo, 1,2-difluoroetilo, 1,2-dicloroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo.

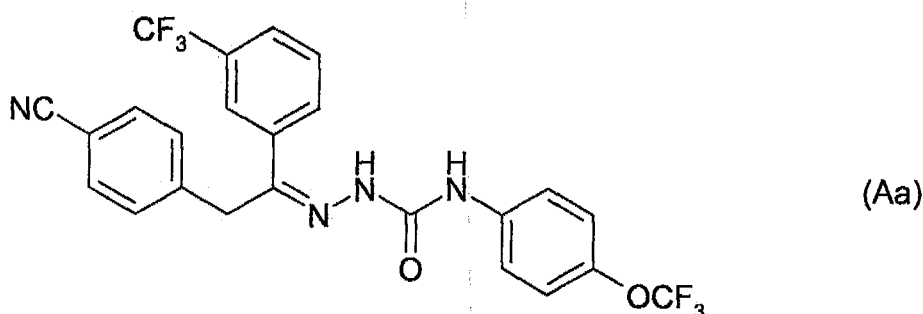
Tal como se lo usa en la presente, el término haloalcoxi-C₁-C₄ se refiere a un grupo alcoxi-C₁-C₄, tal como se lo define *supra*, el cual contiene adicionalmente uno o más, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6, átomos de halógeno, tal como se define *supra*, por ejemplo mono- di- y trifluorometoxi, mono- di- y triclorometoxi, 1-fluoroetoxi, 1-cloroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 1,1-difluoroetoxi, 1,1-dicloroetoxi, 1,2-difluoroetoxi, 1,2-dicloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi y 2,2,2-tricloroetoxi.

Tal como se lo usa en la presente, alcohol polihídrico C₂-C₄ se refiere a un alcohol que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y que porta dos o más, por ejemplo 3 ó 4, fracciones de OH, incluyendo los ejemplos del etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4 butanodiol y el glicerol.

Entre las fenilsemicarbazonas de la fórmula A, se da preferencia a aquellas en los cuales las variables R¹, R² y R³, independientemente la una de la otra, pero en particular en combinación, tienen los significados que se indican *infra*:

- R¹ representa haloalquilo-C₁-C₄, en particular trifluorometilo;
- R² representa ciano;
- R³ representa haloalcoxi-C₁-C₄, en particular trifluorometoxi.

El más apropiado es un compuesto de la fórmula A, en la que R¹ representa 3-CF₃ (posición meta), R² representa 4-CN (posición para) y R³ representa 4-OCF₃ (posición para), o sea metaflumizone. Metaflumizone es el nombre común de 2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etilidene]-N-[4-(trifluorometoxi)fenil] hidracina-carboxamida (nomenclatura IUPAC: (EZ)-2'-[2-(4-cianofenil)-1-(α,α,α-trifluoro-m-tolil)etilidene]-4-(trifluorometoxi)carbanilohidrazida), que tienen la siguiente estructura (Aa):



82
93

El compuesto existe en dos isómeros geométricos con respecto al doble enlace C-N, o sea 4-((2E)-2-([4-(trifluorometoxi)anilino]carbonil)hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)fenil]etil]benzonitrilo y 4-((2Z)-2-([4-(trifluorometoxi)anilino]carbonil)hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)fenil]etil]benzonitrilo. Debe entenderse que el término "metaflumizone" incluye tanto el isómero E como el isómero Z del compuesto tal como se lo define *supra*, como también cualquier mezcla de éstos en cualquier relación. Los isómeros E y Z de los compuestos A y Aa y su interconversión han sido descritos en términos generales en la WO05/047235, la cual se incorpora a la presente por referencia. En particular, se hace referencia a la descripción de los antedichos isómeros geométricos de metaflumizone, a los cuales la WO05/047235 se refiere por los nombres A-E y A-Z (o Aa-E y Aa-Z), su síntesis y conversión (ejemplos 1 a 3 de WO05/047235) como también mezclas del isómero E y el isómero Z, especialmente con una relación E/Z elevada. Puesto que la actividad plaguicida del isómero E es por lo común mayor que la del isómero Z, podrá preferirse el metaflumizone que tenga una relación E/Z mayor de 1:1.

En la composición de la presente invención, el compuesto A está presente en la forma de partículas sólidas del ingrediente activo, o sea que las partículas no contienen material polimérico, sino principalmente el compuesto A puro. La pureza del compuesto A es, de ordinario, de a lo menos 90 % en peso, preferentemente de a lo menos 95 % en peso, o sea que el compuesto A constituye a lo menos 90 % en peso, en particular a lo menos 95 % en peso del material insoluble presente en la composición. El compuesto A puede estar presente en la forma neutra o como una sal, que se obtiene tratando el compuesto A con una base apropiada. En particular, las sales de A contienen cationes que son el contra-ion de la base. La base y, de manera similar, el contra-ion es preferentemente elegido de tal modo que no se reduzcan los efectos plaguicidas de las fenilsemicarbazonas; los ejemplos incluyen el ion de sodio o el de potasio. Preferentemente, el compuesto A está presente en forma neutra, tal como se lo ilustra en las fórmulas A y Aa.

La cantidad de compuesto plaguicida A puede usualmente variar de 5 a 60 % en peso, en particular de 10 a 55 % en peso, más preferentemente de 20 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición.

De acuerdo con la invención, el disolvente es seleccionado de tal modo que el compuesto de la fórmula A (o Aa) sea insoluble o sólo escasamente soluble, o sea a 25°C/1013 mbaros, la solubilidad del compuesto plaguicida en el disolvente contenido en la composición sea inferior a 2 g/l, particularmente inferior a 0.2 g/l, y más

83
84

particularmente inferior a 0.02 g/l. Disolventes apropiados para uso en la presente invención son seleccionados de entre agua y alcoholes polihídricos C_2-C_4 y mezclas de éstos.

La cantidad de disolvente puede de ordinario ir de 30 a 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 a 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición.

Si el disolvente contiene un alcohol polihídrico C_2-C_4 , está preferentemente seleccionado de entre el grupo consistente en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol y 1,4-butanodiol; y más preferentemente de entre etilenglicol y 1,3-propanodiol.

En una primera realización preferida de la invención, el disolvente está compuesto principalmente de agua, o sea que el agua constituye a lo menos 99 % en peso de la cantidad total de disolvente presente en la composición. En una realización más preferida de la invención, el disolvente es una mezcla de los antedichos alcohol polihídrico- C_2-C_4 y agua. En este último caso, la relación ponderal de agua respecto al alcohol polihídrico en el disolvente está preferentemente dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo que va de 50:1 a 2:1; siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo de 40:1 a 10:1. En otra realización de la presente invención, el disolvente b) comprende más de 50 % en peso de un alcohol polihídrico C_2-C_4 , sobre la base del peso total del disolvente.

De acuerdo con la presente invención, la composición plaguicida comprende uno o más surfactantes. Los surfactantes pueden ser por naturaleza iónicos y/o no iónicos. Los surfactantes puede tener un promedio numérico de peso molecular M_N de no más de 1000 daltonios o superior a 1000 daltonios; en lo que sigue, estos últimos (o sea aquellos que tienen un $M_N > 1000$ daltonios) son llamados también surfactantes poliméricos. Mientras la naturaleza de los surfactantes c) no sea particularmente crítica, ellos pueden, por ejemplo, ser seleccionados de entre cualesquiera agentes dispersantes y agentes humectantes conocidos. Agente dispersantes son aquellos surfactantes que principalmente enlazan a la superficie del ingrediente activo partículas por interacción iónica y/o hidrófoba y que estabilizan las partículas en la fase líquida. Agentes humectantes son surfactantes que principalmente rebajan la tensión interfacial entre la fase líquida y la superficie de las partículas sólidas del ingrediente activo (en este caso, el compuesto plaguicida de la fórmula A) que están dispersas en la fase líquida, ayudando de ese modo a estabilizar las partículas en la fase líquida. Los agentes humectantes pueden ser elegidos por medición física del ángulo de contacto.

74
85

En particular, un apropiado agente humectante tiene un ángulo de contacto inferior a los 90°, en particular inferior a 60° (determinado a 24°C/1013 mbaros para una solución acuosa de 1 M del agente humectante de acuerdo con DIN 53914 mediante el método Wilhelm o de acuerdo con el método Washburn ampliado, usando un polvo del compuesto A).

En general, las composiciones plaguicidas líquidas de la presente invención contienen el surfactante, que es a lo menos uno, en cantidades que van de 0.1 a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso, y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. De ordinario, la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante está dentro del intervalo de from 2:1 to 50:1, y particularmente from 3:1 to 20:1.

De ese modo, una realización preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 a 60 % en peso, en particular de 10 a 55 % en peso, más preferentemente de 20 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 a 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 to 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos C₂-C₄ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros, particularmente inferior a 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a las mezclas de agua y alcoholes polihídricos C₂-C₄, en las que la relación ponderal de agua y alcohol polihídrico C₂-C₄ está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo de 50:1 a 2:1; y siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo de 40:1 a 10:1;
- c) de 0.1 to 20 % en peso, preferentemente de 0.5 to 15 % en peso y en particular de 1 to 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de uno o más surfactantes, estando la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante preferentemente dentro del intervalo que va de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal

85
86

como se lo determina mediante dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 μm , frecuentemente de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

El entendido en la materia sabe bien cuáles son los surfactantes apropiados, como también conoce los procedimientos para la preparación de éstos; pueden también ser adquiridos en el comercio, por ejemplo bajo los nombres comerciales que se mencionan *infra* en cada caso.

Se la de preferencia a aquellas composiciones en las que el surfactante comprende a lo menos un surfactante aniónico. En una realización muy preferida de la presente invención, el surfactante adicionalmente comprende a lo menos un surfactante no iónico. Si la composición contiene una combinación de a lo menos un surfactante aniónico y a lo menos un surfactante no iónico, la relación ponderal de surfactante aniónico y surfactante no iónico es preferentemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1. Sin embargo, el surfactante no iónico puede también ser el único surfactante presente en la composición de la presente invención.

De tal modo, una realización preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 a 60 % en peso, en particular de 10 a 55 % en peso, más preferentemente de 20 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 a 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 a 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros, particularmente menos de 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$, en los cuales la relación ponderal de agua y alcohol polihídrico $\text{C}_2\text{-C}_4$ está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo que va de 50:1 a 2:1; siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo de 40:1 a 10:1;
- c) de 0.1 a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de una

86
87

combinación de a lo menos un surfactante aniónico y a lo menos un surfactante no iónico, siendo la relación ponderal del surfactante aniónico respecto al surfactante no iónico preferentemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1, y la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante preferentemente dentro del intervalo que va de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 μm , frecuentemente de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 to < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

De tal modo, otra realización preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 to 60 % en peso, en particular de 10 to 55 % en peso, más preferentemente de 20 to 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 to 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 a 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros, particularmente menos de 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$, en las que la relación ponderal de agua y alcohol polihídrico $\text{C}_2\text{-C}_4$ está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo que va de 50:1 a 2:1; siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo que va de 40:1 a 10:1;
- c) de 0.1 a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de uno o más surfactantes que están seleccionados de entre surfactantes no iónicos, estando la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante preferentemente dentro del intervalo que va de 2:1 to 50:1, y particularmente de

87
88

3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 μm , frecuentemente de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

En una realización de la presente invención, las composiciones plaguicidas contienen a lo menos un no polimérico surfactante c) que tiene un promedio numérico de peso molecular M_N de no más de 1000 daltonios. En una realización preferida, las composiciones plaguicidas de la presente invención contienen a lo menos un surfactante polimérico que tiene un M_N de a lo menos 1200 daltonios, por ejemplo dentro del intervalo que va de 1200 a 100000 daltonios, preferentemente dentro del intervalo que va de 1500 a 60000 daltonios, siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo que va de 2000 a 20000 daltonios. En una realización muy preferida, el surfactante comprende una combinación de a lo menos un surfactante polimérico y a lo menos un surfactante no polimérico. Si la composición contiene una combinación de a lo menos un surfactante polimérico y a lo menos un surfactante no polimérico, la relación ponderal de surfactante polimérico y surfactante no polimérico es preferentemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1.

En una realización muy preferida de la invención, las composiciones plaguicidas contienen a lo menos un surfactante polimérico no iónico que tiene un promedio numérico de peso molecular M_N de a lo menos 1200 daltonios, por ejemplo dentro de un intervalo que va de 1200 a 100000 daltonios, preferentemente de 1500 a 60000 daltonios, siendo lo más preferido que vaya de 2000 a 20000 daltonios. En esa realización, la composición puede adicionalmente contener uno o más surfactantes aniónicos que pueden ser poliméricos o no-poliméricos, o a lo menos otro surfactante no polimérico y no iónico.

En otra realización muy preferida de la invención, las composiciones plaguicidas contienen a lo menos un surfactante polimérico aniónico que tiene un promedio numérico de peso molecular M_N de a lo menos 1200 daltonios, por ejemplo dentro del intervalo que va de 1200 a 100000 daltonios, preferentemente dentro del intervalo que va de 1500 a 60000 daltonios, siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo que va de 2000 a 20000 daltonios. En esa realización, la composición puede

88
89

adicionalmente contener uno o más surfactantes no iónicos que pueden ser poliméricos o no poliméricos.

De tal modo, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 to 60 % en peso, en particular de 10 a 55 % en peso, más preferentemente de 20 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 to 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 a 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos C₂-C₄ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros, particularmente menos de 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes polihídricos C₂-C₄ en los que la relación ponderal de agua y alcohol polihídrico C₂-C₄ está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo que va de 50:1 a 2:1; siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo de 40:1 a 10:1;
- c) de 0.1 a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de una combinación de a lo menos un surfactante polimérico tal como se lo define *supra*, en particular un surfactante polimérico no iónico, y a lo menos un surfactante no polimérico, en particular un surfactante no polimérico no iónico y/o un surfactante no polimérico aniónico, siendo la relación ponderal del surfactante polimérico con el surfactante no polimérico preferentemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1, y estando la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante preferentemente dentro del intervalo que va de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina mediante dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 µm, frecuentemente de no más de 0.9 µm, preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm,

en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

Los surfactantes aniónicos incluyen en particular sales de sodio, de potasio, de calcio o amonio de

- surfactantes aniónicos no poliméricos que tienen un grupo SO_3^- o PO_3^{2-} , por ejemplo
 - c.1 alquil- C_6 - C_{22} -sulfonatos tales como el laurilsulfonato, el isotridecilsulfonato;
 - c.2 alquil- C_6 - C_{22} -sulfatos tales como el laurilsulfato, el sulfato de isotridecilo, el sulfato de cetilo, el sulfato de estearilo;
 - c.3 aril- y alquilaril- C_1 - C_{16} -sulfonatos tales como el naftilsulfonato, los mono-, di- y tri-alquilnaftil- C_1 - C_{16} -sulfonatos tales como el dibutilnaftilsulfonato, el dodecildifeniléter sulfonato, mono-, di- y tri-alquilfenil- C_1 - C_{16} -sulfonatos tales como el cumilsulfonato, el octilbenceno-sulfonato, el nonilbencenosulfonato, el dodecilbenceno-sulfonato y el tridecilbenceno-sulfonato;
 - c.4 sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos C_6 - C_{22} y ésteres de ácidos grasos C_6 - C_{22} ;
 - c.5 sulfatos de alcoholes C_6 - C_{22} etoxilados tales como los sulfatos de alcohol laurílico (poli)etoxilado;
 - c.6 sulfatos de alquil- C_4 - C_{16} -fenoles (poli)etoxilados;
 - c.7 mono- y diésteres de ácido fosforoso, incluyendo mezclas de éstos con triésteres y sales de éstos, en particular los ésteres con alcoholes- C_8 - C_{22} , alcoholes C_6 - C_{22} etoxilados, alquil- C_4 - C_{22} -fenoles, alquil- C_4 - C_{22} -fenoles (poli)etoxilados, di- o triestirilfenoles, di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados; y
 - c.8 dialquil- C_4 - C_{16} -ésteres de ácido sulfosuccínico tales como el dioctilsulfosuccinato.
- surfactantes aniónicos poliméricos que tienen un grupo SO_3^- or PO_3^{2-} , por ejemplo
 - c.9 condensados de ácido arilsulfónico con formaldehído y opcionalmente con urea.
- surfactantes aniónicos no poliméricos que tienen a lo menos un grupo carboxilato, por ejemplo
 - c.10 ácidos grasos tales como los estearatos y
 - c.11 N-acil- C_6 - C_{22} -glutamatos.
- surfactantes aniónicos poliméricos que tienen grupos carboxilato, por ejemplo

90
91

c.12 copolímeros de injerto aniónicos que contienen una fracción PEO de óxido de polietileno injertada en un esqueleto polimérico y grupos carboxilato unidos al esqueleto de polímeros.

c.13 copolímeros aniónicos que contienen, en forma polimerizada, (i) monómeros C_3-C_5 monoetilénicamente insaturados de ácido carboxílico, y opcionalmente (ii) monómeros hidrófobos que tienen una hidro- solubilidad de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbaros.

Entre los surfactantes aniónicos se prefieren aquellos de los grupos c.1, c.3, c.8, c.9, c.12 y c.13 y mezclas de éstos.

En el grupo de surfactantes c.3, se da preferencia al ácido sulfónico de mono- o di-alquil- C_4-C_8 -naftaleno y al ácido mono- o di-alquil- C_4-C_{16} -benzosulfónico y la sal de metales alcalinos, tales como la sal de sodio o la sal de potasio, y la sal de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio de éstos. Un ejemplo particularmente apropiado es Morwet® EFW (Akzo Nobel), y similares.

En el grupo de surfactantes c.8 se da preferencia a la sal de metales alcalinos de di(alquil- C_6-C_{12})-sulfosuccinatos, siendo alquilo- C_6-C_{12} un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, por ejemplo n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-hexilo, 2-heptilo, 2-octilo, 2-nonilo y 2-etilhexilo. Preferentemente se emplea un dioctilo sulfosuccinato de metal alcalino, en el que la fracción de octilo puede ser lineal o ramificada y en el que el metal alcalino es seleccionado de entre sodio y potasio. Un ejemplo particularmente apropiado es Aerosol® OTB (Cytec), y similares.

En el grupo de surfactantes c.9, el ácido arilsulfónico puede ser por ejemplo ácido fenolsulfónico y ácido naftalenosulfónico, que no está sustituido o está sustituido por uno o más, por ejemplo 1, 2, 3 ó 4, grupos alquilo- C_1-C_{20} . En una realización preferida, el c.9 de surfactantes es una sal de metales alcalinos o una sal de metales alcalinotérreos de un producto de reacción (condensado) de ácido naftalenosulfónico y formaldehído; un ejemplo particularmente apropiado es Morwet® D425 (Akzo Nobel).

Los copolímeros de injerto preferidos del grupo c.12 contienen, en forma polimerizada, (i) monómeros de ácido carboxílico C_3-C_5 monoetilénicamente insaturados, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido maleico, (ii) grupos polióxido de etileno que están unidos ya sea por vía de enlaces de éster o de enlaces de éter al esqueleto polimérico y opcionalmente (iii) monómeros hidrófobos que tienen una hidrosolubilidad de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbaros, por ejemplo ésteres alquílicos C_1-C_6 de monómeros de ácido carboxílico C_3-C_5

91
92

monoetilénicamente insaturado, tales como alquil- C_1 - C_6 -acrilatos y -metacrilatos, monómeros vinilaromáticos tales como el estireno y monoolefinas C_2 - C_{12} tales como el eteno, el propeno, el 1-butenio, el sobutenio, el hexeno, el 2-etilhexeno, el diisobutenio (mezcla de dímeros de isobutenio), el tripropeno, el tetrapropeno, el triisobutenio etc. En una realización preferida, el esqueleto aniónico de los surfactantes c.12 contiene, en forma polimerizada, ácido metacrílico, metacrilato de metilo y ésteres de polióxido de etileno de ácido metacrílico.

Son surfactantes poliméricos preferidos del grupo c.13 aquellos que contienen, en forma polimerizada (i), a lo menos un monómero de ácido carboxílico C_3 - C_5 monoetilénicamente insaturado, y (ii) a lo menos un monómero hidrófobo tal como se lo define *supra*. Es un monómero apropiado de ácido carboxílico C_3 - C_5 monoetilénicamente insaturado y son monómeros hidrófobos apropiados aquellos mencionados en el grupo c.13. Los monómeros preferidos de ácido carboxílico C_3 - C_5 monoetilénicamente insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico. Los monómeros hidrófobos preferidos son seleccionados de entre monómeros vinilaromáticos tales como los monómeros de estireno y las monoolefinas- C_2 - C_{12} . Preferentemente, los surfactantes poliméricos c.13 contienen, en forma polimerizada, (i) a lo menos un monómero de ácido carboxílico C_3 - C_5 monoetilénicamente insaturado, en particular ácido acrílico o ácido metacrílico, y (ii) a lo menos un monómero hidrófobo seleccionado de entre monómeros de estireno y monoolefinas- C_2 - C_{12} . La relación ponderal de ácido monómero respecto al monómero hidrófobo está preferentemente dentro del intervalo que va de 10:1 a 1:3; preferentemente de 5:1 a 1:2. Un ejemplo particularmente apropiado de surfactantes c.13 es Atlox® Metasperse 500L (Uniqema), y similares.

Los surfactantes no iónicos incluyen en particular

c.14 alquil- C_1 - C_{22} -éteres de polietileneglicol, alquil- C_1 - C_{22} -éteres de polietileneglicol/polipropileneglicol, en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcanos- C_8 - C_{20} lineales o ramificados, más preferentemente alcoholes grasos- C_8 - C_{22} polietoxilados y oxoalcoholes- C_8 - C_{22} polietoxilados, tal como polietoxilado lauril alcohol polietoxilados, polietoxilado isotridecanol polietoxilados, polietoxilado cetil alcohol polietoxilados, polietoxilado stearyl alcohol polietoxilados, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de laurilalcohol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de cetilalcohol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de isotridecylalcohol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de stearylalcohol, y ésteres de éstos, tal como acetatos;

- c.15 éteres arílicos de polietilenglicol y éteres arílicos de polietileneglicol/polipropileneglicol, en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono- or di- C_1-C_{16} -alquilfenoles, tales como polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol o isotridecilfenol, polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono-, di- und triestirilfenoles; y los ésteres de éstos, por ejemplo los acetatos;
- c.16 alquil- C_6-C_{22} -glucósidos y alquil- C_6-C_{22} -poliglucósidos;
- c.17 ésteres parciales de polioles con ácidos alcanoicos- C_6-C_{22} , en particular mono- y diésteres de glicerina y mono-, di- y triésteres de sorbitan, tales como monostearato de glicerina, monooleato de sorbitan, tristearato de sorbitan;
- c.18 polietoxilatos de alquil- C_6-C_{22} -glucósidos y polietoxilatos de alquil- C_6-C_{22} -poliglucósidos;
- c.19 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de aminas grasas C_6-C_{22} ;
- c.20 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de ácidos grasos- C_6-C_{22} y polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de hidroxil-ácidos grasos C_6-C_{22} ;
- c.21 polietoxilatos de ésteres parciales de polioles con ácidos alcanoicos- C_6-C_{22} , en particular polietoxilatos de mono- y diésteres de glicerina y polietoxilatos de mono-, di- y triésteres de sorbitan, tales como polietoxilatos de monostearato de glicerina, polietoxilatos de monooleato de sorbitan, polietoxilatos de monostearato de sorbitan y polietoxilatos de tristearato de sorbitan;
- c.22 polietoxilatos de aceites vegetales o grasas animales tales como el etoxilato de aceite de maíz, el etoxilato de aceite de ricino, el etoxilato de aceite de sebo;
- c.23 polietoxilatos de aminas grasas, amidas grasas o dietanolamidas de ácido graso.
- c.24 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono-, di- y triestirilfenoles; y los ésteres de éstos, por ejemplo los acetatos; y
- c.25 copolímeros en bloque no iónicos que comprenden a lo menos una fracción de poli(óxido de etileno) PEO y a lo menos una fracción de poliéter PAO derivado de óxidos de alquilen- C_3-C_{10} y/o óxido de estireno, en particular copolímeros en bloque de polioxietileno-polioxipropileno.
- c.26 copolímeros de injerto no iónicos que contienen una fracción de polióxido de etileno PEO injertada en un esqueleto polimérico hidrófilo no iónico.

Los términos polietileneglicol, polietoxilatos y polietoxilado se refieren a radicales polietéricos derivados de óxido de etileno. De modo similar, el término poli-etoxilato-co-propoxilato se refiere a un radical polietérico derivado de una mezcla de óxido de

93
94

etileno y óxido de propileno. De tal modo, los polietoxilatos tienen unidades repetitivas de la fórmula $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ mientras que el poli-etoxilato-co-propoxilato tiene unidades repetitivas de las fórmulas $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ y $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]$. Los surfactantes c.14, c.15 y c.18 a c.24 pueden pertenecer al grupo de surfactantes no poliméricos o al grupo de surfactantes poliméricos, según el número de unidades repetitivas de óxido de alquileo. En los surfactantes de esos grupos, el número de esas unidades repetitivas estará de ordinario dentro del intervalo de 2 a 200, en particular de 3 a 100, especialmente de 3 a 50. Los surfactantes de los grupos c.17 y c.18 pertenecen a surfactantes no poliméricos mientras que los surfactantes de los grupos c.25 y c.26 son de ordinario surfactantes poliméricos.

Entre los surfactantes no iónicos se prefieren aquellos de los grupos c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26 y mezclas de éstos.

En el grupo de surfactantes c.14 se da preferencia a los polietoxilatos y a los poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes- C_8 - C_{22} lineales. Son preferidos de modo similar los poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes- C_1 - C_{10} , dándose particular preferencia al butanol. Entre los surfactantes c.14 se prefieren aquellos que tienen un promedio numérico de peso molecular M_N de no más de 5000 daltonios. En particular se da preferencia a los poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes- C_1 - C_{10} que tienen un promedio numérico de peso molecular M_N que va de 500 a 5000 daltonios. Ejemplos particularmente apropiados incluyen Atlox® G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol®XD y similares.

En los surfactantes del grupo c.24 un radical fenoxi porta 1, 2 ó 3 fracciones de estirilo y una fracción de óxido de polietileno (PEO) o una fracción de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) PEO/PPO. La fracción PEO comprende típicamente de 5 a 50 grupos de óxido de etileno. Los surfactantes preferidos de c.24 pueden estar representados por la fórmula $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}$, en la que n es un número entero que va de 5 a 50 y $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}$ representa un grupo tri(estiril)fenol. Un ejemplo particularmente apropiado es Soprdeor® BSU (Rhodia).

Los copolímeros en bloque no iónicos del surfactante de clase c.25 comprenden a lo menos una fracción de poli(óxido de etileno) PEO y a lo menos una fracción de poliéter hidrófobo PAO. La fracción PAO comprende de ordinario a lo menos 3, preferentemente a lo menos 5, en particular 10 a 100 unidades repetitivas (promedio numérico) que son derivados de óxidos de alquileo C_3 - C_{10} , tales como el óxido de propileno, el óxido de 1,2-butileno, el óxido de cis- o trans-2,3-butileno o el óxido de isobutileno, el óxido de 1,2-penteno, el óxido de 1,2-hexeno, el óxido de 1,2-deceno y

94
8

el óxido de estireno, entre los cuales se prefieren los óxidos de alquileo C_3-C_4 . Preferentemente, las fracciones PAO comprenden a lo menos 50 % en peso, y más preferentemente a lo menos 80 % en peso de unidades repetitivas derivadas de óxido de propileno. Las fracciones PEO comprenden de ordinario a lo menos 3, preferentemente a lo menos 5, y más preferentemente a lo menos 10 unidades repetitivas derivadas de óxido de etileno (promedio numérico). La relación ponderal de fracciones PEO y fracciones PAO (PEO:PAO) está de ordinario dentro del intervalo de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:10 a 2:1, más preferentemente de 2:8 a 7:3 y en particular de 3:7 a 6:4. Se prefieren aquellos surfactantes c3) que tienen un promedio numérico de peso molecular M_N dentro del intervalo que va de más de 1200 a 100000 daltonios, preferentemente de 2000 a 60000 daltonios, más preferentemente de 2500 a 50000 daltonios y en particular de 3000 a 20000 daltonios. En general, las fracciones PEO y las fracciones PAO constituyen a lo menos 80 % en peso, y preferentemente a lo menos 90 % en peso, por ejemplo 90 to 99.5 % en peso, de los surfactantes de copolímero en bloque no iónicos c3). Se describen surfactantes apropiados c3) por ejemplo en la WO2006/002984, en particular aquellos que tienen las fórmulas P1 a P5 que allí se dan.

Los surfactantes de copolímeros en bloque no iónicos del grupo c.25 que se describen en ésta, pueden adquirirse en el comercio por ejemplo bajo los nombres comerciales Pluronic®, tales como Pluronic® P 65, P84, P 103, P 105, P 123 y Pluronic® L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 y L 121, Pluraflo® tales como Pluraflo® L 860, L1030 y L 1060; Tetronic®, tales como Tetronic® 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (BASF Aktiengesellschaft), Agrilan® AEC 167 y Agrilan® AEC 178 (Akcros Chemicals), AntaroX® B/848 (Rhodia), Berol® 370 y Berol® 374 (Akzo Nobel Superficie Chemistry), Dowfax® 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 y 81 N10 (Dow Europe), Genapol® PF (Clariant), Monolan®, tales como Monolan® PB, Monolan® PC, Monolan® PK (Akcros Chemicals), Panox® PE (Pan Asian Chemical Corporación), Symperonic®, tales como Symperonic® PE/L, Symperonic® PE/F, Symperonic® PE/P, Symperonic® PE/T (ICI Surfactants), Tergitol® XD, Tergitol® XH y Tergitol® XJ (Union Carbide), Triton® CF-32 (Union Carbide), Teric PE Series (Huntsman) y Conconol®, tales como Conconol® APEB, Conconol® NS 500 K y similares. Entre éstos, se prefieren los copolímeros en bloque Pluronic® y Pluraflo®, siendo ejemplos particularmente apropiados Pluronic® P105 y Pluraflo® 1060, y similares.

Los copolímeros de injerto preferidos del grupo c.26 contienen, en forma

95
96

polimerizada, (i) ésteres metílicos o ésteres de hidroxil-alquilo- C_2-C_3 de monómeros de ácido carboxílico C_3-C_5 monoetilénicamente insaturados, tales como el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo y (ii) grupos de polióxido de etileno que están unidos ya sea por medio de enlaces estéricos o enlaces etéricos al esqueleto de polímeros. En una realización preferida, el esqueleto de los surfactantes c.26 contiene, en forma polimerizada, metacrilato de metilo y ésteres de polióxido de etileno de ácido metacrílico, siendo un ejemplo particularmente apropiado Atlox® 4913 (Akzo Nobel), y similares.

En una realización muy preferida de la presente invención, las composiciones plaguicidas líquidas comprenden a lo menos un surfactante polimérico de los grupos c.24, c.25 y c.26 y a lo menos otro surfactante, seleccionado de entre surfactantes no iónicos no poliméricos, surfactantes aniónicos no poliméricos y surfactantes aniónicos poliméricos. Preferentemente el otro surfactante está seleccionado de entre los grupos c.8, c.9, c.14 y c.15.

De tal modo, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 to 60 % en peso, en particular de 10 to 55 % en peso, más preferentemente de 20 to 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 a 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 to 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos C_2-C_4 y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros, particularmente menos de 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a las mezclas de agua y alcoholes polihídricos C_2-C_4 , en las que la relación ponderal de agua y alcohol polihídrico C_2-C_4 está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo de 50:1 a 2:1; y siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo de 40:1 a 10:1;
- c) de 0.1 a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de una combinación de a lo menos un surfactante polimérico no iónico de los grupos c.24, c.25 y c.26, y a lo menos otro surfactante, en particular un surfactante no polimérico no iónico y/o un surfactante aniónico, que está preferentemente

96
97

seleccionado de entre los surfactantes de los grupos c.8, c.9, c.14 y c.15, siendo la relación ponderal del surfactante polimérico respecto al otro surfactante preferentemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:3 a 3:1, y estando la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante preferentemente dentro del intervalo de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 μm , frecuentemente de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 to < 1000 nm, frecuentemente de 20 to 900 nm, preferentemente de 50 to 800 nm, en particular de 70 to 700 nm y más preferentemente de 100 to 500 nm.

En otra realización preferida de la presente invención, las composiciones comprenden a lo menos un surfactante aniónico polimérico seleccionado de entre la clase de surfactantes c.9 tal como se lo describe *supra*, y opcionalmente uno o dos otros surfactantes, seleccionados de entre surfactantes no poliméricos no iónicos, surfactantes poliméricos no iónicos, y surfactantes aniónicos no poliméricos. De estar presente, el otro surfactante es preferentemente seleccionado de entre surfactantes de los grupos c.8, c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26.

De tal modo, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 a 60 % en peso, en particular de 10 a 55 % en peso, más preferentemente de 20 to 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 a 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89,5 % en peso, más preferentemente de 45 a 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros, particularmente menos de 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$, en la que la relación ponderal de agua y alcohol polihídrico $\text{C}_2\text{-C}_4$ está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo de 50:1 a 2:1; siendo lo más preferido que esté dentro del intervalo

97
98

de 40:1 to 10:1;

- c) de 0.1 a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de una combinación de a lo menos un surfactante aniónico polimérico del grupo c.9, y uno o dos otros surfactantes, seleccionados de entre surfactantes no poliméricos no iónicos, surfactantes poliméricos no iónicos, y surfactantes aniónicos no poliméricos, que están preferentemente seleccionados de entre surfactantes de los grupos c.8, c.14, c.15, c.24, c.25 y c.26, siendo la relación ponderal entre el surfactante aniónico y el otro surfactante preferentemente de 1:10 a 10:1, en particular de 1:3 a 3:1, y estando la relación ponderal del compuesto insecticida A respecto al surfactante preferentemente dentro del intervalo de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 μm , frecuentemente de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

En una particular realización preferida, la composición de la invención contiene uno o más surfactantes poliméricos no iónicos que están seleccionados de entre el grupo c.25, uno o más surfactantes aniónicos que están seleccionados de entre los grupos c.8 y c.9 y opcionalmente otro surfactante no iónico, que está seleccionado de entre los grupos c.14, c.15 y c.24.

De tal modo, una realización muy preferida de la presente invención se refiere a una composición plaguicida que contiene:

- a) 5 a 60 % en peso, en particular de 10 to 55 % en peso, más preferentemente de 20 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de N-fenilsemicarbazona de la fórmula general A, en particular metaflumizone;
- b) 30 to 94,9 % en peso, en particular de 40 a 89.5 % en peso, más preferentemente de 45 a 79 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos $\text{C}_2\text{-C}_4$ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a

98
99

25°C/1013 mbaros, particularmente menos de 0.2 g/l, y más particularmente menos de 0.02 g/l, dándose preferencia a mezclas de agua y alcoholes polihídricos C₂-C₄, en la que la relación ponderal entre el agua y el alcohol polihídrico C₂-C₄ está dentro del intervalo que va de 99:1 a 1:1; más preferentemente dentro del intervalo de 50:1 to 2:1; siendo lo más preferido dentro del intervalo de 40:1 a 10:1;

- c) de 0.1a 20 % en peso, preferentemente de 0.5 a 15 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de una combinación de uno o más surfactantes poliméricos no iónicos que están seleccionados de entre el grupo c.25, uno o más surfactantes aniónicos que están seleccionados de entre los grupos c.8 y c.9 y opcionalmente uno o más otros surfactantes no poliméricos no iónicos, que están seleccionados de entre los grupos c.14, c.15 y c.24., y estando la relación ponderal entre el compuesto insecticida A y el surfactante preferentemente dentro del intervalo que va de 2:1 a 50:1, y particularmente de 3:1 a 20:1;

en la que el compuesto A está present en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz, de menos de 1 µm, frecuentemente de no más de 0.9 µm, preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm.

Los componentes a), b) y c) (o sea compuesto A, disolvente y surfactante) constituirán por lo común a lo menos 90% en peso, preferentemente a lo menos 95 % en peso del peso total de la composición. De ordinario, la composición no contiene material polimérico, fuera de los surfactantes poliméricos y los agentes poliméricos que modifican la viscosidad.

Las composiciones conformes a la invención pueden también comprender aditivos habituales, por ejemplo aditivos que modifican la viscosidad (espesantes), antiespumantes, bactericidas y agentes anticongelantes. Esos aditivos pueden ser incorporados en las composiciones de la invención ya sea antes o después de que el paso (i) del procedimiento de preparación descrito en la presente haya sido llevado a cabo. Preferentemente, esos aditivos son añadidos después de que haya sido llevado a cabo el paso (ii) del procedimiento de preparación descrito en la presente. La cantidad de aditivos por lo común no excederá de 10 % en peso, en particular de 5 %

en peso del peso total de la composición.

Son espesantes apropiados los compuestos que le confieren a la formulación un comportamiento de flujo pseudoplástico, o sea alto grado de viscosidad en reposo y bajo grado de viscosidad en la etapa de agitación. Cabe mencionar, en esta conexión, por ejemplo, los espesantes comerciales basados en polisacáridos, tales como la goma de xantano (Xantan Gum®) (Kelzan® de Kelco; Rhodopol® 23 de Rhône Poulenc o Veegum® de R.T. Vyerbilt), o bien filosilicatos que pueden ser hidrofobados, tales como el *attaclay*® (de Engelhardt). La goma de xantano (Xantan Gum®) es un espesante preferido.

Son agentes antiespumantes apropiados para las dispersiones conformes a la invención, por ejemplo, las emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, Wacker o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácido grasos, compuestos de organofluor y mezclas de éstos.

Para estabilizar las composiciones conformes a la invención contra ataques de microorganismos pueden añadirse bactericidas. Son bactericidas apropiados, por ejemplo, los basados en isotiazolonas tales como los compuestos comercializados bajo las marcas Proxel® de Avecia (o Arch) o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas.

Las composiciones de la invención pueden opcionalmente comprender también pigmentos o tinturas, en particular, si con la composición se pretende tratar semillas apropiadas. Son formulaciones apropiadas de pigmentos o tinturas destinados al tratamiento de semillas el pigmento azul 15:4, el pigmento azul 15:3, el pigmento azul 15:2, el pigmento azul 15:1, el pigmento azul 80, el pigmento amarillo 1, el pigmento amarillo 13, el pigmento rojo 112, el pigmento rojo 48:2, el pigmento rojo 48:1, el pigmento rojo 57:1, el pigmento rojo 53:1, el pigmento anaranjado 43, el pigmento anaranjado 34, el pigmento anaranjado 5, el pigmento verde 36, el pigmento verde 7, el pigmento blanco 6, el pigmento pardo 25, el violeta básico 10, el violeta básico 49, el rojo ácido 51, el rojo ácido 52, el rojo ácido 14, el azul ácido 9, el amarillo ácido 23, el rojo básico 10, el rojo básico 108.

Además, las composiciones de compuestos activos acuosos conformes a la invención pueden ser formuladas con ligantes convencionales, por ejemplo dispersiones acuosas de polímeros, resinas hidrosolubles, por ejemplo resinas alquídicas hidrosolubles, o ceras.

Las composiciones de la presente invención pueden ser preparadas mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

100
101

- (i) proporcionar una suspensión del compuesto A en una mezcla del disolvente y el surfactante;
- (ii) reducir el tamaño de la partícula de compuesto A presente en la suspensión del paso (i) a un diámetro medio por volumen de menos de 1 μm , frecuentemente a un diámetro medio por volumen de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.

A fin de preparar la suspensión del paso (i), el compuesto plaguicida A, el disolvente y el surfactante son mezclados en cualquier dispositivo mezclador convencional que sea apto para proporcionar suficiente cizallamiento para formar la suspensión deseada. Los dispositivos mezcladores apropiados incluyen en particular mezcladores de alta cizalla, tales como el aparato Ultra-Turrax, las mezcladoras estáticas, por ejemplo sistemas que tienen toberas de mezclar, molinos de perlas con agitador, molinos coloidales, molinos de cono y otros homogeneizadores.

En general, la secuencia en la cual se combinan los componentes individuales no es crítica. Sin embargo, puede ser ventajoso llevar a efecto el paso (i) mezclando primeramente el disolvente y el surfactante hasta obtener una mezcla homogénea, y añadiendo luego el compuesto insecticida a) con cizallamiento a dicha mezcla homogénea. De tal modo, el paso (i) da por resultado una mezcla de los componentes a), b) y c), en la que el compuesto insecticida A está presente en forma de partículas sólidas que están dispersas en la fase homogénea formada por el disolvente y el surfactante. Típicamente, la mezcla de los componentes a), b) y c) es obtenida por la acción del paso (i) en forma de una solución acuosa espesa que tiene un contenido de sustancias sólidas dentro del intervalo que va de 5 a 70 % en peso, particularmente de 15 a 60 % en peso, y más particularmente de 25 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de la solución acuosa espesa.

En general, el compuesto insecticida sólido a) de la fórmula (A) que es usado en la preparación de la suspensión del paso (i) puede ser amorfo, cristalino o semicristalino y es empleado en forma de partículas, por ejemplo en polvo, en forma de cristales, en forma de granulado o en forma de masa fundida solidificada y desmenuzada. Las partículas del compuesto activo sólido puede ser de forma regular

101
102

o irregular, por ejemplo de forma esférica o virtualmente esférica o en forma acicular. Generalmente, antes de ser introducidas en el paso (i), las partículas del compuesto insecticida sólido tendrán esencialmente dimensiones medias de más de 1 μm , por ejemplo dentro del intervalo de 1.5 a 1000 μm , particularmente de 2 a 100 μm , y más particularmente de 2.5 a 10 μm , tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.

La mezcla obtenida por el paso (i), o sea en forma de una suspensión, está sujeta a medios apropiados para reducir el tamaño de la partícula de las partículas del ingrediente activo presentes en la mezcla, a un tamaño de la partícula de menos de 1 μm , frecuentemente a un diámetro medio por volumen de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz. El paso (ii) puede ser llevado a cabo por cualquier método de rozamiento físico, tal como moler, triturar o molturar, en particular mediante molienda húmeda o molturación húmeda, incluyendo por ejemplo la molienda con perlas, molienda con martillos, molienda a chorro, molienda con clasificación de aire, molienda con púas, procedimientos de molienda criógena y similares.

Los pasos (i) y (ii) se dan de ordinario uno a continuación del otro. Sin embargo, es posible también efectuar esos pasos conjuntamente.

En una realización preferida de la invención, el paso (ii) se lleva a cabo por molienda con perlas. En particular, se ha comprobado que son apropiados los tamaños de perla que están dentro del intervalo que va de 0.05 a 5 mm, más particularmente de 0.2 a 2.5 mm, y del modo más particular de 0.5 a 1.5 mm. En general, pueden usarse cargas de perla dentro del intervalo de 40 a 99 %, particularmente de 70 a 97 %, y más particularmente de 65 a 95 %.

El paso (ii) es llevado a cabo en aparatos apropiados para tal fin, en particular aparatos apropiados para métodos de molienda o molturación húmeda tal como se los necesita por la presencia del disolvente b. Esos aparatos son, por lo común, conocidos. De tal modo, el paso (ii) es preferentemente llevado a cabo en molinos, tales como molinos de bolas o molinos de perlas, molinos de bolas con agitador, molinos circulantes (molinos de bolas con agitador con sistema de molturación con púas), molinos de disco, molinos de cámara anular, molinos de cono doble, molinos de triple cilindro, molinos de lotes, molinos coloidales, y molinos de medios, tales como los

102
103

molinos de arena. A fin de disipar la energía calórica introducida durante el procedimiento de molienda, las cámaras de trituración están preferentemente dotadas de sistemas de enfriamiento. Es particularmente apropiado el molino de bolas Drais Superflow DCP SF 12 de DRAISWERKE, INC. 40 Whitney Road. Mahwah, NJ 07430 USA, un Drais Perl Mill PMC de DRAISWERKE, INC., el sistema de molino circulante ZETA de la Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, el molino de discos de la Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Selb, Alemania, el molino de perlas Eiger Mini 50 de la Eiger Machinery, Inc., 888 East Belvidere Rd., Grayslake, IL 60030 USA y el bead mill DYNO-Mill KDL de la WA Bachofen AG, Suiza.

El tiempo requerido para reducir el tamaño de la partícula depende de una manera conocida *per se* del deseado grado de finura o del deseado tamaño de la partícula de compuesto activo y puede ser determinado por el entendido en la materia en experimentos estándar. Se ha comprobado que son apropiados tiempos de molienda que están dentro del intervalo de por ejemplo 1 a 48 horas, aunque se conciben igualmente períodos de tiempo más largos. Se prefiere un tiempo de trituración que vaya de 2 a 24 horas.

Las condiciones de presión y de temperatura durante el desmenuzamiento no son por lo común críticas; de tal modo, por ejemplo, se ha comprobado que es apropiada la presión atmosférica. Se ha comprobado que son apropiadas las temperaturas que están, por ejemplo, dentro del intervalo de 10°C a 100°C; las temperaturas elegidas son de ordinario temperaturas a las cuales el compuesto activo a) está presente como sustancia sólida.

Las composiciones plaguicidas líquidas conformes a la invención pueden, después o, en particular, antes de una formulación con aditivos, ser convertidas en composiciones en polvo por métodos de secado usuales, en particular mediante secado por pulverización o secado por congelación.

Antes o durante el secado, puede añadirse un auxiliar de secado o de pulverización. Se conocen auxiliares de secado y pulverización apropiados para secar dispersiones acuosas. Éstos incluyen coloides protectores, tales como el alcohol polivinílico, en particular el alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis de > 70%, alcohol polivinílico carboxilado, ácido fenolsulfónico / condensados de formaldehído, ácido fenolsulfónico / urea/condensados de formaldehído, ácido naftalenesulfónico /condensados de formaldehído, ácido naftalenesulfónico /formaldehído/ condensados de urea, polivinilpirrolidona, copolímeros de ácido maleico (o anhídrido maleico) y vinilaromáticos tales como el estireno y derivados etoxilados de

103
104

éstos, copolímeros de ácido maleico o anhídrido maleico con olefinas-C₂-C₁₀, tales como el diisobuteno, y derivados etoxilados de éstos, polímeros catiónicos, por ejemplo homo- y copolímeros de compuestos de N-alquil-N-vinilimidazolinio con N-vinil-lactamas y similares, y también agentes antibloqueadores inorgánicos (a veces también llamados agentes antiaglomerantes), tales como el ácido silícico, en particular sílice pirogénico, alumina, carbonato de calcio y similares. Los auxiliares de secado son empleados de ordinario en una cantidad que va de 0.1 a 20% en peso, sobre la base del peso de las partículas del compuesto activo en la composición plaguicida líquida de la presente invención.

Las composiciones en polvo obtenidas secando las composiciones líquidas de la presente invención son redispersables en agua y tienen las mismas ventajas que las composiciones líquidas. En particular, el tamaño promedio de las partículas del compuesto A en un líquido acuoso que se obtiene por dilución con agua de una composición en polvo de esa índole, está dentro del mismo intervalo que se indica *supra* para las composiciones líquidas. Las composiciones en polvo conformes a la invención son, al igual que las composiciones líquidas, apropiadas para la protección de cultivos y la protección de materiales, de modo que lo que se dice *infra* en cuanto al uso de las composiciones líquidas es aplicable correspondientemente también a las composiciones pulverulentas. Aquí, las composiciones en polvo conformes a la invención pueden, según el área de uso, ser aplicadas como tales, en forma de formulaciones re-suspendidas acuosas, o bien pueden ser usadas para preparar formulaciones sólidas tales como polvos o gránulos humectables.

Las formulaciones sólidas que contienen las composiciones en polvo de la invención de ordinario contienen portadores sólidos inertes. Los portadores sólidos incluyen, por ejemplo, tierras minerales, tales como geles de sílice, ácido silícico finamente dividido, silicatos, talco, caolín, *attaclay*, piedra caliza, cal viva, creta, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como la harina de cereales, la harina de corteza de árbol, la harina de madera y la harina de cáscara de nuez, polvos celulósicos y otros portadores sólidos.

Como resultado de los procedimientos de agregación, se observa frecuentemente que los tamaños de las partículas son mayores, por ejemplo dentro del intervalo que va de 500 nm a 100 µm o hasta varios centenares de micrometros,

104
105

después de haberse completado el procedimiento de secado. Sin embargo, en general, el tamaño real de la partícula es muy superior, o sea que el tamaño primario de las partículas del compuesto insecticida agregado es mucho menor y está en los intervalos que se obtuvieron inicialmente luego de haberse cumplido el paso (ii) . Por lo tanto, los agregados que se han formado al efectuarse el secado son esencialmente rotos cuando se los re-suspende en un medio acuoso, de tal modo que se vuelve a dar el tamaño de la partículas de menos de 1 μm , frecuentemente un diámetro medio por volumen de no más de 0.9 μm , preferentemente no más de 800 nm, en particular no más de 700 nm, más preferentemente de no más de 500 nm, por ejemplo de 10 a < 1000 nm, frecuentemente de 20 a 900 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, en particular de 70 a 700 nm y más preferentemente de 100 a 500 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.

En general, las composiciones plaguicidas líquidas que se describen en la presente pueden ser usadas para combatir plagas dañinas incluyendo plagas de artrópodos y plagas de nematodos. A tal fin, las composiciones pueden ser aplicadas como tales o preferentemente ser aplicadas después de su dilución con agua. Preferentemente, para diversos fines de aplicación por parte del usuario final, la llamada suspensión pulverizable acuosa es preparada diluyendo con agua, por ejemplo agua de canilla, las composiciones concentradas de insecticida líquido de la presente invención.

Es posible también, sin embargo, usar las composiciones plaguicidas líquidas de la presente invención para preparar otros tipos de formulación y/o formulaciones que contienen ingredientes activos diferentes de aquellos de la fórmula A, en particular co-formulaciones con fungicidas u otros insecticidas.

En general, la proporción de aplicación del compuesto insecticida puro a) estará dentro del intervalo que va de 0.01 a 0.5 kg/ha, preferentemente de 0.05 a 0.4 kg/ha y en particular de 0.1 a 0.3 kg/ha de compuesto activo A. Para su aplicación en el campo, las composiciones diluidas (suspensiones pulverizables) son aplicadas por ejemplo a plantas o suelos principalmente mediante pulverización, en particular pulverización foliar. La aplicación puede llevarse a cabo mediante técnicas de pulverización habituales, usando como portador, por ejemplo, agua, y proporciones de suspensión pulverizable de aproximadamente 100 a 1 000 l/ha (por ejemplo de 300 a 400 l/ha). Es posible la aplicación de las preparaciones por el método de volumen bajo y el método de volumen ultrabajo, como es posible su aplicación en forma de microgránulos.

105
106

En principio, las composiciones de la presente invención pueden ser usadas en todas las áreas de protección de plantas y cultivos y de la protección de materiales con el fin de controlar organismos dañinos o promover el crecimiento de las plantas. En particular, las composiciones de la invención pueden ser empleadas tanto para proteger plantas como para proteger materiales contra el ataque de esas plagas animales. Es también posible tratar con las composiciones conformes a la invención, plantas y materiales que han sido atacados, y destruir los organismos que los dañan o a lo menos inhibir su crecimiento, de modo que no causen daño.

Las composiciones de la invención son particularmente apropiadas en las diferentes áreas de la protección de materiales contra el ataque de plagas animales. Usando las composiciones conformes a la invención, es posible, por ejemplo, proteger eficazmente contra ataques de plagas animales, materiales que contienen celulosa, tales como la madera, y también pieles, cueros, cuero, textiles, telas y textiles no tejidos y similares.

En general, las composiciones de la invención pueden ser aplicadas contra las siguientes plagas:

Insectos del orden de los

- lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholita funebrana*, *Grapholita molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera cdefeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucefala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*,

105
107

Tortrix viridana, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*,

- coleópteros (Coleoptera), por ejemplo *Agrilus sinuatus* tal modo, *Agriotes lineatus* tal modo, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisyrus dispar*, *Anthonomus gryis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomya trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limoniinus californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligetes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Orthorhynchus sulcatus*, *Orthorhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllorhaga sp.*, *Phyllorpertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*,
- dípteros (Diptera), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordilobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* y *Tipula paludosa*,
- tisanópteros (Thysanoptera), por ejemplo *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*,
- himenópteros (Hymenoptera), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata* y *Solenopsis invicta*,
- heterópteros (Heteroptera), por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*,

Cyrtopeltis notatus, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,

- homópteros (Homoptera), por ejemplo *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euforbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyrarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantii*, y *Viteus vitifolii*;
- termes (Isoptera), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* und *Termes natalensis*;
- ortópteros (Orthoptera), por ejemplo *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*.

Arácnidos, tales como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tales como *Amblyomma ameripuedeum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*,

Psoroptes ovis, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y especies de Erideyidae, tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* y *Erideyes sheldoni*; especies de Tarsonemidae, tales como *Phytonemus pallidus* y *Poliphagotarsonemus latus*; especies de Tenuipalpidae, tales como *Brevipalpus foenicis*; Tetranychidae spp. tal como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *oligonychus pratensis*;

Nematodos, especialmente los nematodos que son parásitos de plantas, tales como los nematodos de nudos radiculares, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos que forman quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glicines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nematodos de excrecencias en semillas, especies de *Anguina*; nematodos del tallo y de las hojas, especies de *Afelenchoides*; nematodos de aguijón, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos de pino, *Bursafelenchus xilodeilus* y otras especies de *Bursafelenchus*; nematodos anulares, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos del tallo y del bulbo, *Ditilenchus destructor*, *Ditilenchus dipsaci* y otras especies de *Ditilenchus*; nematodos de lezna, especies de *Dolichodorus*; nematodos espiralados, *Helicotentilenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotentilenchus*; nematodos de vaina y afines, especies de *Hemicyclideora* y especies de *Hemicriconemoides*: especies de *Hirshmanniella*; nematodos de lanza, especies de *Hoploaimus*; falsos nematodos de nudos radiculares, especies de *Nacobbus*; nematodos aciculares, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos de lesión, *Pratilenchus neglectus*, *Pratilenchus penetrans*, *Pratilenchus curvatus*, *Pratilenchus goodeyi* y otras especies de *Pratilenchus*; nematodos de cuevas, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotilenchus robustus* y otras especies de *Rotilenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíces con cepas, *Trichodorus primitivus* y oter *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos mutiladores, *Tilenchorhynchus arcillatoni*, *Tilenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tilenchorhynchus*; nematodos de los cítricos, especies de *Tilenchulus*; nematodos en forma de daga, especies de *Xifinema*; y otras especies de nematodos que son parásitos de plantas.

Las composiciones conformes a la invención pueden también ser usadas para combatir fatógenos del arroz, tales como el gorgojo acuático del arroz (*Lissorhoptrus*

109
110

oryzaefilus), el taladro del tallo del arroz (*Chilo suppressalis*), el enrollador de la hoja del arroz, el coleóptero de la hoja del arroz, el barretero de la hoja del arroz (*Agromyca oryzae*), saltahojas (especies de *Nephotettix*; especialmente saltahojas pardos menores, saltahojas verde del arroz), saltapuntas (*Delphacidae*; especialmente saltapuntas de lomo blanco, saltapuntas pardo del arroz), chinches hediondas.

Las composiciones plaguicidas líquidas de la invención puede también ser aplicadas contra plagas que no son de cultivos, ya sea como tales o en forma de dilución acuosa o en forma de composición en polvo, tal como se las describe *supra*. Por lo tanto, la invención también se refiere a un método para controlar plagas que no afectan los cultivos, y que comprende poner en contacto las plagas o lo que les sirve de alimento, su hábitat, sus campos de procreación o su *locus*, con una formulación conforme a la invención que comprenda a lo menos un compuesto de la fórmula A.

La invención se refiere además al uso de una composición conforme a la presente invención para la protección de materiales orgánicos no vivientes contra plagas que no son de los cultivos.

Plagas que no afectan los cultivos son plagas de las clases Chilopoda y Diplopoda y de los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Thysanura, Phthiraptera, Araneida, Parasitiformes y Acaridida, por ejemplo:

- ciempiés (Chilopoda), por ejemplo *Scutigera coleoptrata*,
- miriápodos (Diplopoda), por ejemplo especies de *Narceus*,
- arañas (Araneida), por ejemplo *Latrodectus mactans*, y *Loxosceles reclusa*,
- aradores escabiosos (Acaridida): por ejemplo especies de *sarcoptes*,
- garrapatas y ácaros parásitos (Parasitiformes): garrapatas (Ixodida), por ejemplo *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhiphicephalus sanguineus*, *Dermacentor yersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* y ácaros parásitos (Mesostigmata), por ejemplo *Ornithonyssus bacoti* y *Dermanyssus gallinae*,
- termites (Isoptera), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*, y *Coptotermes formosanus*,
- cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientalis*,

HO
111

- moscas, mosquitos (Diptera), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosfyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterdeilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates spp.*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, especies de *Mansonia*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Flebotomus argentipes*, *Psorodeora columbiae*, *Psorodeora discolor*, *Prosimulio mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, especies de *Sarcophaga*, *Simulio vittatum*, *Stomoxis calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*,
- tijeretas (Dermaptera), por ejemplo *forficula auricularia*,
- chinches auténticas (Hemiptera), por ejemplo *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius prolixus*, y *Arilus critatus*,
- hormigas, abejas, avispa, alantus (Hymenoptera), por ejemplo especies de *Crematogaster.*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorio pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xiloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, especies de *Bombus*. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsilvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepitema humile*,
- grillos, saltamontes, langostas (Orthoptera), por ejemplo *Acheta domestica*, *Grillotalpa grillotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglifus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustana pardalina*,

- pulgas (Siphonaptera), por ejemplo *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsilla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*,
- lepismas, firebrat (Tysanura), por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Termobia domestica*,
- piojos (Ftiraptera), por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Ptirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacantus stramineus* y *Solenopotes capillatus*.

Por ejemplo, las composiciones conformes a la invención pueden ser usadas para la protección de materiales orgánicos no vivientes, incluyendo pero sin limitarse a ellos, artículos domésticos, tales como grasas, aceites, mono- oligo- o poliorganosacáridos, proteínas, o frutos frescos o en descomposición; materiales que contienen celulosa, por ejemplo materiales de madera, tales como casas, árboles, vallas de tablas, o travesaños y también papel; y también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras animales, vegetales y sintéticas, artículos vinílicos, cables eléctricos como también espumas de estireno.

Además, una composición conforme a la invención puede ser usada para la protección de materiales orgánicos no vivientes contra plagas que no afectan los cultivos seleccionadas de entre el grupo consistente en la clase Diplopoda y los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, y Tysanura.

La presente invención también se refiere a un método para la protección de materiales orgánicos no vivientes contra plagas que no afectan los cultivos, tal como se lo menciona *supra*, que comprende poner en contacto las plagas o los alimentos de los que se sirven, su hábitat, sus campos de procreación, su *locus* o los materiales orgánicos no vivientes mismos, con una cantidad que es eficaz como plaguicida, de una composición conforme a la invención.

Además, una composición conforme a la invención puede ser usada para proteger materiales orgánicos no vivientes que contienen celulosa, por ejemplo para proteger materiales orgánicos no vivientes que contienen celulosa contra plagas que no afectan los cultivos, pertenecientes a los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Hymenoptera, y Orthoptera, siendo lo más preferido el orden de los Isoptera.

La presente invención también proporciona a método para proteger materiales

orgánicos no vivos que contienen celulosa, contra plagas que no afectan los cultivos, preferentemente pertenecientes a los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Hymenoptera, y Orthoptera, siendo lo más preferido que sea del orden de los Isoptera, y que comprende poner en contacto las plagas o los alimentos de los que se sirven, su hábitat, sus campos de procreación, su *locus* o los materiales orgánicos no vivos que contienen celulosa, con una cantidad que es eficaz como plaguicida, de una composición conforme a la invención.

Además, una composición conforme a la invención puede ser usada para proteger mono- oligo- o polisacáridos y proteínas.

Además, una composición conforme a la invención puede ser usada para proteger mono- oligo- o polisacáridos y proteínas, contra plagas que no afectan los cultivos seleccionadas de entre los órdenes Dermaptera, Diplopoda, Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Hymenoptera, Orthoptera y Tysanura, siendo lo más preferido que sean de los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), e Hymenoptera.

Además, una composición conforme a la invención puede ser usada para proteger animales contra plagas que no afectan los cultivos, pertenecientes a la clase Chilopoda, y a los órdenes Araneida, Hemiptera, Diptera, Phtiraptera, Siphonaptera, Parasitiformes y Acaridida, tratando las plagas en cuerpos de agua y/o en y en torno a los edificios, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, las paredes, el terreno, montones de abono, céspedes, pasturas, cloacas y materiales usados en la construcción de edificios y también colchones y ropa de cama, con una formulación conforme a la presente invención.

Los animales incluyen los animales homeotermos, inclusive humanos y peces. De tal modo, la formulación conforme a la invención puede ser usada para la protección de animales homeotermos, tales como el ganado bovino, ovino, porcino, camélidos, cérvidos, equinos, aves de corral, conejos, cabras, perros y gatos.

Además, una composición conforme a la invención puede ser usada para proteger materiales de madera, tales como árboles, vallas de tablas, travesaños, etc. y edificios tales como casas, dependencias exteriores, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, cables eléctricos etc. contra hormigas y/o termites, y para controlar hormigas y termites a fin de impedir que dañen cultivos o a seres humanos (por ejemplo, cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas). Una formulación conforme a la invención puede ser aplicada no sólo a la superficie del suelo circundante o en el suelo bajo el piso a fin de proteger los materiales de madera, sino que puede también ser aplicada a artículos de madera

113
114

aserrada, tales como superficies de hormigón armado existentes debajo del piso, montantes de alcoba, vigas, maderas terciadas, muebles, etc., artículos de madera tales como tableros de aglomerado, semiaglomerados, etc. y artículos de vinilo tales como cables eléctricos revestidos, hojas de vinilo, material aislante del calor, tales como las espumas de estireno, etc. En caso de aplicación contra hormigas que dañan los cultivos o a seres humanos, la composición controladora de hormigas de la presente invención es aplicada directamente al nido de las hormigas o en su derredor o por medio del contacto que da un cebo.

Además, la composición conforme a la invención puede ser aplicada preventivamente a lugares en los cuales se espera que ocurran las plagas.

La invención comprende igualmente semillas tratadas con la formulación de acuerdo con la presente invención.

Son semillas apropiadas, por ejemplo, diversas semillas de cultivos, especies de frutas, hortalizas, especias y semillas de plantas ornamentales, por ejemplo el maíz (dulce y de campo), el trigo duro, la soya, el trigo, la cebada, la avena, el centeno, el triticale, las bananas, el arroz, el algodón, el girasol, las papas, las pasturas, la alfalfa, los pastos, el césped, el sorgo, la semilla de colza, especies de Brassica, la remolacha azucarera, las berenjenas, los tomates, la lechuga, la lechuga crespa iceberg, los pimientos, los pepinos, la calabaza, el melón, los porotos, los porotos secos, las arvejas, el puerro, el ajo, la cebolla, las coles, las zanahorias, tubérculos tales como la caña de azúcar, el tabaco, el café, la turba y el forraje, las crucíferas, las cucurbitáceas, las viñas, la pimienta, la remolacha forrajera, la colza de semilla oleaginosa, el pensamiento, el género *impatiens*, la petunia y el geranio.

Los siguientes ejemplos están destinados para mayor ilustración de la presente invención sin limitar de manera alguna su alcance.

I. Analíticos:

Se determinaron los tamaños de partículas por dispersión dinámica de la luz con un sistema Malvern Mastersizer 2000, a 25°C. Todos los tamaños de partículas citados aquí son diámetros medios de partículas por volumen $d(0,5)$ o $d(v, 0,5)$.

II. Ingredientes:

- Surfactante 1: solución acuosa al 32 % en peso de copolímero de injerto basado en metacrilato de metilo y óxido de polietileno- Atlox® 4913 (Uniqema)
- Surfactante 2: sal sódica de un condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído - Morwet® D425 (Akzo Nobel)
- Surfactante 3: triestirilfenol etoxilado - Soprophor®BSU (Rhodia)

114
1/5

- Surfactante 4: copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, M_N 6500, relación de EO/PO: 50:50 - Pluronic® P105 (BASF AG)
- Surfactante 5: copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, M_N 7700, relación de EO/PO: 60:40 - Pluraflo® 1060 (BASF AG)
- Surfactante 6: copolímero de estireno y ácido acrílico - Atlox® Metasperse 500 L (Uniqema)
- Surfactante 7: mezcla de sal sódica de ácido de alquilnaftalenosulfónico y sal sódica de dioctilsulfosuccinato - Morwet® EFW (Akzo Nobel)
- Surfactante 8: éter alquílico- C_1-C_9 de polialquilen- C_2-C_3 -glicol (M_N 2900) - Atlox® G5000 (Uniqema)
- Surfactante 9: sal sódica de dioctilsulfosuccinato - Aerosol®OTB (Cytec)

III. Preparación de las composiciones de la invención:

Ejemplo 1

Se disolvieron 3 g del surfactante 1 y 2 g del surfactante 8 en 55 g de agua y luego se mezcló hasta obtener una fase homogénea. Luego se añadieron 40 g de metaflumizone y se dispersó usando un mezclador de alto cizallamiento. Se obtuvo una suspensión que tenía un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 40 % en peso. Entonces se pasó la suspensión por un molino de perlas (Eiger Mini 50), usando perlas de 0,8 mm con una carga de perlas del 90%, hasta alcanzar un tamaño de partículas de 0,8 μm .

Ejemplo 2

Se disolvieron 10 kg de propilenglicol y 5 kg del surfactante 2 en 40 kg de agua y luego se mezcló hasta obtener una fase homogénea. Luego se añadieron 45 kg de metaflumizone y se dispersó usando un mezclador de alto cizallamiento. Se obtuvo una suspensión con un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 45 % en peso. Se pasó la suspensión por un molino de perlas de 5 l (Drais), usando perlas de 1,0 mm con una carga de perlas del 70 %, hasta alcanzar un tamaño de partículas de 0,7 μm .

Ejemplo 3

Se disolvieron 7 g de etilenglicol, 5 g del surfactante 2 y 3 g del surfactante 4 en 55 g de agua y luego se mezcló hasta obtener una fase homogénea. Luego se añadieron 30 g de metaflumizone y se dispersó usando un mezclador de alto cizallamiento. Se obtuvo una suspensión con un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 30 % en peso. Se pasó la suspensión a través de un molino de perlas (Dynomill), usando perlas de 0,8 mm con una carga de perlas del 80 %, hasta

115
1/6

alcanzar un tamaño de partículas de 0,8 μm .

Ejemplo 4

Se disolvieron 3,37 kg del surfactante 3, 1,1 kg del surfactante 5 y 2,72 kg del surfactante 9 en 38,8 kg de agua y luego se mezcló hasta obtener una fase homogénea. Luego se añadieron 25 kg de metaflumizone y se dispersó usando un mezclador de alto cizallamiento. Se obtuvo una suspensión con un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 35,3 % en peso. Se pasó la suspensión a través de un molino de perlas de 5 litros Drais, usando perlas de 0,8 mm con una carga de perlas del 70 %. Se retiraron muestras después de 0,5, 4 y 13 horas, respectivamente, de molienda por perlas, resultando tamaños de partículas de aproximadamente 2,44 μm , 0,71 μm y 0,26 μm , respectivamente.

Ejemplos 5

Mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepararon las siguientes composiciones plaguicidas, aplicando diferentes tiempos de molienda. Las composiciones tenían la siguiente composición general:

- 34 % en peso de metaflumizone (pureza del 97 %);
- 5,2 % en peso del surfactante 3;
- 1,7 % en peso del surfactante 5;
- 4,3 % en peso del surfactante 9;
- 49 % en peso de agua y
- 5,8 % en peso de propilenglicol.

Se retiraron muestras después de diferentes tiempos de molienda respectivamente, en el molino de perlas, resultando tamaños de partículas de aproximadamente 1,0 μm , 0,70 μm y 0,20 μm , respectivamente.

IV. Estabilidad química

Se almacenaron a 20°C y a 30°C respectivamente, composiciones concentradas líquidas de insecticida, obtenidas de acuerdo con el método del ejemplo 4, durante un período de tiempo de 24 meses. Se determinó la estabilidad química midiendo los respectivos tamaños de partículas a distintos intervalos de tiempo. Los datos obtenidos están anotados en la tabla 2, en la que los tamaños de partículas están indicados como diámetro medio por volumen en [μm].

Tabla 2*

Temperatura de	Inicial	3 m	6 m	9 m	12 m	18 m	24 m
----------------	---------	-----	-----	-----	------	------	------

115
112

almacenamiento							
20°C	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25
30°C	0,25	na	na	na	0,24	na	0,25

*) tamaño de las partículas en [µm]; na = no determinado; m = meses

Como los tamaños de partículas observados esencialmente permanecen inalterados durante el tiempo de almacenamiento, las composiciones concentradas líquidas de insecticida de la presente invención tienen buenas propiedades de estabilidad química.

V. Actividad biológica

Se determinaron las concentraciones letales LC_{50} y LC_{90} evaluando el rendimiento de las composiciones concentradas líquidas de insecticida de la presente invención contra el gusano pirero (*Spodoptera eridania*), en el tercer estado larvario. Se diluyó una composición madre de la composición obtenida de los ejemplos 4 ó 5, respectivamente, dentro de un recipiente con agua. Se sumergieron hojas de porotos manteca en la dilución así preparada y se dejó secar al aire. En una pluralidad de placas de Petri de plástico se colocaron respectivamente una hoja tratada de manera simple, con la parte superior hacia arriba en papel de filtro humedecido con agua. En cada hoja se colocaron siete larvas y entonces cada campo de ensayo se lo selló con tapas de placa de Petri. Se repitió cada tratamiento cuatro veces (una repetición = un campo de ensayo en placa de Petri) con 7 insectos. Después del tratamiento por aplicación, se mantuvieron las plantas infestadas en el laboratorio bajo luz fluorescente y a una temperatura constante de 26°C. A los 5 días después del tratamiento, se determinó la mortalidad/morbilidad de las larvas (es decir, el número de larvas muertas/número de larvas examinadas).

En la tabla 3 se exponen los datos de mortalidad/morbilidad obtenidos para varias concentraciones de ingredientes activos aplicados y que resultaron del uso de composiciones del ejemplo 4 que tenían diversos tamaños de partículas.

47
118

Tabla 3: Resultados para las composiciones del ejemplo 4

Concentración de Ingredientes activos aplicados [ppm]	Mortalidad/morbilidad* de las larvas [%]		
	d(0,5) = 2,44 µm	d(0,5) = 0,71 µm	d(0,5) = 0,26 µm
10,0	100,0	100,0	100,0
6,0	92,9	100,0	100,0
3,0	0,0	75,0	96,4
1,0	0,0	0,0	17,9
0,3	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0	0,0

*) número de larvas muertas/número de larvas examinadas

Los niveles de mortalidad se basaron en el número de larvas vivas. A partir de estos datos, los valores LC_{50} y LC_{90} han sido estimados para cada composición mediante el análisis Log Dose-Probit. Los datos obtenidos están compilados en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados para las composiciones del ejemplo 4

Valores letales de concentración (LC)	Mortalidad/morbilidad de las larvas		
	d(0,5) = 2,44 µm	d(0,5) = 0,71 µm	d(0,5) = 0,26 µm
LC_{50}	4,40	2,20	1,50
Beneficio biológico*	1	2	2,9
LC_{90}	5,8	3,75	2,46
Beneficio biológico*	1	1,5	2,4

*) El beneficio biológico es la relación de los valores LC de la muestra del tamaño $d(0,5) = 2,44 \mu m$ (control, o sea estándar o SC típico) respecto a los valores LC de las muestras de los tamaños $d(0,5) = 0,71 \mu m$ y $d(0,5) = 0,26$, respectivamente.

Como los valores LC_{50} y LC_{90} para las muestras que tienen un $d(0,5)$ de menos de $1 \mu m$ son mucho más bajos que el de la muestra de control de tamaño $d(0,5) = 2,44 \mu m$, el beneficio biológico se incrementa significativamente, es decir, en un factor que se encuentra en el intervalo de por lo menos 1,5 hasta 2,9.

De manera similar, los datos de mortalidad/morbilidad han sido determinados para varias concentraciones de ingredientes activos aplicados usando las composiciones del ejemplo 5 que tienen diversos tamaños medios de partículas. A partir de estos datos, se han estimado los valores de LC_{50} y LC_{90} para cada

278
119

composición mediante el análisis Log Dose-Probit. Los datos obtenidos están compilados en las tablas 5 y 6.

Table 5: Resultados para las composiciones del ejemplo 5

Concentración de ingredientes activos aplicados [ppm]	Mortalidad/morbilidad* de las larvas [%]		
	d(0,5) = 1,0 µm	d(0,5) = 0,7 µm	d(0,5) = 0,2 µm
10,0	100,0	100,0	100,0
6,0	96,4	100,0	100,0
3,0	60,7	100,0	100,0
1,0	7,1	46,4	35,7
0,3	0,0	10,7	10,7
0,1	0,0	7,1	0,0

*) número de larvas muertas/número de larvas examinadas

Tabla 6: Resultados para las composiciones del ejemplo 5

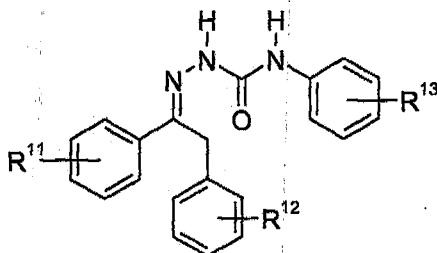
Valores letales de concentración (LC)			
	d(0,5) = 1,0 µm	d(0,5) = 0,7 µm	d(0,5) = 0,2 µm
LC ₅₀	2,41	0,79	0,98
Beneficio biológico*	1	3,1	2,5
LC ₉₀	4,88	2,78	2,47
Beneficio biológico*	1	1,8	2,0

*) El beneficio biológico es la relación de los valores LC de la muestra de tamaño d(0,5) = 1 µm (control) respecto a los valores LC de las muestras de tamaños d(0,5) = 0,7 µm y d(0,5) = 0,2 µm, respectivamente.

119
120

REIVINDICACIONES

1. Una composición plaguicida líquida caracterizada porque comprende:
 - a) un compuesto plaguicida de la fórmula A



(A),

- en el que R^{11} y R^{12} representan, cada cual independientemente, hidrógeno, halógeno, CN, alquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 o haloalcoxi- C_1-C_4 y R^{13} representa alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 o haloalcoxi- C_1-C_4 , o una sal de éstos aceptable para uso agrícola;
- b) un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos C_2-C_4 y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros;
 - c) uno o más surfactantes;

en el que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen de menos de 1 μm , tal como se lo determina mediante dispersión dinámica de la luz.
 2. La composición tal como se la reivindica en la reivindicación 1, caracterizada porque comprende
 - a) de 5 a 60 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, del compuesto A;
 - b) de 30 a 94,9 %, sobre la base del peso total de la composición, de disolvente; y
 - c) de 0,1 a 20 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de a lo menos un surfactante.
 3. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación ponderal del compuesto A respecto al surfactante está dentro del intervalo de entre 2:1 y 20:1.
 4. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el disolvente comprende un alcohol

120
121

polihídrico C₂-C₄ que está seleccionado de entre el grupo compuesto de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerina y 1,4-butanodiol.

5. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la relación ponderal de agua respecto al alcohol polihídrico está dentro del intervalo de entre 99:1 y 1:1.
6. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el disolvente comprende a lo menos 99 % en peso de agua, sobre la base del peso total del disolvente presente en la formulación.
7. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante aniónico.
8. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante no iónico.
9. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante polimérico.
10. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el compuesto plaguicida de la fórmula A es 2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]-N-[4-(trifluorometoxi)fenil] hidrazincarboxamida.
11. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las partículas del compuesto plaguicida de la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de 20 a 900 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
12. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las partículas del compuesto plaguicida de la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de entre 50 y 800 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
13. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las partículas del compuesto plaguicida de la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de entre 100 y 500, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
14. Un procedimiento para preparar una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque

comprende los siguientes pasos:

- (i) proporcionar una suspensión del compuesto A en una mezcla del disolvente y del surfactante;
 - (ii) reducir el tamaño de las partículas del compuesto A presente en la suspensión del paso (i) a un diámetro medio por volumen de no más de 1,5 μm , tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
15. Un procedimiento para preparar una composición tal como se lo reivindica en la reivindicación 14, **caracterizado** porque el paso (i) comprende mezclar el disolvente y el surfactante hasta obtener una mezcla homogénea, añadiendo el compuesto A a dicha mezcla homogénea y aplicando cizalla a la mezcla que contiene el compuesto A.
 16. Un procedimiento tal como se lo reivindica en las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizado** porque el paso (ii) comprende el sometimiento de la suspensión del paso (i) a una molienda.
 17. Una composición en polvo **caracterizada** porque se obtiene mediante el secado de una composición plaguicida líquida tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
 18. Una composición acuosa en forma de una solución asperjable, **caracterizada** porque se obtiene por dilución con agua de una composición líquida tal como se la define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o de una composición en polvo de la reivindicación 17.
 19. El uso de una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 **caracterizado** porque es para combatir organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos o nematodos.
 20. Un método para combatir organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos y nematodos, **caracterizado** porque comprende aplicar una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 a dichos organismos dañinos, a su hábitat, su ámbito de procreación, su abastecimiento de alimentos, plantas, semillas, suelo, área, material o medioambiente en el cual los organismos dañinos están creciendo o pueden crecer, o a los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que han de ser protegidos contra el ataque o la infestación por organismos dañinos.
 21. Un método para proteger cultivos contra el ataque o la infestación por organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos y nematodos,

caracterizado porque comprende aplicar una solución asperjable tal como se la reivindica en la reivindicación 18, a plantas de cultivo.

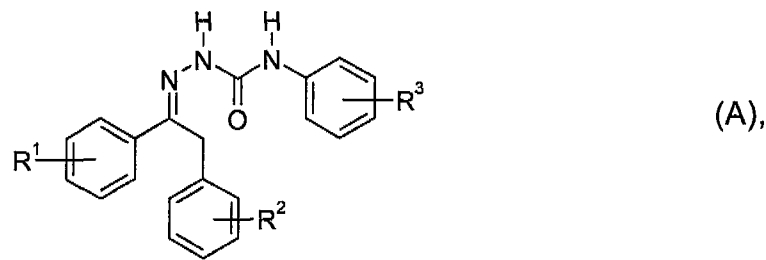
22. Un método para proteger semillas contra el ataque o la infestación por organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos y nematodos, caracterizado porque comprende aplicar una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 a una semilla.
23. El uso de una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 caracterizado porque es para la protección de cultivos contra el ataque o la infestación por plagas de artrópodos o nematodos.
24. El uso de una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 caracterizado porque es para la protección de material no viviente contra el ataque o la infestación por plagas de artrópodos o nematodos.

123
124

RESUMEN

COMPOSICIÓN PLAGUICIDA LÍQUIDA QUE CONTIENE COMPUESTOS
PLAGUICIDAS DE N-FENILSEMICARBAZONA

Composiciones plaguicidas líquidas que contienen al menos una N-fenilsemicarbazona de la fórmula A



en la que R¹ y R² representan, cada cual independientemente, hidrógeno, halógeno, CN, alquilo-C₁-C₄, alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄ o haloalcoxi-C₁-C₄ y R³ representa alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄ o haloalcoxi-C₁-C₄. También un procedimiento para preparar las composiciones plaguicidas líquidas y para asperjar suspensiones de la invención, respectivamente, y su uso para la protección de plantas y materiales.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/060449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N47/34 A01N25/14 A01N25/04 A01P7/04

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/002984 A (BASF AG [DE]; FINCH CHARLES W [US]; BYRNE THOMAS [US]; OLOUMI-SADEGHI) 12 January 2006 (2006-01-12) page 43, line 30 - line 39 tables 1,11 page 47 - page 48 ----- -/-	1-24

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2008

Date of mailing of the international search report

08/08/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Molina de Alba, José

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/060449

325
126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, resolución número 1318" INTERNET ARTICLE, [Online] 6 July 2006 (2006-07-06), XP002430403 Colombia Retrieved from the Internet: URL: http://www.minambiente.gov.co/prensa/gacetitas/2006/julio/res_1318_060706.pdf [retrieved on 2007-04-20] page 3, paragraph 2 page 6	1-24
A	WO 90/03112 A (NC DEV INC [US]) 5 April 1990 (1990-04-05) abstract	1-20
A	WO 88/07326 A (NC DEV INC [US]) 6 October 1988 (1988-10-06) abstract	1-20
A	EP 0 462 456 A1 (NIHON NOHYAKU CO LTD [JP]) 27 December 1991 (1991-12-27) abstract	1-20
E	JP 2007 297316 A (NIHON NOHYAKU CO LTD) 15 November 2007 (2007-11-15) paragraph [0029]; example 2	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/060449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006002984	A	12-01-2006	AR 049665 A1 23-08-2006
		AU 2005259394 A1 12-01-2006	
		BR PI0513023 A 22-04-2008	
		CA 2570358 A1 12-01-2006	
		CN 1980572 A 13-06-2007	
		EP 1773121 A1 18-04-2007	
		JP 2008505150 T 21-02-2008	
		KR 20070029242 A 13-03-2007	
		NL 1029431 C2 24-07-2006	
		NL 1029431 A1 09-01-2006	
		UY 29005 A1 24-02-2006	
WO 9003112	A	05-04-1990	NONE
WO 8807326	A	06-10-1988	AR 243722 A1 30-09-1993
		AU 605855 B2 24-01-1991	
		AU 1493488 A 02-11-1988	
		BR 8807439 A 27-03-1990	
		CA 1301642 C 26-05-1992	
		CN 1031173 A 22-02-1989	
		DE 3887513 D1 10-03-1994	
		DE 3887513 T2 16-06-1994	
		EP 0354212 A1 14-02-1990	
		ES 2006397 A6 16-04-1989	
		FI 894638 A 29-09-1989	
		GR 88100206 A 31-01-1989	
		IE 62581 B1 08-02-1995	
		IL 85936 A 21-11-1991	
		JP 2502821 T 06-09-1990	
		JP 2789342 B2 20-08-1998	
		NO 885327 A 13-01-1989	
		US 5037653 A 06-08-1991	
EP 0462456	A1	27-12-1991	AU 631995 B2 10-12-1992
		AU 7833291 A 19-12-1991	
		CN 1057646 A 08-01-1992	
		CN 1103065 A 31-05-1995	
		DE 69119301 D1 13-06-1996	
		DE 69119301 T2 17-10-1996	
		ES 2089056 T3 01-10-1996	
JP 2007297316	A	15-11-2007	NONE

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference M/47245-PCT		FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2007/060449	International filing date (day/month/year) 02.10.2007	Priority date (day/month/year) 03.10.2006	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. A01N47/34			
Applicant BASF SE			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>4</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (Indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☒ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 2008-11-05		Date of completion of this report 02.02.2009	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Molina de Alba, José Telephone No. +49 89 2399-7823 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2007/060449

128
129

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on (*replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report*):

Description, Pages

1-38 as originally filed

Claims, Numbers

1-24 received on 05.12.2008 with letter of 04.12.2008

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

129
130

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2007/060449

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>14-17</u>
	No: Claims	<u>1-13,18-24</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-24</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-24</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)
and / or
2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

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

see separate sheet

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

International application No.

PCT/EP2007/060449

130
131

1) Reference is made to the following documents:

- D1: WO 2006/002984 A (BASF AG [DE]; FINCH CHARLES W [US]; BYRNE THOMAS [US]; OLOUMI-SADEGHI) 12 January 2006 (2006-01-12)
- D2: "Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, resolución número 1318" INTERNET ARTICLE, [Online] 6 July 2006 (2006-07-06), XP002430403 Colombia Retrieved from the Internet: URL: http://www.minambiente.gov.co/prensa/gacetitas/2006/julio/res_1318_060706.pdf [retrieved on 2007-04-20]

2) The amendments filed by the Applicant in its letter of 05.12.2008 fulfil the requirements of Art. 34(2)(b) PCT. They are therefore allowable.

The claims relate now to a liquid pesticide composition comprising:

- a) 5-60% by weight of a compound of formula A (see Claim 1), e.g. metaflumizone;
- b) a solvent selected from water, polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof, the insecticide A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013mbar;
- c) one or more surfactants;

wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter of not more than 0.9µm.

They further relate to a process for the preparation of said liquid composition and to the compositions obtained by dilution or drying thereof.

3) Re Item V

Claims 19 and 20 encompass uses and methods considered by this Authority to be covered by the provisions of Rule 39.1(iv) / 67.1(iv) PCT (see e.g. p. 27, par. 2; p. 30, l. 1-2 and 12-13; p. 31, l. 21 and 26; and p. 32, l. 33-p. 33, l. 3). The patentability can be dependent upon the formulation of the claims.

137
132

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

International application No.

PCT/EP2007/060449

3.1 Novelty (Art. 33(2) PCT)

The subject-matter of claims 1-13 and 18-24 cannot be regarded as novel in the light of **D1** and **D2**:

D1 discloses (see abstract) a liquid concentrate comprising an organic pesticide sparingly soluble in water, which upon dilution with water forms stable nanoparticulate formulations. The aqueous compositions obtained by diluting with water are clear and the particles of the active ingredient have an average diameter below 100nm (see p. 36, l. 23-28) and exhibit enhanced physical stability and biological performance (see p. 4, l. 4-11). Such aqueous dispersions are illustrated for metaflumizone by the compositions 9.1 to 9.6, 10.1 to 10.5, 11.12, and 15.1. However, these compositions are not relevant to the novelty of the present claims any more, by virtue of the added feature that the compound A must amount 5 to 60% by weight of the composition. The concentrates before dilution are not relevant either, since they are in the form of solutions and not dispersions.

However, contrary to the arguments of the Applicant, the suspension concentrate K disclosed in **D1** (see p. 47, l. 5-9) cannot be clearly distinguished from the compositions presently claimed, since a particle size of no more than 0.9µm is not clearly delimited from a particle of about 1µm.

The Applicant has also disputed that the composition commercialized as Alverde® SC (or Verismo® SC) was the only commercial suspension concentrate of metaflumizone available to the public before the priority date. It has been thus questioned that the composition K of **D1** corresponds to the commercial product Alverde® SC, disclosed in **D2** (see p. 6). In this connection, it is has to be noted that **D2** indicates that Alverde® SC and Verismo® SC are the same product (see **D2**, p. 3, par. 2). Also, that the document **D2** is a registration for Colombia of a product already available in other countries, to be imported. Namely, the product was produced by BASF in the USA (see p. 16, par. last but one). Thus, regardless on which date Verismo® SC was marketed in Colombia, Alverde® SC was indeed present in other markets before the publication date of **D2**. Therefore, the allegation of the Applicant that at the filing date of **D1** no commercial suspension concentrates of metaflumizone were available and that the composition K could not be Alverde® SC, has not been proven and cannot be followed. Consequently, the Examining Authority can only conclude that K was the product Alverde® SC and that it is relevant to the novelty of claims 1-13 and 18-24.

132
133

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

International application No.
PCT/EP2007/060449

3.2 Inventive Step (Art. 33(3) PCT)

Following to the objection of lack of novelty raised here above, only the subject-matter of claims 14 to 17 may be regarded as novel. The examination in terms of inventive step has therefore been restricted to that subject-matter.

The composition K of **D1** is regarded as the closest prior art for claims 14-17, since it is a suspension concentrate.

The process of claims 14 to 16 merely represent one of the customary methods the skilled person could have carried out in order to prepare the composition K of **D1**. Thus, these processes do not appear to involve an inventive step.

Claim 17 corresponds equally to a current modification of suspension concentrate K, which clearly falls within the competencies of the skilled person wishing to obtain a powder composition. Hence, the composition of Claim 17 is not inventive either.

Regarding the claims relating to pesticidal methods and uses, the Applicant's attention is drawn to the fact that an inventive step cannot be acknowledged for subject-matter for which it is no plausible that it solves the problem posed. Thus, in the absence of further evidence, it is not credible that a compound known as insecticide be also suitable for the control of pests other than insects, e.g. nematodes.

3.3 Industrial applicability (Art. 33(4) PCT)

Is acknowledged for all claims.

4) Re Item VI

Certain published documents

Application No Patent No	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
JP2007297316A	15-11-2007	28.04.2006	28.04.2006

5) Re Item VII

133
134

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

International application No.

PCT/EP2007/060449

- On page 5, l. 24 it is stated that the cited document should be "*incorporated herein by reference*". This document does not appear to be essential for the performance of the invention as required by Article 5 PCT. Thus this phrase should be deleted.

- Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in the documents **D1** and **D2** is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

6) Re Item VIII

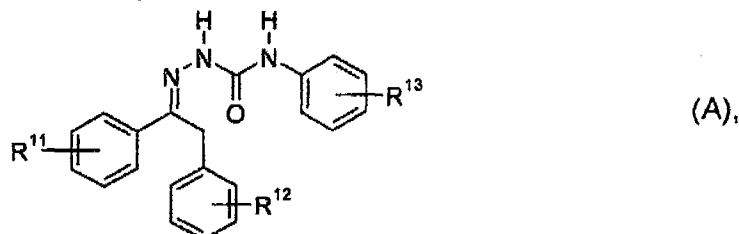
- Under Art. 6 PCT in combination with Rule 6.1(a) EPC, the number of the claims should be reasonable in consideration of the invention claimed. In this connection, the Applicant's attention is drawn to the fact that the use of 10 independent claims in the present application is not found as reasonable. The number of independent claims should thus be reduced.

- Claims 21 and 22 have been drafted as independent claims, whereas they are encompassed by Claim 20 (Art. 6 PCT). The same applies for claims 23 and 24 with regard to Claim 19.

We claim:

1. A liquid pesticide composition, which comprises:

- 5 a) 5 to 60 % by weight, based on the total weight of the composition, of a pesticide compound of the formula A



10 wherein R¹¹ and R¹² are each independently hydrogen, halogen, CN, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy and R¹³ is C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ haloalkyl or C₁-C₄ haloalkoxy, or an agriculturally acceptable salt thereof;

- 15 b) a solvent selected from water and polyhydric C₂-C₄ alcohols and mixtures thereof, the insecticide compound of the formula A being soluble in the solvent in an amount of not more than 2 g/l at 25°C/1013 mbar;
- c) one or more surfactants;

20 wherein the compound A is present in the form of particles which are dispersed in the mixture of solvent and surfactant and which have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, of not more than 0.9 µm.

2. The composition as claimed in claim 1, comprising

- 25 a) from 5 to 60 % by weight, based on the total weight of the composition, of the compound A;
- b) from 30 to 94.9 %, based on the total weight of the composition, of solvent; and
- c) from 0.1 to 20 % by weight, based on the total weight of the composition, of at least one surfactant.

- 30 3. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the weight ratio of the compound A to the surfactant is in the range of from 2:1 to 20:1.

4. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the solvent comprises a polyhydric C₂-C₄ alcohol which is selected from the group consisting

Amended Sheet

135
136

40

of ethylene glycol, 1,2-propane diol, 1,3-propane diol, glycerol and 1,4-butane diol.

- 5 5. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein in the weight ratio of water to polyhydric alcohol is in the range of from 99:1 to 1:1.
- 10 6. The composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the solvent comprises at least 99 % by weight of water, based on the total weight of the solvent present in the formulation.
- 15 7. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the surfactant comprises at least one anionic surfactant.
8. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the surfactant comprises at least one non-ionic surfactant.
- 20 9. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the surfactant comprises at least one polymeric surfactant.
10. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the pesticide compound of the formula A is 2-[2-(4-cyanophenyl)-1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethylidene]-N-[4-(trifluoromethoxy)phenyl]hydrazinecarboxamide.
- 25 11. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the particles of the pesticide compound of the formula A have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, in the range from 20 to 900 nm.
- 30 12. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the particles of the pesticide compound of the formula A have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, in the range from 50 to 800 nm.
- 35 13. The composition as claimed in any of the preceding claims, wherein the particles of the pesticide compound of the formula A have a volume median diameter, as determined by dynamic light scattering, in the range 100 to 500
14. A process for preparing a composition as claimed in any of the preceding claims, comprising the following steps:

Amended Sheet

236
137

41

- (i) providing a suspension of the compound A in a mixture of the solvent and the surfactant;
- (ii) reducing the particle size of compound A present in the suspension of step (i) to a volume median diameter of less than 1.0 μm , as determined by dynamic light scattering.
15. A process for preparing a composition as claimed in claim 14, wherein step (i) comprises mixing the solvent and the surfactant until a homogenous mixture is obtained, adding the compound A to said homogenous mixture and applying shear to the mixture containing the compound A.
16. A process as claimed in claim 14 or 15, wherein step (ii) comprises subjecting the suspension of step (i) to milling.
17. A powder composition, which is obtained by drying a liquid pesticide composition as claimed in any of claims 1 to 13.
18. An aqueous composition in the form of a spray liquor, which is obtained by dilution with water of a liquid composition as defined in any of claims 1 to 13 or of a powder composition of claim 17.
19. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 for combating harmful organisms selected from arthropod or nematode pests.
20. A method of combating harmful organisms selected from arthropod and nematode pests, which comprises applying a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 to said harmful organisms, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the harmful organisms are growing or may grow, or to the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from attack or infestation by harmful organisms.
21. A method for protecting crops from attack or infestation by harmful organisms selected from arthropod and nematode pests which comprises applying a spray liquor as claimed in claim 18 to a crop plants.

Amended Sheet

AMENDED SHEET

137
138

42

22. A method for protecting seeds from attack or infestation by harmful organisms selected from arthropod and nematode pests, which comprises applying a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 to a seed.
- 5 23. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 for protection of crops against attack or infestation by arthropod or nematode pests.
24. The use of a composition as claimed in any of claims 1 to 13, 17 or 18 for protection of non-living material against attack or infestation by arthropod or
- 10 nematode pests.

Amended Sheet

138
139

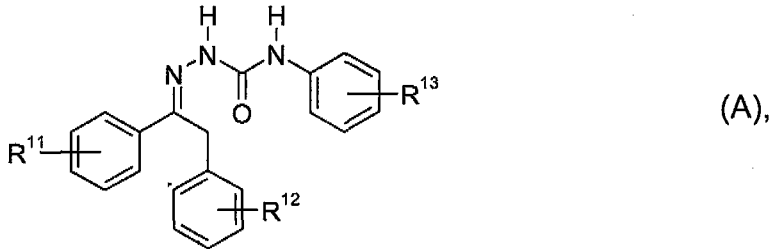
REIVINDICACIONES MODIFICADAS

PARA REALIZAR EL EXAMEN DE

PATENTABILIDAD

REIVINDICACIONES

1. Una composición plaguicida líquida **caracterizada** porque comprende:
 - a) 5 a 60 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de un compuesto plaguicida de la fórmula A



en el que R^{11} y R^{12} representan, cada cual independientemente, hidrógeno, halógeno, CN, alquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 o haloalcoxi- C_1-C_4 y R^{13} representa alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 o haloalcoxi- C_1-C_4 , o una sal de éstos aceptable para uso agrícola;

- b) un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos C_2-C_4 y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a $25^{\circ}C/1013$ mbaros;
 - c) uno o más surfactantes;

en el que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen de no más de $0,9 \mu m$, tal como se lo determina mediante dispersión dinámica de la luz.

2. La composición tal como se la reivindica en la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende
 - a) de 5 a 60 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, del compuesto A;
 - b) de 30 a 94,9 %, sobre la base del peso total de la composición, de disolvente; y
 - c) de 0,1 a 20 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de a lo menos un surfactante.
3. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la relación ponderal del compuesto A respecto al surfactante está dentro del intervalo de entre 2:1 y 20:1.

4. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el disolvente comprende un alcohol polihídrico C₂-C₄ que está seleccionado de entre el grupo compuesto de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerina y 1,4-butanodiol.
5. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque la relación ponderal de agua respecto al alcohol polihídrico está dentro del intervalo de entre 99:1 y 1:1.
6. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el disolvente comprende a lo menos 99 % en peso de agua, sobre la base del peso total del disolvente presente en la formulación.
7. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante aniónico.
8. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante no iónico.
9. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante polimérico.
10. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el compuesto plaguicida de la fórmula A es

$$2-[2-(4\text{-cianofenil})-1-[3-(\text{trifluorometil})\text{-fenil}]etiliden]\text{-N-[4-(trifluorometoxi)fenil] hidrazincarboxamida.}$$
11. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las partículas del compuesto plaguicida de la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de 20 a 900 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
12. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las partículas del compuesto plaguicida de la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de entre 50 y 800 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
13. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque las partículas del compuesto plaguicida de

- la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de entre 100 y 500, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
14. Un procedimiento para preparar una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos:
 - (i) proporcionar una suspensión del compuesto A en una mezcla del disolvente y del surfactante;
 - (ii) reducir el tamaño de las partículas del compuesto A presente en la suspensión del paso (i) a un diámetro medio por volumen de menos de 1,0 μm , tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.
 15. Un procedimiento para preparar una composición tal como se lo reivindica en la reivindicación 14, **caracterizado** porque el paso (i) comprende mezclar el disolvente y el surfactante hasta obtener una mezcla homogénea, añadiendo el compuesto A a dicha mezcla homogénea y aplicando cizalla a la mezcla que contiene el compuesto A.
 16. Un procedimiento tal como se lo reivindica en las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizado** porque el paso (ii) comprende el sometimiento de la suspensión del paso (i) a una molienda.
 17. Una composición en polvo **caracterizada** porque se obtiene mediante el secado de una composición plaguicida líquida tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
 18. Una composición acuosa en forma de una solución asperjable, **caracterizada** porque se obtiene por dilución con agua de una composición líquida tal como se la define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o de una composición en polvo de la reivindicación 17.
 19. El uso de una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 **caracterizado** porque es para combatir organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos o nematodos.
 20. Un método para combatir organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos y nematodos, **caracterizado** porque comprende aplicar una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 a dichos organismos dañinos, a su hábitat, su ámbito de procreación, su abastecimiento de alimentos, plantas, semillas, suelo, área, material o medioambiente en el cual los organismos dañinos están creciendo o

pueden crecer, o a los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que han de ser protegidos contra el ataque o la infestación por organismos dañinos.

21. Un método para proteger cultivos contra el ataque o la infestación por organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos y nematodos, **caracterizado** porque comprende aplicar una solución asperjable tal como se la reivindica en la reivindicación 18, a plantas de cultivo.
22. Un método para proteger semillas contra el ataque o la infestación por organismos dañinos seleccionados de entre plagas de artrópodos y nematodos, **caracterizado** porque comprende aplicar una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 a una semilla.
23. El uso de una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 **caracterizado** porque es para la protección de cultivos contra el ataque o la infestación por plagas de artrópodos o nematodos.
24. El uso de una composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, 17 ó 18 **caracterizado** porque es para la protección de material no viviente contra el ataque o la infestación por plagas de artrópodos o nematodos.

143
144

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2008 (09.04.2008)	
Applicant's or agent's file reference M/47245-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2007/060449	International filing date (day/month/year) 02 October 2007 (02.10.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address BASF AKTIENGESELLSCHAFT 67056 Ludwigshafen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address BASF SE 67056 Ludwigshafen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the designated Offices concerned	
☐ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned	
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Blanc Veronique e-mail Veronique.Blanc@wipo.int Telephone No. +41 22 338 96 66
---	--

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/306 (October 2005)

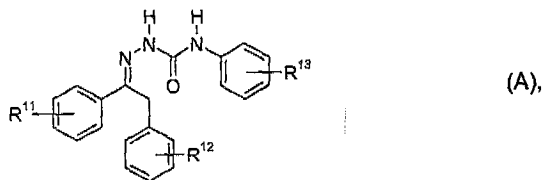
I/DL7WUUD112

144
145

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: A01N 047/034	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF SE	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 60/849,145 06123698.0	(32) Fecha 03/10/2006 08/11/2006	(33) País US EP
		(72) Inventor(es) CHARLES W. FINCH Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 03/05/2009		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 10/04/2008
	Fecha de presentación de la solicitud: 02/10/2007		N° publicación: WO 2008/040727 A3
	No. de solicitud PCT/EP2007/060449		
(54) Título: COMPOSICIÓN PLAGUICIDA LÍQUIDA QUE CONTIENE COMPUESTOS PLAGUICIDAS DE N-FENILSEMICARBAZONA			

Reivindicación(es):

1. Una composición plaguicida líquida caracterizada porque comprende:
- a) un compuesto plaguicida de la fórmula A



en el que R¹¹ y R¹² representan, cada cual independientemente, hidrógeno, halógeno, CN, alquilo-C₁-C₄, alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄ o haloalcoxi-C₁-C₄ y R¹³ representa alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄ o haloalcoxi-C₁-C₄, o una sal de éstos aceptable para uso agrícola;

b) un disolvente seleccionado de entre agua y alcoholes polihídricos C₂-C₄ y mezclas de éstos, siendo el compuesto insecticida de la fórmula A soluble en el disolvente en una cantidad de no más de 2 g/l a 25°C/1013 mbaros;

c) uno o más surfactantes;

en el que el compuesto A está presente en forma de partículas que están dispersas en la mezcla de disolvente y surfactante y que tienen un diámetro medio por volumen de menos de 1 µm, tal como se lo determina mediante dispersión dinámica de la luz.

2. La composición tal como se la reivindica en la reivindicación 1, caracterizada porque comprende
- a) de 5 a 60 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, del compuesto A;
- b) de 30 a 94,9 %, sobre la base del peso total de la composición, de disolvente; y
- c) de 0,1 a 20 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, de a lo menos un surfactante.
- d)
3. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación ponderal del compuesto A respecto al surfactante está dentro del intervalo de entre 2:1 y 20:1.
4. La composición tal como se la reivindica en

cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el disolvente comprende un alcohol polihídrico C₂-C₄ que está seleccionado de entre el grupo compuesto de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerina y 1,4-butanodiol.

5. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación ponderal de agua respecto al alcohol polihídrico está dentro del intervalo de entre 99:1 y 1:1.

6. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el disolvente comprende a lo menos 99 % en peso de agua, sobre la base del peso total del disolvente presente en la formulación.

7. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante aniónico.

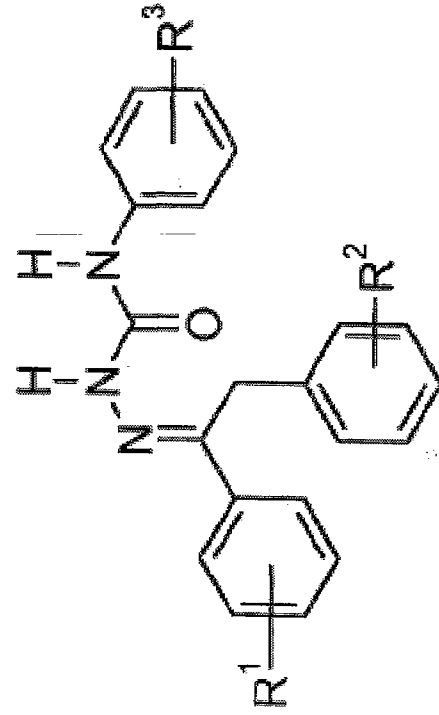
8. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante no iónico.

9. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el surfactante comprende a lo menos un surfactante polimérico.

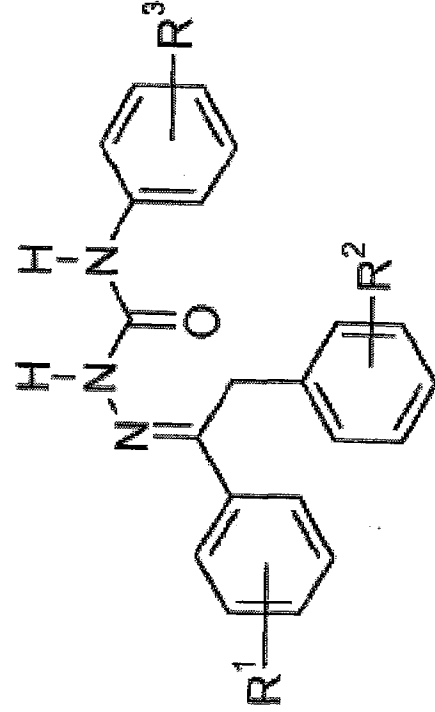
10. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el compuesto plaguicida de la fórmula A es 2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]-N-[4-(trifluorometoxi)fenil] hidrazincarboxamida.

11. La composición tal como se la reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque las partículas del compuesto plaguicida de la fórmula A tienen un diámetro medio por volumen dentro del intervalo de 20 a 900 nm, tal como se lo determina por dispersión dinámica de la luz.

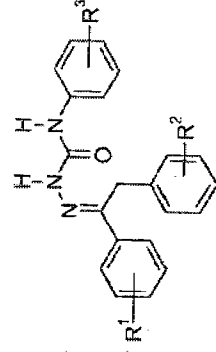
(A)



(A)



(A)



145
146

148

142

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 24,785
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-033834-00000-0000
Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Evs: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

***** CONSIGNACION *****

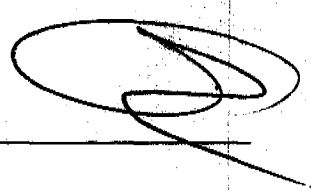
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

010: 16453-041-029-7

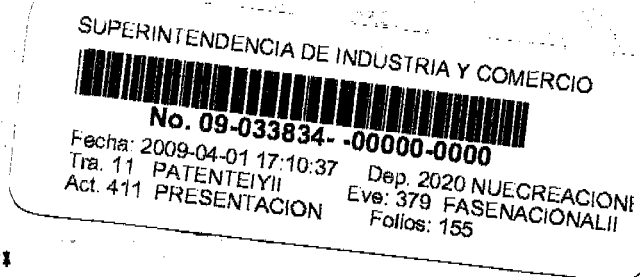
CUC

148

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,723
FECHA : MARZO 30 DE 2009



**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
	TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTIDINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

0010:16452-841-029-7.

148

149

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,724
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	1
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

0010:16452-841-029-7-

148

130

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,725
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	1
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO: 16452-841-029-7.

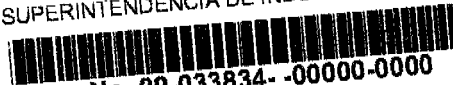
149

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,726
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 379 FASENACIONALI
Folios: 155

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO: 16452-8A1-024-7

157

CMU

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,727
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO: 16452-841-029-9.

153

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,728
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	1
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

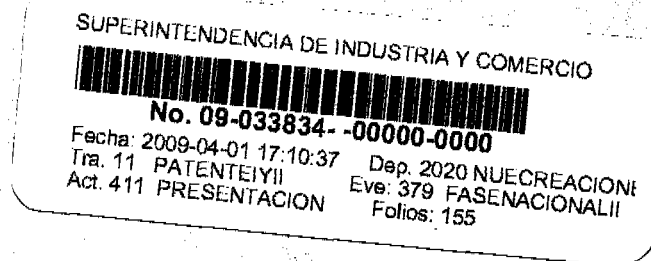
COLO: 16452-841-029-7.

152

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,729
FECHA : MARZO 30 DE 2009



**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO: 16452-841-0297.

153

153

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,730
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834-00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD	1
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

020:16452-841-029-7.

154

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 24,731
FECHA : MARZO 30 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	19774650	30/03/2009	45,049,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

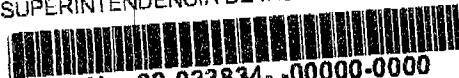
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

010.16452-8A1-0247

756.
37

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-033834- -00000-0000

Fecha: 2009-04-01 17:10:37 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve. 379 FASE NACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 155



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

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

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

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

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

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

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Claudia M Nueva Cortes
Firma Responsable

Fecha _____

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

157
158

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 157

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

REFERENCIA	Radicación No.	9 33834
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/060449
	Fecha inicio fase nacional	03/05/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	8275
	Folios	1

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

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

03 JAN. 2009

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

jfernand