



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-196493-00000-0000

Fecha: 2015-08-21 16:54:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 49

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-175298-00008-0000

Fecha: 2015-08-21 16:54:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 49

DELEGATURA DE PROPIED.

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE
4-AMINO-3-CLORO-5-FLUORO-6-PICOLINATOS(SUSTITUIDOS)

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE DOW AGROSCIENCES LLC

DOMICILIO Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América

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

22. BOGOTÁ, D.C., _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-175298- -00008-0000 Fecha: 2015-08-21 16:54:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 851 DIVISIONAL Folios: 49	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO5  No. 15-196493- -00000-0000 Fecha: 2015-08-21 16:54:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 49
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

1. Identificación del Tramite

☐ Conversión

☒ División

☐ Fusión

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Registro de Diseño Industrial

☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitante

Persona Natural

☐

Persona Jurídica

☒

DOW AGROSCIENCES LLC

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐

Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____

Nacionalidad/Pais de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Indiana	9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América	Indianapolis
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
clientes@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

☐ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:

Apellidos y Nombre

Documento de identificación

Tarjeta profesional

De Páez Luz Clemencia

C.C. 35.456.344

T.P.A. 23.555

Dirección y domicilio	Ciudad	
Carrera 4ª No. 72 –35	Bogotá	
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
cavelier@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general

2

4. Datos del trámite

CONVERSION

Expediente _____

De: _____
A: _____

DIVISION

Expediente : **13.175.298**
De: _____
A: _____

FUSION

Expediente _____

De: _____
A: _____

5. Comprobante de pago No. 0092007 Fecha: 2015/08/21

6. Anexos

☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación solicitud por \$478.000.

☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por

☒ Poder de **DOW AGROSCIENCES LLC**

☒ Documento que contiene la conversión, división o fusión de la solicitud

7. Firma

Nombre y apellidos	Firma
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
C.C. 35.456.344 DE Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555

S&B

NOTA: Esta es una solicitud de división de la materia contenida originalmente en la solicitud de patente No. **13.175.298**. La solicitud de división de la materia se hace como consecuencia de la decisión proferida por ese Despacho por medio de la resolución No. 33135 notificado por fijación en lista del 07 de julio de 2015. Por lo tanto pido que esta solicitud de división de materia sea tratada con el beneficio de presentación de la solicitud original, esto es 24 de julio de 2013 y la prioridad que allí se reivindica 25 de enero de 2011.

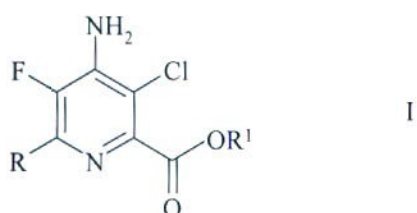
Nota: La copia básica original se encuentra en el expediente No. **13.175.298**

PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE 4-AMINO-3-CLORO-5-FLUORO-6-
PICOLINATOS (SUSTITUIDOS)

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinatos (sustituidos). Más en particular, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinatos (sustituidos) en donde el 5-sustituyente de fluoro se introduce por intercambio de halógeno tempranamente en el esquema de proceso.

La patente U.S. 6.297.197 B1 describe *inter alia* ciertos compuestos de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(alcoxi o ariloxi)picolinato y su uso como herbicidas. Las patentes U. S. 6.784.137 B2 y 7.314.849 B2 describen *inter alia* ciertos compuestos de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(aril)picolinato y su uso como herbicidas. La patente U. S. 7.432.227 B2 describe *inter alia* ciertos compuestos de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(alquil)picolinato y su uso como herbicidas. Cada una de estas patentes describen la preparación de materiales de partida de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinato (sustituido) por fluoración de los correspondientes 5-(unsubstituted)picolinatos con 1-(clorometil)-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octan-bis(tetrafluoroborato). Sería ventajoso para producir 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinatos (sustituidos) sin tener que recurrir a la fluoración directa de la posición 5 del picolinato con un costoso agente de fluoración como 1-(clorometil)-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octan-bis(tetrafluoroborato).

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinatos (sustituídos) a partir de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo. Más en particular, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinato (sustituído) de la fórmula I



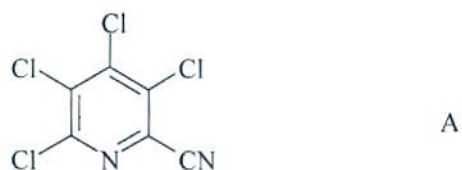
en donde

R representa alquilo C_1-C_4 , ciclopropilo, alquenilo C_2-C_4 o fenilo sustituido con 1 a 4 sustituyentes seleccionados, de modo independiente, de halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 ;

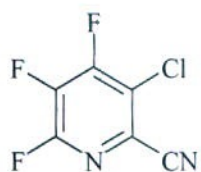
R^1 representa alquilo C_1-C_{12} o un arilalquilo C_7-C_{11} no sustituido o sustituido;

que comprende las siguientes etapas:

a) fluoración de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo (fórmula A)

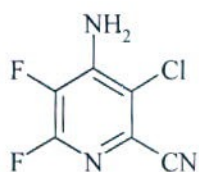


con una fuente de ion fluoruro para producir 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo (fórmula B)



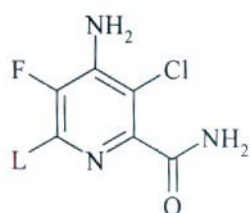
B
;

b) aminación de 3-cloro-4,5,6-trifluoro-2-picolinonitrilo (fórmula B) con amoníaco para producir 4-amino-3-cloro-5,6-difluoropicolinonitrilo (fórmula C)



C
;

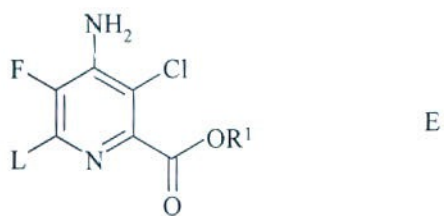
c) intercambio del sustituyente de fluoro en la posición 6 de 4-amino-3-cloro-5,6-difluoropicolinonitrilo (fórmula C) con bromuro de hidrógeno (HBr), cloruro de hidrógeno (HCl) o yoduro de hidrógeno (HI) e hidrolización del nitrilo para producir una 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-halopicolinamida de la fórmula D



D

en donde L es Br, Cl o I;

d) esterificación de la 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-halopicolinamida de la fórmula D con un ácido fuerte y un alcohol (R^1OH) para producir un 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-halopicolinato de la fórmula E



en donde L y R¹ son como se definieron previamente; y

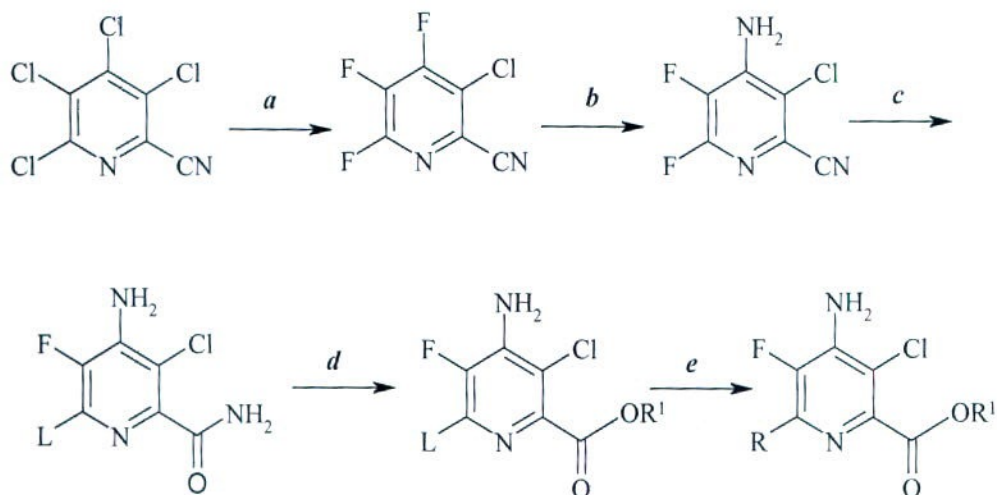
e) acoplamiento del 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-halopicolinato de la fórmula E con un compuesto metálico de arilo, alquilo o alquenilo de la fórmula F

R-Met F

en donde R es como se definió previamente y Met representa haluro de Zn, Zn-R, tri-(alquil C₁-C₄)estaño, cobre o B(OR²)(OR³), donde R² y R³ son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o, cuando se toman juntos, forman un grupo etileno o propileno en presencia de un catalizador de metal de transición para producir el 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinato (sustituido)de la fórmula I.

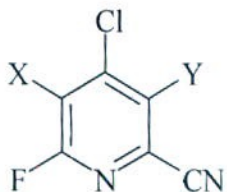
Las etapas a) a e) se llevan a cabo típicamente tal como se representa en el esquema I.

Esquema I



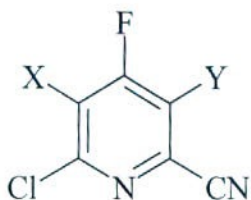
Otro aspecto de la presente invención son los nuevos intermediarios producidos durante el presente proceso, *vic.*, compuestos de la fórmula:

a)



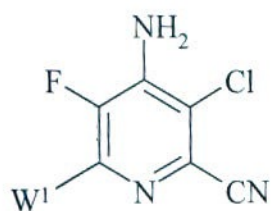
en donde X e Y representan, de modo independiente, F o Cl;

b)



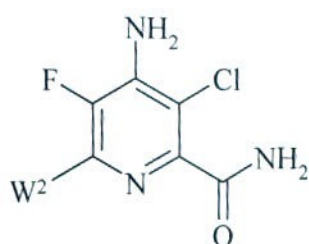
en donde X e Y representan, de modo independiente, F o Cl con la condición de que al menos uno de X e Y sea F;

c)



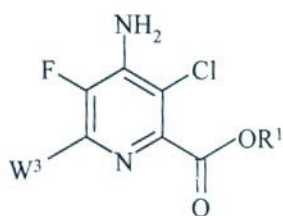
en donde W^1 representa F, Cl, Br o I;

d)



en donde W^2 representa Cl, Br o I; o

e)



en donde R^1 representa alquilo C_1 - C_{12} o un arilalquilo C_7 - C_{11} no sustituido o sustituido y W^3 es Br o I.

Los términos "alquilo", "alquenilo" y "alquinilo", así como términos de derivados tales como "alcoxi", "acilo", "alquiltio" y "alquilsulfonilo", tal como se usan en la presente, incluyen dentro de su alcance restos de cadena

lineal, ramificada y cíclicos. A menos que se establezca específicamente otra cosa, cada uno puede no estar sustituido o puede estar sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados, pero sin limitación, de halógeno, hidroxilo, alcoxi, alquiltio, acilo C_1-C_6 , formilo, ciano, ariloxi o arilo, siempre que los sustituyentes sean estéricamente compatibles y se satisfagan las reglas de las uniones químicas y la energía de la cadena. Los términos "alquenilo" y "alquinilo" incluyen uno o varios enlaces insaturados.

El término "arilalquilo", tal como se usa en la presente, se refiere a un grupo alquilo sustituido con fenilo que tiene un total de 7 a 11 átomos de carbono, tales como bencilo ($-CH_2C_6H_5$), 2-metilnaftilo ($-CH_2C_{10}H_7$) y 1- o 2-fenetilo ($-CH_2CH_2C_6H_5$ o $-CH(CH_3)C_6H_5$). El grupo fenilo puede no estar sustituido o puede estar sustituido en sí con uno o varios sustituyentes seleccionados, de modo independiente, de halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alquilo C_1-C_6 halogenado, alcoxi C_1-C_6 halogenado, alquil C_1-C_6 -tio, $C(O)O$ alquilo C_1-C_6 o donde dos sustituyentes adyacentes se toman juntos como $-O(CH_2)_nO-$, en donde $n=1$ ó 2 , siempre que los sustituyentes sean estéricamente compatibles y se satisfagan las reglas de las uniones químicas y la energía de la cadena.

A menos que se limite específicamente de otro modo, el término "halógeno", así como términos de derivados tales como "halo", se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo.

Los grupos fenilo sustituidos con 1 a 4 sustituyentes seleccionados, de modo independiente, de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄ pueden tener cualquier orientación, pero se prefieren fenilo 4-sustituido, fenilo 2,4-disustituido, fenilo 2,3,4-trisustituido, fenilo 2,4,5-trisustituido y fenilo 2,3,4,5-tetrasustituido isómeros.

Los 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinatos (sustituidos) se preparan a partir de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilos por medio de una serie de etapas que incluyen intercambio de flúor, aminación, reacción con HCl, HBr o HI, hidrólisis, esterificación y acoplamiento asistido por metal de transición. Las etapas individuales se pueden llevar a cabo en diferentes secuencias.

El material de partida de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo es un compuesto conocido y es asequible en comercios.

En la reacción de intercambio de fluoruro, el picolinonitrilo fluorado se prepara por reacción del correspondiente picolinonitrilo clorado con aproximadamente un equivalente de fuente de ion fluoruro para cada sustituyente de cloro del anillo por intercambiar.



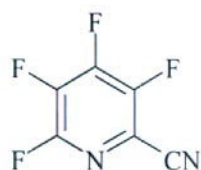
Las fuentes típicas de ion fluoruro son fluoruros de metales alcalinos que incluyen fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de potasio (KF) y fluoruro de cesio (CsF), prefiriendo KF y CsF. También se pueden usar alquilo cuaternario o fluoruro de arilamonio o fosfonio como una fuente de fluoruro o como un aditivo. Con preferencia, la reacción se lleva a cabo en un solvente aprótico polar o medio de reacción tales como, dimetilsulfóxido (DMSO), *N*-metilpirrolidinona (NMP), *N,N*-dimetilformamida (DMF), hexametilfosforamida (HMPA) o sulfolano. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de 60 °C a 180 °C y con preferencia, de 70 °C a 80 °C. Depende de qué solvente se emplee en una reacción particular, la temperatura óptima variará. Hablando en general, cuanto más baja la temperatura, más lenta será la reacción. La presente reacción se lleva a cabo típicamente en presencia de vigorosa agitación suficiente para mantener una mezcla dispersa de modo esencialmente uniforme de los reactivos.

Al llevar a cabo la reacción de fluoración, ni la tasa ni el orden de adición de los reactivos son críticos. Usualmente, el solvente y el fluoruro de metal alcalino se mezclan antes de añadir el picolinonitrilo clorado a la mezcla de reacción. Una reacción típica requiere en general de 2 a 100 horas, con preferencia, de 3 a 6 horas y se lleva a cabo usualmente a presión atmosférica ambiente.

Como la cantidad exacta de los reactivos no es crítica, se prefiere emplear una cantidad del fluoruro de metal

alcalino que proporcionará al menos una cantidad equimolar de átomos de flúor en base a la cantidad de átomos de cloro por intercambiar en el material de partida, es decir, al menos una cantidad equimolar de fluoruro de metal alcalino. Una vez completa la reacción, el producto deseado se recupera empleando técnicas estándar de separación y purificación tales como destilación, cristalización o cromatografía.

En un intercambio típico de fluoruro, se obtiene una mezcla de productos, incluyendo una cantidad significativa del subproducto sobrefluorado 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo (fórmula H).



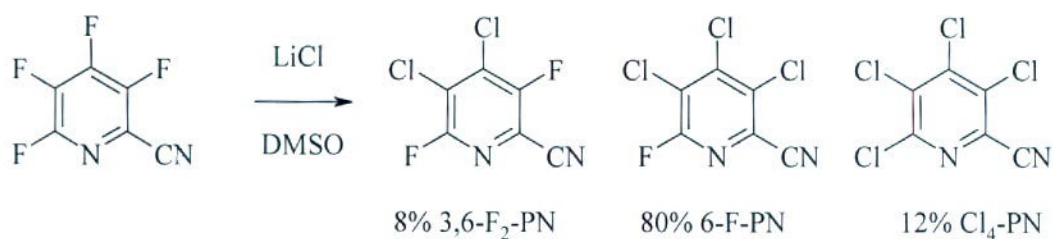
H

El último rendimiento del 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo deseado se puede mejorar por aislamiento del subproducto sobrefluorado 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo y su reciclado para producir intermediarios que se pueden someter a la reacción de intercambio de fluoruro. Esto se puede llevar a cabo de varias formas. La reacción de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo con LiCl o la reacción de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo con un exceso de 3,4,5,6-tetracloropicolino-nitrilo o una combinación de ambos, con o sin solventes, lleva a mezclas de cloro-fluoropicolinonitrilos, donde los isómeros de 3-cloro son de

utilidad como un material de partida para formar el producto deseado. De esta manera, el 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo se puede calentar con exceso de LiCl para producir una mezcla de predominantemente 3,4,5-tricloro-6-fluoropicolinonitrilo y 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo. En otra técnica, la reacción del 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo aislado con un exceso de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo en presencia de un catalizador de transferencia de fase produce una mezcla que consiste predominantemente en monofluoro-tricloropicolinonitrilos y difluoro-dicloropicolinonitrilos. Finalmente, iguales mezclas de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo aislado y 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo en presencia de un catalizador de transferencia de fase y de 1 a 3 equivalentes de LiCl produce una mezcla de predominantemente 3,4,5-tricloro-6-fluoropicolinonitrilo y 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo. Estas mezclas, que consisten predominantemente en monofluoro-tricloropicolinonitrilos y/o difluoro-dicloropicolinonitrilos, son de utilidad en una reacción de fluoración usando un fluoruro de metal alcalino para preparar 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo a partir de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo.

En una reacción inversa de intercambio de halógeno, el 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo se calienta con 5 a 10 equivalentes de LiCl, con preferencia, con 6 equivalentes para producir una mezcla de 4,5-dicloro-3,6-

difluoropicolinonitrilo (3,6-F₂-PN), 6-fluoro-3,4,5-tricloropicolinonitrilo (6-F-PN) y 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo (Cl₄-PN). La reacción se puede llevar a cabo pura o en un solvente aprótico polar o medio de reacción tales como, DMSO, NMP, DMF, HMPA o sulfolano. A menudo es conveniente llevar a cabo la reacción en un solvente. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de 80 °C a 200 °C y con preferencia, de 100 °C a 150 °C.

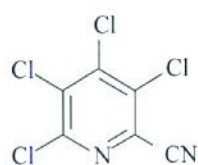
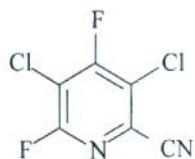
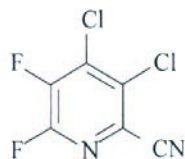
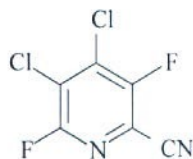
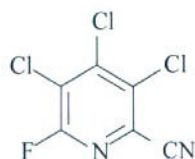


90% o más de la mezcla es útil para formar 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo por reciclado de la mezcla a través de la reacción de intercambio de flúor.

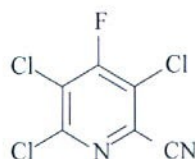
En la reacción de metátesis, en donde se intercambian grupos flúor y cloro, el 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo se hace reaccionar con 1 a 3 equivalentes de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo, con preferencia, con 2 equivalentes de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo. La reacción se puede llevar a cabo pura o en un solvente aprótico polar o medio de reacción tales como, DMSO, NMP, DMF, HMPA o sulfolano. A menudo es conveniente llevar a cabo la reacción sin un solvente. La reacción de metátesis se lleva a cabo en presencia de un aditivo. Los aditivos incluyen (a) sales de fosfonio cuaternario que contienen 10 o

más átomos de carbono y (b) poliéteres macrocíclicos comúnmente conocidos como éteres de corona. Los catalizadores de éter de corona apropiados incluyen, pero sin limitación, 18-corona-6; dicitclohexano-18-corona-6; dibenzo-18-corona-6; 15-corona-5. Las sales de fosfonio cuaternario apropiadas incluyen las sales de tetra-n-alquiltfosfonio que son especialmente preferidas. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de 80 °C a 200 °C y con preferencia, de 150 °C a 180 °C.

En una reacción típica de metátesis, por ejemplo, en donde 1 equivalente de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo se hace reaccionar con 2 equivalentes de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo, la siguiente mezcla de isómeros se puede obtener: 3,4,5,6-tetra-cloropicolinonitrilo ($\text{Cl}_4\text{-PN}$), 3,5-dicloro-4,6-difluoropicolinonitrilo ($4,6\text{-F}_2\text{-PN}$), 3,4-dicloro-5,6-difluoropicolinonitrilo ($5,6\text{-F}_2\text{-PN}$), 4,5-dicloro-3,6-difluoropicolinonitrilo ($3,6\text{-F}_2\text{-PN}$), 6-fluoro-3,4,5-tricloropicolinonitrilo (6-F-PN) y 4-fluoro-3,5,6-tricloropicolino-nitrilo (4-F-PN).

11.2% Cl₄-PN11.3% 4,6-F₂-PN2.3% 5,6-F₂-PN19.0% 3,6-F₂-PN

52.6% 6-F-PN



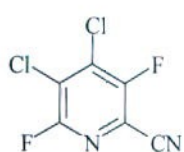
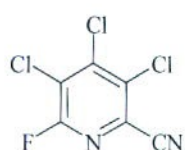
3.6% 4-F-PN

80% de la mezcla es útil para formar 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo por reciclado de la mezcla a través de la reacción de intercambio de flúor.

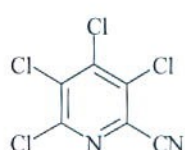
En la combinación de reacción inversa de intercambio de halógeno y las reacciones de metátesis, el 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo se hace reaccionar con 1 a 3 equivalentes de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo, con preferencia, con 1 equivalente de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo y con 1 a 4 equivalentes de LiCl, con preferencia, con 1,5 a 2,5 equivalentes. La reacción se puede llevar a cabo pura o en un solvente aprótico polar o medio de reacción tales como, DMSO, NMP, DMF, HMPA o sulfolano. A menudo es conveniente llevar a cabo la reacción sin un solvente. La reacción de metátesis se lleva a cabo en presencia de un aditivo. Los aditivos incluyen (a) sales de fosfonio cuaternario que contienen 10 o más átomos de carbono

y (b) poliéteres macrocíclicos comúnmente conocidos como éteres de corona. Los catalizadores de éter de corona apropiados incluyen, pero sin limitación, 18-corona-6; dicitclohexano-18-corona-6; dibenzo-18-corona-6; 15-corona-5. Las sales de fosfonio cuaternario apropiadas incluyen las sales de tetra-n-alquiltfosfonio que son especialmente preferidas. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de 80 °C a 200 °C y con preferencia, de 150 °C a 180 °C.

En una combinación típica de las reacciones de intercambio inverso de halógeno y metátesis, por ejemplo, 1 equivalente de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo se hace reaccionar con 1 equivalente de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo y 1,5 equivalentes de LiCl y la siguiente mezcla de isómeros se puede obtener:

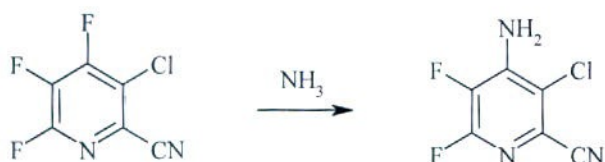
8.0% 3,6-F₂-PN

75% 6-F-PN

17% Cl₄-PN

92% de la mezcla es útil para formar 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo por reciclado de la mezcla a través de la reacción de intercambio de flúor.

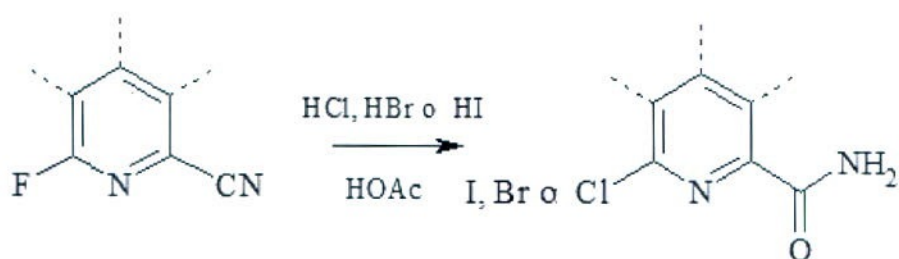
En la reacción de aminación, el 4-fluoropicolinonitrilo se hace reaccionar con amoníaco para reemplazar el átomo de flúor con un grupo amino.



Cuando se requiere sólo una cantidad estequiométrica de amoníaco, a menudo es conveniente usar un gran exceso de amoníaco. Es conveniente a menudo usar el amoníaco tanto como el reactivo y la base para neutralizar el fluoruro de hidrógeno (HF) producido en la reacción. Alternativamente, el amoníaco puede estar en forma de solución, tales como una solución acuosa de hidróxido de amonio. La reacción se lleva a cabo sin un solvente o en un solvente inerte. Si se usa un solvente, los solventes inertes incluyen, pero sin limitación, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, DMSO y solventes aromáticos. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de 0 °C a 45 °C y con preferencia, de 10 °C a 30 °C.

Una reacción típica requiere en general de 0,5 a 5 horas y se lleva a cabo usualmente a presión atmosférica ambiente. El producto deseado se recupera empleando técnicas estándar de separación y purificación.

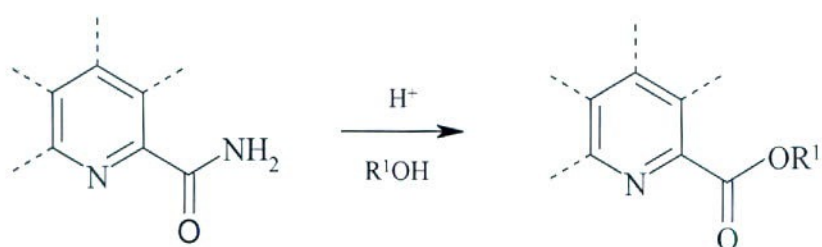
En la reacción de intercambio de halógeno e hidrólisis, la 6-halopicolinamida se prepara por reacción del correspondiente 6-fluoropicolinonitrilo con al menos dos equivalentes de un haluro de hidrógeno.



Mientras sólo se requieren dos equivalentes de haluro de hidrógeno, a menudo es conveniente usar un gran exceso del haluro de hidrógeno. La reacción se lleva a cabo en un solvente orgánico inerte, prefiriendo en especial los ácidos alcanoicos C_1-C_4 . La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con preferencia, de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. El intercambio de halógeno se lleva a cabo convenientemente a presión en un recipiente sellado.

Al llevar a cabo las reacciones de halogenación e hidrólisis, el 6-fluoropicolinonitrilo se puede calentar con el haluro de hidrógeno y solvente de ácido alcanoico en un reactor sellado. Una reacción típica requiere en general de 0,5 a 24 horas. El producto deseado se recupera empleando técnicas estándar de separación y purificación.

En la reacción de esterificación, la 2-picolinamida se hace reaccionar con un alcohol en presencia de un ácido de Bronsted o un ácido de Lewis.

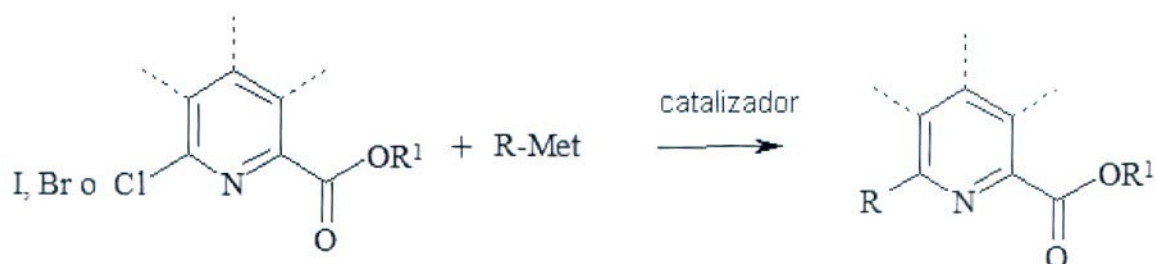


Los ácidos de Bronsted incluyen pero sin limitación, ácidos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Los ácidos de Lewis incluyen trifluoruro de boro, tetrahaluros de titanio, tetraalcóxidos de titanio, haluros de zinc, haluros de estaño y pentafluoruros de fósforo y de antimonio. Los ácidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico se emplean típicamente en cantidades estequiométricas. La reacción se lleva a cabo en el alcohol de alquilo C₁-C₁₂ o un alcohol de arilalquilo C₇-C₁₁ no sustituido o sustituido del éster deseado. La reacción se puede llevar a cabo de modo conveniente en un reactor sellado si la temperatura de reacción es superior a la temperatura de ebullición del solvente de alcohol.

Al llevar a cabo la esterificación, la 2-picolinamida o el 2-picolinonitrilo se añaden a una mezcla de alcohol y ácido. A pesar de que la temperatura de la reacción no es crítica, a menudo se calienta de 80 °C a 140 °C durante 2 a 24 horas, con preferencia, de 100 °C a 120 °C durante 6 a 8 horas. El producto deseado se recupera empleando técnicas estándar de separación y purificación.

A veces es conveniente realizar la etapa de esterificación junto con la elaboración de la etapa de intercambio de halógeno.

En la reacción de acoplamiento, se hace reaccionar un 6-halopicolinato con un compuesto metálico de arilo, alquilo o alquénilo, donde el metal es un haluro de Zn, Zn-R, tri-(alquil C₁-C₄)estaño, cobre o B(OR²)(OR³), donde R² y R³ son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o, cuando se toman juntos, forman un grupo etileno o propileno, en presencia de un catalizador de metal de transición.



"Catalizador" es un catalizador de metal de transición, en particular un catalizador de paladio tales como acetato de paladio (II) o diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) o un catalizador de níquel tales como acetilacetionato de níquel (II) o diclorobis(trifenilfosfina)níquel (II). Además, los catalizadores se pueden preparar in situ a partir de sales de metales y ligandos, tales como acetato de paladio (II) y trifenilfosfina o cloruro de níquel (II) y trifenilfosfina. Estos catalizadores in situ se pueden preparar por reacción anterior de sal de metal y ligando, seguido de adición a la mezcla de reacción o por adición separada de sal de metal y ligando directamente a la mezcla de reacción.

Típicamente, las reacciones de acoplamiento se llevan a cabo en ausencia de oxígeno usando un gas inerte, tales como nitrógeno o argón. Las técnicas usadas para excluir oxígeno de las mezclas de reacción de acoplamiento, tales como salpicadura con gas inerte, son bien conocidas por los expertos en el arte. Los ejemplos de tales técnicas se describen en *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed., D.F. Shriver, M.A. Drezdson, Eds.; Wiley-Interscience, 1986. Se usan cantidades subestequiométricas de un catalizador, típicamente de 0,0001 equivalentes a 0,1 equivalentes. Las cantidades adicionales de ligando se pueden añadir opcionalmente para aumentar la estabilidad y la actividad del catalizador. Además, los aditivos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, fluoruro de potasio, fluoruro de cesio y fluoruro de sodio se añaden típicamente a la reacción de acoplamiento. La reacción de acoplamiento requiere en general de 1 a 5 equivalentes de tal aditivo, con preferencia, de 1 a 2 equivalentes. Se puede añadir agua opcionalmente a la reacción de acoplamiento para aumentar la solubilidad de estos aditivos. La reacción de acoplamiento requiere en general de 1 a 3 equivalentes de un compuesto de metal de arilo, alquilo o alquenilo, con preferencia, de 1 a 1,5 equivalentes. La reacción se lleva a cabo en un solvente inerte, tales como tolueno, THF, dioxano o acetonitrilo. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no es crítica pero usualmente es de 25 °C a 150 °C y con preferencia, de 50 °C a 125 °C. Una reacción típica requiere en general de 0,5 a 24 horas. Típicamente no se

requiere ningún orden particular de adición de reactivos. A menudo es operacionalmente más simple combinar todos los reactivos excepto el catalizador y luego desoxigenar la solución de reacción. Después de la desoxigenación, el catalizador se puede añadir para comenzar la reacción de acoplamiento.

Cuando la porción de Met del compuesto de metal de arilo, alquilo o alquenilo es un haluro de Zn, Zn-R o cobre, puede ser necesaria la protección de grupos funcionales reactivos. Por ejemplo, si está presente un sustituyente de amino ($-NHR$ o $-NH_2$), se puede requerir la protección de estos grupos reactivos. Se conoce una variedad de grupos en el arte para la protección de los grupos amino a partir de la reacción con reactivos organometálicos. Los ejemplos de tales grupos protectores se describen en *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed., T.W. Greene, P.G.M. Wuts, Eds.; Wiley-Interscience, 1999. La elección de qué metal usar en R-Met está influenciada por una cantidad de factores, tales como costo, estabilidad, reactividad y necesidad de proteger grupos funcionales reactivos.

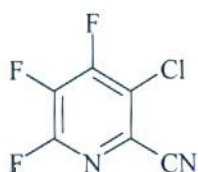
Los productos obtenidos por medio de cualquiera de estos procesos, se pueden recuperar por medios convencionales, tales como evaporación o extracción y se pueden purificar por medio de procedimientos estándar, tales como por recristalización o cromatografía.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención.

Ejemplos

Intercambio de flúor

Ejemplo 1a 3-Cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo



Un recipiente de 5 litros agitado mecánicamente bajo nitrógeno se cargó con DMSO (3820 mililitros (mL)), carbonato de potasio en polvo (K_2CO_3 ; 42 gramos (g)) y fluoruro de cesio finamente molido (CsF ; 1510 g). DMSO (aproximadamente 1 L) se eliminó por destilación a 75-80 °C (3,5 mmHg, 0,46 kPa). La suspensión se enfrió hasta 55 °C bajo nitrógeno antes de la adición de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo finamente triturado (685 g). La adición se llevó a cabo durante un período de 15 minutos (min) mientras se enfriaba para mantener la temperatura de reacción a menos de 74 °C. La temperatura se mantuvo a 65-70 °C bajo una corriente lenta de nitrógeno durante 4 horas (h). La mezcla de reacción se enfrió hasta 40-50 °C y se vertió en una mezcla de agua helada (H_2O ; 15 L) y éter dietílico (Et_2O ; 3 L). Después de separar la fase orgánica, la fase acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 2 L). Los extractos orgánicos se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio ($MgSO_4$), se filtraron y se

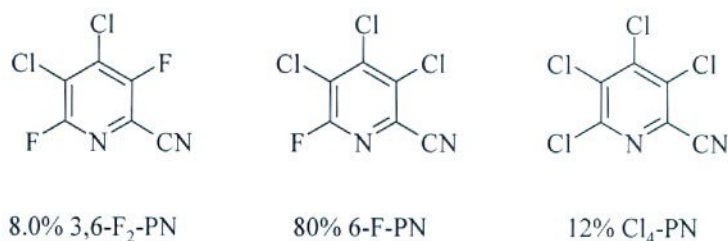
concentraron por destilación a presión atmosférica para dar la mezcla de producto crudo (469 g) en forma de un aceite marrón claro. Este aceite se combinó con material adicional preparado de modo similar para dar un total de 1669 g de producto crudo. Este aceite se destiló al vacío usando una columna 30 Tray Oldershaw en un intervalo de temperaturas de entre 80 - 90° C con fracciones recolectadas a 63, 13 y 2 mm Hg (8,4, 1,7 y 0,27 kPa). El material recolectado a 13 mm dio 457 gramos (22% de rendimiento) de un sólido que era una mezcla 93/7 de dos clorotrifluoropicolinonitrilos. Este sólido se recrystalizó a 5 °C a partir de una mezcla de hexano (420 g) y Et₂O para dar 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo (354 gramos, 98% de pureza) en forma de agujas blancas finas. Se recrystalizó una pequeña muestra una segunda vez con un 99,7% de pureza por cromatografía gaseosa (GC): p. f. 41,5-43 °C; ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -78,1 (t, J_{F-F} = 23,1 Hz, F6), -114,2 (dd, J_{F-F} = 18,5, 22,5 Hz, F4), -149,3 (dd, J_{F-F} = 18,2, 22,6 Hz, F5); ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 154,5 (ddd, J_{F-C} = 270, 11, 7 Hz, C₄), 151,3 (ddd, J_{F-C} = 247, 13, 5 Hz, C₆), 138,0 (ddd, J_{F-C} = 279, 31, 13 Hz, C₅), 124,7 (ddd, J_{F-C} = 16, 6, 2 Hz, C₃), 124,4 (ddd, J_{F-C} = 16, 7, 2 Hz, C₂), 112,2 (s, CN); EIMS m/z 192 ([M]⁺). Anal. calc. para C₆ClF₃N₂: C, 37,43; N, 14,55. Experimental: C, 36,91; N; 14,25.

La primera parte de la destilación (63 mm Hg, 8,4 kPa) dio 3,4,5,6-tetrafluoro-picolinonitrilo puro (525 g, 24%) en forma de un aceite incoloro: ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -77,6

(t, $J_{F-F} = 23,8$ Hz, F6), $-133,7$ (q, $J_{F-F} = 18,8$ Hz, F4), $-134,2$ (ddd, $J_{F-F} = 24,2, 18,6, 10,1$ Hz, F3), $-145,3$ (ddd, $J_{F-F} = 24,1, 18,2, 10,2$ Hz, F5); $^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ 150,4 (dm, $J_{F-C} = 272$ Hz, C_3), 148,5 (ddd, $J_{F-C} = 245, 12, 4$ Hz, C_6), 147,3 (dm, $J_{F-C} = 270$ Hz, C_4), 138,6 (ddd, $J_{F-C} = 280, 33, 11$ Hz, C_5), 113,4 (m, C_2), 110,20 (s, CN).

La tercera parte de la destilación (2 mm Hg, 0,27 kPa) dio 3,5-dicloro-4,6-difluoro-picolinonitrilo (48 g, 98% de pureza) en forma de un sólido blanco: p. f. 78-79 °C; ^{19}F RMN (376 MHz, $CDCl_3$) δ $-63,65$ (d, $J_{F-F} = 18,7$ Hz, F6), $-92,52$ (d, $J_{F-F} = 18,5$ Hz, F4); $^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$) δ 162,6 (dd, $J_{F-C} = 269, 6$ Hz, C_4), 157,8 (dd, $J_{F-C} = 245, 5$ Hz, C_6), 127,6 (dd, $J_{F-C} = 17, 3$ Hz, C_3), 123,5 (dd, $J_{F-C} = 18, 6$ Hz, C_2), 112,4 (dd, $J_{F-C} = 36, 21$ Hz, C_5), 112,3 (CN).

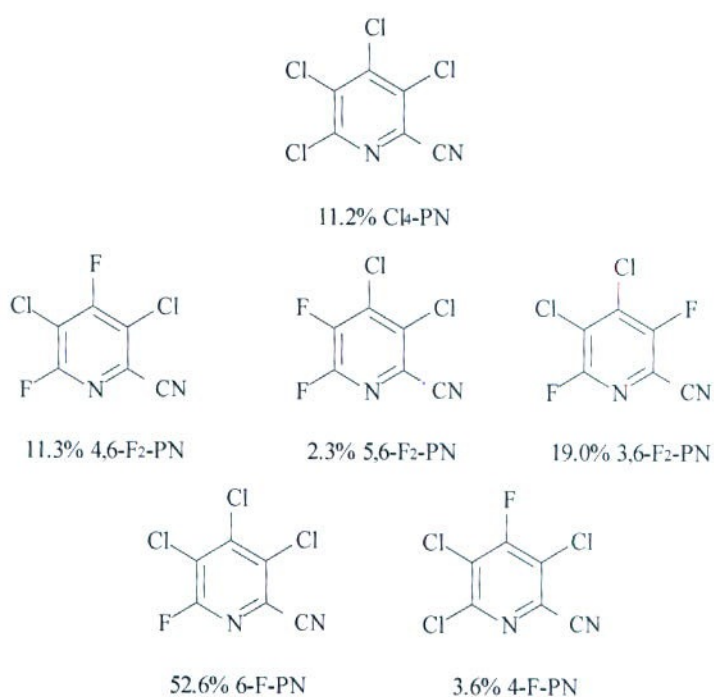
Ejemplo 1b Reacción de intercambio inverso de halógeno de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo con cloruro de litio



Una mezcla de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo (17 g, 0,1 mole (mol)) y LiCl seco (25,4 g, 0,6 mol) se calentó en DMSO seco (200 mL). La reacción se controló con análisis de GC de alícuotas extraídas en Et₂O en H₂O. Inicialmente, la reacción se calentó hasta 120 °C y todo el LiCl se disolvió.

Después de 5 min a 120 °C, todo el material de partida y los isómeros de clorotrifluoro-PN se consumieron para dar una mezcla de 3,6-F₂-PN (83%) y 6-F-PN (14%). La temperatura de la reacción se elevó hasta 135 °C y después de un total de 75 min se analizó por GC. Se determinó que la mezcla era una mezcla de 8:80:12 de 3,6-F₂-PN/6-F-PN/Cl₄-PN.

Ejemplo 1ca Metátesis de 3,4,5,6-
tetrafluoropicolinonitrilo



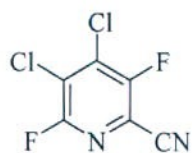
Una mezcla de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo (16,1 g, 66 milimoles (mmol)) y 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo (5,9 g, 33 mmol) se calentaron hasta 160 °C bajo nitrógeno para formar una solución. A esta solución agitada se añadió cloruro de tetrabutilfosfonio (Bu₄PCl; 0,36 g, 1,2 mmol) y la solución se mantuvo a 160 °C durante 1 h. Una alícuota se disolvió en cloruro de metileno (CH₂Cl₂) y se pasó a través de

un taco corto de gel de sílice antes del análisis de GC. El perfil de picolinonitrilos halogenados era: 11,2% $\text{Cl}_4\text{-PN}$; 11,3% $4,6\text{-F}_2\text{-PN}$; 2,3% $5,6\text{-F}_2\text{-PN}$; 19% $3,6\text{-F}_2\text{-PN}$; 52,6% 6-F-PN y 3,6% 4-F-PN . 80% de la mezcla es útil en la reacción de intercambio de halógeno para producir 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo.

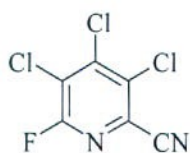
Ejemplo 1cb Reciclado a partir de metátesis de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo

Un recipiente de reacción equipado con una cabeza de destilación corta se cargó con CsF finamente triturado (35,1 g, 0,23 mol) y DMSO seco (175 mL). El reactor se agitó y se calentó hasta 70-75 °C al vacío (0,1 mm) hasta destilar el DMSO (75 mL). Esta suspensión se enfrió hasta 50 °C bajo nitrógeno y la mezcla de reacción fundida de antes (21,7 g) se añadió. La mezcla de reacción se calentó hasta 70 °C durante 2,5 h con buena agitación. Un extracto de éter dietílico de una alícuota añadida al agua se controló con GC y se halló que contenía: 61% de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo; 31% de 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo; 3,4% de 5-cloro-3,5,6-trifluoropicolinonitrilo y 4,8% de 3,5-dicloro-4,6-difluoropicolinonitrilo. Esto se compara favorablemente a una pureza cruda típica de GC del 38-42% cuando se lleva a cabo una similar reacción a partir de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo puro.

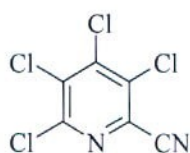
Ejemplo 1d Metátesis asistida por LiCl de 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo



8.0% 3,6-F₂-PN



75% 6-F-PN

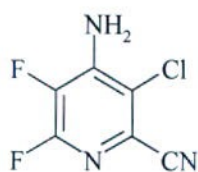


17% Cl₄-PN

Una mezcla de 3,4,5,6-tetrachloropicolinonitrilo (12,2 g, 50 mmol) y 3,4,5,6-tetrafluoropicolinonitrilo (8,8 g, 50 mmol) se calentaron hasta 160 °C bajo nitrógeno para obtener una solución clara. A ello se añadió Bu₄PCL (0,36 g, 1,2 mmol). La solución de reacción se mantuvo a 160 °C durante 15 min antes de añadir LiCl seco (4,2 g, 0,1 mol). Después de 60 min, se añadió más LiCl (2,2 g, 50 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 11 h. El análisis de GC de un extracto de éter a partir de agua mostró una mezcla 8:75:17 de 3,6-F₂-PN/6-F-PN/Cl₄-PN.

Aminación

Ejemplo 2 4-Amino-3-cloro-5,6-difluoropicolinonitrilo

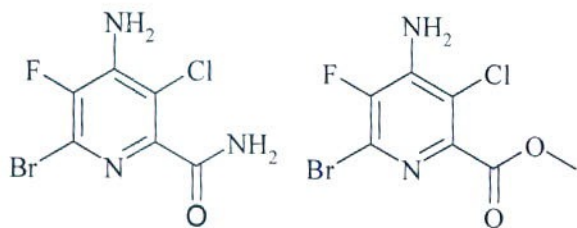


Una solución de 3-cloro-4,5,6-trifluoropicolinonitrilo (200 g) en acetato de etilo (EtOAc; 3 L) se enfrió hasta 10 °C. A ello se añadió lentamente hidróxido de amonio acuoso al 14% (NH₄OH; 1296 g) manteniendo la temperatura entre 18-23

°C. La solución acuosa se separó de la solución orgánica. La fase orgánica se lavó secuencialmente con una solución 50/50 de NaCl saturado acuoso y agua (500 mL) y solución saturada de NaCl (250 mL). La fase orgánica se concentró al vacío a 50 °C hasta un volumen de 500 mL cuando cristalizó el producto. A esta suspensión se añadió heptano (1 L) y el EtOAc restante se eliminó al vacío para dar la suspensión final. Los sólidos se recolectaron por filtración. Este sólido se lavó con pentano y se secó al vacío para dar 4-amino-3-cloro-5,6-difluoropicolinonitrilo (173,8 g, 90%, 99,6% de pureza) en forma de un sólido cristalino blanco: p. f. 190-191,5 °C; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, DMSO- d_6) δ 150,03 (dd, J = 232,4, 12,5 Hz, C_6), 144,29 (dd, J = 11,4, 6,9 Hz, C_4), 133,72 (dd, J = 257,9, 30,8 Hz, C_5), 122,14 (dd, J = 19,6, 4,9 Hz, C_2), 119,31 (s, C_3), 114,25 (s, CN); ^{19}F RMN (376 MHz, DMSO- d_6) δ -91,24 (d, J = 24,2 Hz), -154,97 (d, J = 24,2 Hz); EIMS m/z 189 ($[\text{M}]^+$). Anal. calc. para $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClF}_2\text{N}_3$: C, 38,02; H, 1,06; N, 22,17. Experimental: C, 37,91; H, 1,00; 22,02.

Intercambio de halógeno, hidrólisis y esterificación

Ejemplo 3 4-Amino-6-bromo-3-cloro-5-fluoropicolinamida y
4-amino-6-bromo-3-cloro-5-fluoropicolinato de metilo



Una mezcla de 4-amino-3-cloro-5,6-difluoropicolinonitrilo (70 g, 0,37 mol) y 33% HBr en ácido acético (700 mL) se calentó hasta 120 °C en un recipiente de reacción agitado sellado durante 2 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el sobrenadante se separó de una gran cantidad de un sólido tostado y se concentró al vacío para dar un residuo oscuro pegajoso. Este residuo se extrajo en alcohol metílico (600 mL) y se volvió a añadir a los sólidos tostados que quedaban en el reactor a presión. A esta mezcla se añadió lentamente ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄; 40 g, 0,41 mol) y el reactor se selló nuevamente y se calentó hasta 110 °C durante 6 h. La mezcla de reacción enfriada se vertió lentamente en carbonato de sodio acuoso saturado (2 L) y Et₂O (1 L). El extracto de éter se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró en un sólido tostado. Este sólido se purificó por cromatografía en columna para dar 4-amino-6-bromo-3-cloro-5-fluoropicolinato de metilo (78 g, 75%) en forma de cristales blancos finos: p. f. 119-120 °C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 3,97; ¹³C{¹H} RMN (101 MHz, DMSO-d₆) δ 163,54 (s, C=O), 144,63 (d, J = 256,3 Hz, C₅), 142,60 (d, J = 4,9 Hz, C₂), 140,55 (d, J = 13,6 Hz, C₄), 125,61 (d, J = 21,0 Hz, C₆), 116,65 (s, C₃), 53,2 (s, OMe); ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -128,86; EIMS m/z 284 ([M]⁺). Anal. calc. para C₇H₅BrClFN₂O₂: C, 29,66; H, 1,78; N, 9,88. Experimental: C, 30,03; H, 1,80; N, 9,91.

También se aisló por cromatografía en columna 4-amino-6-bromo-3-cloro-5-fluoropicolinamida (200 mg) en forma de un

sólido tostado claro: p. f. 215 °C desc; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, DMSO- d_6) δ 165,64 (s, C=O), 148,02 (d, J = 4,8 Hz, C_2), 142,31 (d, J = 233,2 Hz, C_5), 141,86 (d, J = 14,0 Hz, C_4), 124,13 (d, J = 19,9 Hz, C_6), 112,55 (d, J = 2,1 Hz, C_3); ^{19}F RMN (376 MHz, DMSO- d_6) δ -131,56; EIMS m/z 269 ($[\text{M}]^+$). Anal. calc. para $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrClFN}_3\text{O}$: C, 26,84; H, 1,50; N, 15,65. Experimental: C, 26,95; H, 1,52; N, 15,16.

Acoplamiento

Ejemplo 4 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)picolinato de metilo



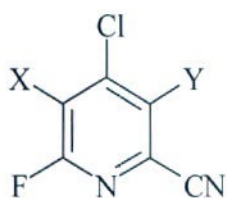
Una corriente de nitrógeno se pasó a través de una mezcla incolora de 4-amino-6-bromo-3-cloro-5-fluoropicolinato de metilo (2,8 g, 10 mmol) y 2-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-1,3,2-dioxaborinano (3,2 g, 13 mmol) en acetonitrilo (CH_3CN ; 40 mL) y KF (1,7 g, 30 mmol) en H_2O (20 mL) mientras se calentaba hasta 50 °C (20-30 min). Dicloro-bis(trifenilfosfina)paladio (II) ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$; 140 mg, 0,2 mmol) se añadió y la mezcla se calentó hasta 65 °C. La reacción se controló con HPLC y se completó después de 5 h. La mezcla de reacción se filtró en caliente a través de un taco corto de Celite, luego se diluyó con H_2O (20 mL) y se

dejó enfriar. El producto se recogió por filtración. El sólido tostado claro se secó al vacío para dar 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-fluoropicolinato de metilo (2,6 g, 72%): p. f. 169-170,5 °C; ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7,48 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,32 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 7,15 (s, 2H), 3,96 (s, 3H), 3,90 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, DMSO- d_6) δ 164,85 (s), 153,11 (d, J = 252,5 Hz), 146,29 (s), 144,52 (d, J = 4,3 Hz), 143,74 (s), 142,75 (dd, J = 227,1, 14,0 Hz), 136,38 (d, J = 13,4 Hz), 128,58 (d, J = 3,2 Hz), 125,87 (s), 125,54 (d, J = 3,5 Hz), 122,89 (dd, J = 13,8, 4,0 Hz), 113,01 (d, J = 3,0 Hz), 61,61 (d, J = 4,2 Hz), 52,70 (s); ESIMS m/z 364 ($[\text{M}+\text{H}]^+$). Anal. calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3$: C, 46,30; H, 2,78; N, 7,71. Experimental: C, 46,60; H, 2,68; N, 7,51.

REIVINDICACIONES

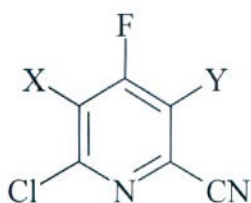
1. Un compuesto de la fórmula:

a)



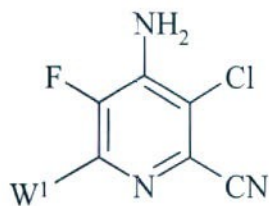
en donde X e Y representan, de modo independiente, F o Cl;

b)



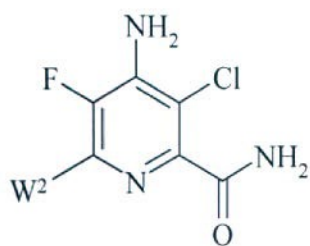
en donde X e Y representan, de modo independiente, F o Cl con la condición de que al menos uno de X e Y sea F;

c)



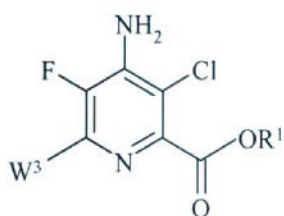
en donde W¹ representa F, Cl, Br o I;

d)



en donde W^2 representa Cl, Br o I; o

e)



en donde R^1 representa alquilo C_1-C_{12} o un arilalquilo C_7-C_{11} no sustituido o sustituido y W^3 es Br o I.

RESUMEN

Los 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-picolinatos (sustituidos) se preparan de modo conveniente a partir de 3,4,5,6-tetracloropicolinonitrilo por medio de una serie de etapas que incluyen intercambio de flúor, aminación, intercambio de halógeno e hidrólisis, esterificación y acoplamiento asistido por metal de transición.

SGD\SGD\ID-413754\WPC10975

10975
6228

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

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

REPRESENTATION, RATIFICATION AND POWER OF ATTORNEY

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

of/domiciliado (s) en 9330 Zionsville Road,
Indianapolis, Indiana 46268, United
States of America,

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

y por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

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, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad,

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

and do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; and LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code. the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

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

CONSULADO GENERAL

A la vuelta →

Over →

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

39

Unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy _____

February 6, 1998

In/en Indianapolis, Indiana 46268

United States of America

Kenneth L. Loertscher

Signature

Firma

Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary
& General Patent Counsel





Consulado General de Colombia

500 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 923-1196 FAX (312) 923-1197

No. 254

Chicago, FEB 20 1998

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

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

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


CARLOS ALFONSO NEGRETTE
Cónsul General



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Carlos

221220

Dejavit

ESTA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO QUE SE LE
DESCRIBE EN LAS
FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1998 MAR 11 11:55

md
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

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

UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA

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



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

Sue Anne Gilroy

Secretary of State

by:

CHICAGO
Mary Reever
Deputy

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 6 días del mes de FEBRERO de 19 98
 ante mí, Notario Público de ESTADO DE INDIANA
 compareció(eron) personalmente KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

Notario Público Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 6 de FEBRERO de 19 98
 compareció(eron) ante mí
KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad/compañía denominada Dow AgroSciences LLC

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:
 CERTIFICADO DE CONSTITUCION, FECHADO 1 JULIO 1997
 CERTIFICADO DE MODIFICACION, FECHADO 1 OCT. 1997
 RESOLUCION JUNTA DIRECTIVA, FECHADO 23 OCT. 1997
 CONSENTIMIENTO ESCRITO DE LA JUNTA, 1 JULIO 1997

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que Dow AgroSciences LLC
 es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de 1 Estado de Delaware, Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América.

2.3. Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(s). KENNETH L. LOERTSCHER
SECRETARIO ASISTENTE y ASESOR LEGAL PATENTES
 está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad INDIANAPOLIS
 Estado INDIANA

Hoy 6 FEB. de 19 98

Notario Público Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 6th day of February 19 98
 before me, a Notary Public of State of Indiana
 personally appeared Kenneth L. Loertscher

to me known, and known to me, to be the person(s) who executed that foregoing document, and who has(have) legal capacity to execute it.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 6th day of February 19 98
 appeared before me
Kenneth L. Loertscher

who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the DOW AGROSCIENCES LLC Limited Liability Company, named Dow AgroSciences LLC

I Certify:

1. That I have seen the following documents:

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

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Dow AgroSciences LLC
Limited Liability
 is a corporation Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of the State of Delaware, United States of America

2.2. That the domicile of said Limited Liability Company is 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, United States of America.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned corporation limited liability company.

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

City Indianapolis
 State Indiana

This 6th day of Feb. 19 98

Lydia S. Owens

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

* Documents must be identified with date and origin.

Don Agostino L.C.

**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

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

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTENTIFICATION**

1. Notarial legalization is necessary. The Notary Public must certify:
 - 1.1. That the company is legally constituted and presently existent.
 - 1.2. Its place of business.
 - 1.3. That the purpose of the Power-of-Attorney is included in the activities of the company.
 - 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Attorney in the name of the company he represents.
2. The documents which the Notary Public had before him to prove the above points must be listed by him in the Notarial Certificate with dated and origin:
 - 2.1. In connection with points 1.1., 1.2. and 1.3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution.
 - 2.2. For point 1.4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Attorney has been authorized to give it.
3. Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según el artículo 259 del C. de P.C. el Señor Cónsul debe autenticar la última precedente autenticación.

44

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

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

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

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

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH L. LOERTSCHER para otorgar el documento antes mencionado, expedido el 6 de febrero de 1998 en el Estado de Indiana.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD), en inglés y español referente a la existencia legal de la sociedad Dow AgroSciences LLC, expedido en la Ciudad de Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., el 6 de febrero de 1998.

(Firmado), Lydia S. Owens, Notario Público
(Sello notarial en tinta), LYDIA S. OWENS Notario Público,
Estado de Indiana, Condado de Hendricks Mi comisión expira el
03/05/00
(Sello notarial seco), LYDIA S. OWENS NOTARIO PUBLICO INDIANA
(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en
Chicago.)

ESTADO UNIDOS DE AMERICA

CERTIFICADO DEL CARGO

ESTADO DE INDIANA

Yo, SUE ANN GILROY, Secretario de Estado de Indiana, POR EL
PRESENTE CERTIFICO: que, de acuerdo con los archivos que obran
en mi oficina, LYDIA S. OWENS fue debidamente elegido y
nombrado para el cargo de NOTARIO PUBLICO en y para el Condado
de Hendricks y que el término de dicho cargo incluía la fecha
del 6 de febrero de 1998: que a todos sus actos oficiales se
les debe dar completa fe y crédito dentro y fuera de todas las
Corte de Justicia. EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado y
estampado el Gran Sello del Estado de Indiana, en Indianápolis,
hoy 10 de febrero de 1998.

(Firma facsimilar), Sue Ann Gilroy

Secretario de Estado

(Firmado),

Por: Mary Reeve

Suplente

(Adherido se encuentra sello de oblea dorado con texto en
relieve), SELLO DEL ESTADO DE INDIANA 1816

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

(En español), Certificación de la firma y cargo de MARY REEVER, de la existencia legal de la compañía DOW AGROSCIENCES LLC y de la autoridad que tenía su representante Legal, KENNETH L. LOERTSCHER, para otorgar el poder mencionado arriba. Esta certificación fue expedida por el CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN CHICAGO, ILLINOIS, bajo el N° 254, de fecha 20 de febrero de 1998 y firmada por Carlos Alfonso Negret Mosquera, Cónsul General. Pagados Impuesto de Timbre y Derechos Consulares por valor de veintiún dólares.

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

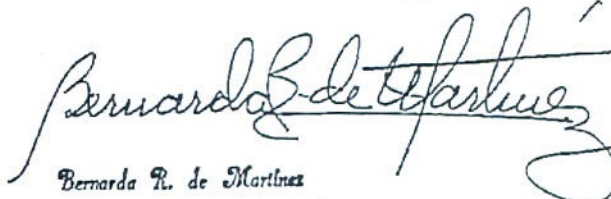
(al dorso), Legalización de la firma que antecede expedida por el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 221220 de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

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

Bogotá, 17 de marzo de 1998

COLO 6641-801-001-3

BRM.137



Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1994

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

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 17 MAR 1998



BO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 MAR 18 AMU 56

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

[Signature]
022686

CUYA FIRMA APARECE EN
DOCUMENTO DESEMPLEO
LAS FUNCIONES INDICADAS

47

CAVELIER

ABOGADOS

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

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

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

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

Poderdante : DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el : 06/02/1998

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

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



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:


LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
 RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
 Bogotá, D.C.
 Ante mí AMPARO QUINTERO ARIAS, Notario
 NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE
 BOGOTÁ, D.C.
 Comparecedor(es) Emilio Ferrer
Williamson y Luz Clemencia
Gómez de Páez
 Quien(es) exhibió(n) la(s) C.C.
CC 408019 TP 31929
CC 3845634 TP 23555
 Y declaró(aron) que la(s) firma(s) que se reconoce(n)
 en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
 que el contenido del mismo es cierto.
 En constancia se firma esta diligencia.

Emilio Ferrer
 Luz Clemencia Gómez de Páez



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 15 - 0092007

Bogotá D.C., Agosto 21 de 2015 - 11:07:04

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	91046	19/08/2015	22.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	91058	19/08/2015	435.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	91059	19/08/2015	435.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	91069	19/08/2015	536.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	91070	19/08/2015	536.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	2205 DIVISIONAL SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN CONT. DERE	478.000.00	478.000.00
			\$478.000.00

SON: **CUATROCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-196493- -00000-0000

Fecha: 2015-08-21 16:54:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 49

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-175298- -00008-0000

Fecha: 2015-08-21 16:54:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 49

C010-10975-841-315-6

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 21 de 2015 - 11:07:06

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-175298- -00008-0000

Fecha: 2015-08-21 16:54:37 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
F Act. 851 DIVISIONAL Folios: 49

LISTA DE CHEQUES

ADMISIÓN A TRÁFICO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 15-196493- -00000-0000

Fecha: 2015-08-21 16:54:38 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 49

UTILIDAD

☐

Indicación que se solicita una patente.

☐

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

☐

Descripción de la invención

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

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

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐

Indicación que se solicita una PCT

☐

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

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

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

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

☐

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

☐

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

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

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

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐