

**PARTÍCULA DE LIBERACIÓN CONTROLADA QUE COMPRENDE UN NÚCLEO CON
SULFENTRAZONA PARA PROTEGER PLANTAS**

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con el campo de las formulaciones agrícolas, especialmente con las formulaciones herbicidas.

Antecedentes de la invención

La sulfentrazona es un herbicida para el control de malezas de hoja ancha y algunas hierbas en cultivos tales como porotos de soja, garbanzo, tabaco, caña de azúcar, arroz y césped. La sulfentrazona se absorbe tanto por las raíces como por el follaje y se transloca dentro de la planta desde el punto de captación. Determinados cultivos demuestran fitotoxicidad luego de la aplicación foliar de sulfentrazona.

La Publicación de la Solicitud de Patente Estadounidense 2005/018952 revela formulaciones de liberación lenta útiles para la preparación de composiciones herbicidas de semilla o partícula recubierta. Los sustratos que se han de recubrir pueden ser semillas de plantas, o partículas hechas de una resina iónica u otro polímero, donde el herbicida está unido

en forma covalente o unido en forma iónica con la partícula por interacciones fuertes. Las partículas además se pueden microencapsular, lo cual puede modular la liberación del herbicida.

En forma similar, la Publicación de la Solicitud de Patente Estadounidense 2007/014909 revela complejos semiestables de plaguicidas con polímeros con funcionalidades con retención mejorada de la hoja, que pueden estar en la forma de gránulos o como recubrimientos para las semillas y fertilizantes. Éstos nuevamente están basados en intercambiadores de iones y otros biopolímeros sustituidos con funciones mezcladas que tienen la capacidad de retener y/o unirse en forma reversible a los ingredientes activos.

Continúa existiendo una necesidad de métodos para reducir la fitotoxicidad de los cultivos, así como de extender la liberación del herbicida para mejorar el control residual de malezas.

Resumen de la invención

Las formulaciones y los métodos de la presente invención proveen tanto el control residual mejorado de malezas como la fitotoxicidad reducida de los cultivos.

Un aspecto de la presente invención se refiere a una partícula o gránulo de liberación controlada que comprende un núcleo de portador sólido y por lo menos un revestimiento que contiene un ingrediente activo para la protección de los cultivos que está sobre el mismo. La forma de la partícula puede ser esférica, sustancialmente esférica, no esférica, o con forma irregular. En una realización, el núcleo de portador de la partícula de liberación controlada es una arcilla, una sílice cáscara de maní, un celulósico, u otro material de portador absorbente. En una realización el núcleo de portador es una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla montmorillonita, arcilla continental, arcilla caolín, arcilla atapulgita y mezclas de dos o más de las mismas, preferentemente arcilla montmorillonita. Preferentemente la partícula es esférica o sustancialmente esférica e inerte.

En una realización el revestimiento que contiene un ingrediente activo para la protección de los cultivos comprende un herbicida, preferentemente un inhibidor de protoporfirinógeno IX oxidasa (PPO). El inhibidor de PPO preferentemente se selecciona del grupo que consiste en un éter de difenilo, un oxadiazol, una imida cíclica y un pirazol. En una realización, el éter de difenilo se selecciona del grupo que consiste en acifluorfen, acifluorfen de sodio,

aclonifen, bifenox, clomitrofen (CNP), etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen-etilo, fomesafen, furiloxifen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen y oxifluorfen. En otra realización el oxadiazol se selecciona del grupo que consiste en oxadiargilo y oxadiazon. En otra realización la imida se selecciona del grupo que consiste en azafenidin, butafenacil, cinidon-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flumipropin, flupropacil, flutiacet-metilo, sulfentrazona, carfentrazona-etilo y tidiazimin. En otra realización el pirazol se selecciona del grupo que consiste en Piraflufen-etil, isopropazol y nipiraclofen. Preferentemente el inhibidor de PPO es sulfentrazona. En una realización el revestimiento del ingrediente activo, preferentemente sulfentrazona, es del 0,1% en peso al 5% en peso basado en el peso de la partícula granulada terminada.

Preferentemente la partícula de liberación controlada además comprende un revestimiento protector hidrófobo, o un revestimiento sobre el mismo, que está sobre la superficie de la partícula de liberación controlada y arriba del revestimiento de ingrediente activo. El revestimiento hidrófobo que está sobre el mismo preferentemente comprende aceites y/o ceras hidrófobas, que incluyen aceites vegetales, aceites minerales, aceites sintéticos, ceras naturales, ceras sintéticas y mezclas de dos o más de las mismas. En una

realización específica el revestimiento se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba y mezclas de dos o más de los mismos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una formulación de liberación controlada que comprende una población de partículas o gránulos de liberación controlada que comprenden un núcleo de portador sólido, por lo menos un revestimiento que contiene el ingrediente activo para la protección de los cultivos que está sobre el mismo y un revestimiento hidrófobo que está sobre el mismo, donde el revestimiento de ingrediente activo para la protección de los cultivos comprende un herbicida. La forma de las partículas puede ser esférica, sustancialmente esférica o no esférica, o con forma irregular. Preferentemente las partículas son esféricas o sustancialmente esféricas. En una realización, el núcleo de portador de las partículas de liberación controlada es una arcilla, una sílice, cáscara de maní, un celulósico, u otro material de portador absorbente. En una realización, el núcleo de portador es una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla montmorillonita, arcilla continental, arcilla caolín, arcilla atapulgita y mezclas de dos o más de las mismas. Preferentemente las partículas son inertes. En una realización, las partículas de liberación controlada

comprenden un material seleccionado del grupo que consiste en cáscara de maní, sílice, celulósicos y arcilla. En una realización preferida el material de partículas es una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla montmorillonita, arcilla continental, arcilla caolín, arcilla atapulgita y mezclas de dos o más de las mismas, preferentemente arcilla montmorillonita.

En una realización de la formulación de liberación controlada, el herbicida del revestimiento de ingrediente activo es un inhibidor de protoporfirinógeno IX oxidasa (PPO). En una realización el inhibidor de PPO se selecciona del grupo que consiste en éter de difenilo, un oxadiazol, imidas cíclicas y un pirazol. En una realización el éter de difenilo se selecciona del grupo que consiste en acifluorfen, acifluorfen de sodio, aclonifen, bifenox, clomitrofen (CNP), etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen-etilo, fomesafen, furiloxifen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen y oxifluorfen. En otra realización el oxadiazol se selecciona del grupo que consiste en oxadiargilo y oxadiazon. En otra realización la imida cíclica se selecciona del grupo que consiste en azafenidin, butafenacil, cinidon-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flumipropin, flupropacil, flutiacet-metilo, sulfentrazona, carfentrazona-etilo y tidiazimin. En otra realización el pirazol se selecciona del grupo que consiste en Piraflufen-

etil, isopropazol y nipiraclofen. En una realización preferida el inhibidor de PPO es sulfentrazona. En una realización de la formulación de liberación controlada, el revestimiento de sulfentrazona es del 0,1% en peso al 5% en peso basado en la formulación terminada.

En una realización de la formulación, el revestimiento protector comprende un aceite seleccionado del grupo que consiste en aceites vegetales, aceites minerales, aceites sintéticos y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización preferida el revestimiento hidrófobo comprende por lo menos uno de aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba, cera de abejas o cualquier combinación de las mismas.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para reducir la fitotoxicidad de los cultivos hacia el tratamiento con inhibidores de PPO, que comprende a) proveer un inhibidor de PPO en una formulación de liberación controlada que comprende partículas que comprenden un portador, una capa de revestimiento que contiene un inhibidor de PPO sobre la superficie de dicho portador y un recubrimiento hidrófobo que está sobre el mismo; b) aplicar dicha formulación al área de interés; y c) reducir la adherencia de las partículas a la planta del cultivo. En por lo menos una realización, el

cultivo puede seleccionarse del grupo que consiste en porotos de soja, garbanzos, tabaco, caña de azúcar, arroz y césped. En aún otra realización, la invención se refiere a un método para reducir la fitotoxicidad del cultivo al tratamiento con sulfentrazona, que comprende: a) proveer sulfentrazona en una formulación de liberación controlada que comprende partículas que comprenden un portador, una capa de revestimiento que contiene sulfentrazona sobre la superficie de dicho portador y un revestimiento hidrófobo que está sobre el mismo; b) aplicar dicha formulación al área de interés; y c) reducir la adherencia de las partículas a la planta de cultivo.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para ajustar la liberación de la sulfentrazona desde una formulación granulada, que comprende revestir una formulación granulada que contiene sulfentrazona con un aceite hidrófobo y/o una cera hidrófoba en una cantidad efectiva para proveer el índice de liberación deseado. En una realización, la cantidad del aceite y/o la cera hidrófoba es del 1% en peso al 10% en peso basado en el peso de la formulación granulada terminada.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar una formulación granulada de liberación controlada de sulfentrazona, que comprende: a) proveer un portador granulado

seleccionado del grupo que consiste en cáscara de maní, celulósicos, sílice que incluye arenas y arcilla; b) aplicar una solución de sulfentrazona en un solvente apropiado para proveer gránulos recubiertos con sulfentrazona; y c) recubrir dichos gránulos recubiertos con sulfentrazona con un aceite o cera hidrófoba que se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, ceras naturales y sintéticas que incluyen cera de carnauba y mezclas de dos o más de los mismos. En una de tales realizaciones, el solvente es preferentemente polipropilenglicol 200. En aún otra realización, el portador granulado es preferentemente arcilla montmorillonita. En la realización más preferida, los gránulos son esféricos o sustancialmente esféricos e inertes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un gráfico de la sulfentrazona liberada en la tierra en el tiempo desde diversas formulaciones de sulfentrazona.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Las formulaciones granuladas de liberación controlada herbicidas de la presente invención eliminan o reducen la fitotoxicidad en cultivos deseados mientras que

simultáneamente extienden la liberación del herbicida activo desde el gránulo para mejorar el control residual de malezas. Sin ánimo de apegarse a ninguna teoría particular, se cree que las formulaciones granuladas recubiertas en forma hidrófoba que revelan en la presente, cuando se aplican apropiadamente al follaje de una planta de cultivo, no se adhieren significativamente al follaje, sino que repelen la planta y caen a la superficie de la tierra. La liberación lenta del ingrediente activo herbicida en la tierra luego provee el control residual deseable de las malezas blanco sin una fitotoxicidad concomitante significativa del cultivo. Además, el recubrimiento hidrófobo sobre el gránulo controla la liberación del herbicida y se puede ajustar para afinar el índice de liberación del herbicida, extendiendo de ese modo la capacidad de control de malezas de la formulación. A fin de controlar la liberación del herbicida activo, las formulaciones y los métodos revelados en la presente utilizan aceites y ceras hidrófobos simples como un recubrimiento o capa protectora sobre la capa de herbicida de la partícula, en lugar de una partícula granulada basada en polímeros con carga pesada que se unen a la capa de las moléculas de herbicida.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a una partícula o gránulo de liberación controlada que comprende un núcleo de portador sólido y por lo menos un revestimiento

que contiene un ingrediente activo para la protección de cultivos que está sobre el mismo. La forma de la partícula puede ser esférica, sustancialmente esférica o no esférica. La partícula también puede tener una forma o geometría irregular. La partícula puede tener un espesor o diámetro que está en un rango de 500 micrones a 2500 micrones.

Preferentemente la partícula es una micropartícula que tiene un D_{50} de 600 micrones a 1500 micrones. En una realización, el núcleo de portador de la partícula de liberación controlada es una arcilla, una sílice, cáscara de maní, un celulósico, u otro material de portador. En un aspecto de la invención el material de portador es absorbente. En una realización el núcleo de portador es una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla montmorillonita, arcilla continental, arcilla caolín, arcilla atapulgita y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización la partícula tiene un diámetro que está en el rango de 500 micrones a 1500 micrones cuando la partícula sólida tiene una forma esférica, donde la medición se refiere al producto suministrado, antes de la desintegración. Preferentemente la partícula es inerte y no reacciona con el ingrediente activo para unirse químicamente, en forma covalente o iónica, el herbicida u otras moléculas de ingrediente activo.

En una realización el revestimiento de ingrediente activo de protección para los cultivos comprende un herbicida, preferentemente un inhibidor de protoporfirinógeno IX oxidasa. El inhibidor de PPO preferentemente se selecciona del grupo que consiste en éter de difenilo, un oxadiazol, una imida cíclica y un pirazol. En una realización, el éter de difenilo se selecciona del grupo que consiste en acifluorfen, acifluorfen de sodio, aclonifen, bifenox, clomitrofen (CNP), etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen-etilo, fomesafen, furiloxifen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen y oxifluorfen. En otra realización el oxadiazol se selecciona del grupo que consiste en oxadiargilo y oxadiazon. En otra realización, la imida cíclica se selecciona del grupo que consiste en azafenidin, butafenacil, cinidon-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flumipropin, flupropacil, flutiacet-metilo, sulfentrazona, carfentrazona-etilo y tidiazimin. En otra realización el pirazol se selecciona del grupo que consiste en Piraflufen-etil, isopropazol y nipiraclofen. Preferentemente el inhibidor de PPO es sulfentrazona.

En una realización, el revestimiento del ingrediente activo, preferentemente, sulfentrazona, es del 0,1% al 5% en peso basado en el peso de la partícula granulada terminada. En otra realización el revestimiento es del 0,15% en peso al 3% en peso basado en la partícula granular terminada. En otra

realización, el revestimiento es del 0,2% en peso al 1% en peso basado en la partícula granulada terminada. En una realización específica el revestimiento que contiene sulfentrazona es del 0,3% en peso basado en la partícula granulada terminada.

En otra realización, la partícula de liberación controlada además comprende un revestimiento protector hidrófobo, o un revestimiento sobre el mismo. Preferentemente el revestimiento hidrófobo está sobre la superficie de la partícula de liberación controlada y arriba del revestimiento de ingrediente activo. Los revestimientos hidrófobos que están sobre el revestimiento comprenden aceites y/o ceras hidrófobas, que incluyen aceites vegetales, aceites minerales, aceites sintéticos, ceras naturales, ceras sintéticas y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización, el revestimiento protector hidrófobo comprende un aceite seleccionado del grupo que consiste en aceites vegetales, aceites minerales, aceites sintéticos y mezclas de dos o más de los mismos. Los aceites preferidos incluyen aceite de linaza, aceite mineral refinado y mezclas de dos o más de los mismos. Los aceites minerales refinados adecuados incluyen aceites en aerosol agrícolas, disponibles en Calumet Specialty Products Partners, L.P. En por lo menos una realización, el aceite mineral puede tener un peso molecular que está en el

rango de 280-350 y una viscosidad de 75 a 95 a 37,8°C, preferentemente de 80 a 85 y más preferentemente a 82-83.

En una realización el revestimiento protector hidrófobo comprende una cera seleccionada del grupo que consiste en ceras naturales, ceras sintéticas y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización la cera se selecciona del grupo que consiste en cera de carnauba, cera de abejas, ceras sintéticas y que son sólidas a temperaturas inferiores a 50°C y mezclas de dos o más de las mismas. Una cera preferida es la cera de carnauba. En una realización específica el revestimiento se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba, cera de abejas y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización el revestimiento protector hidrófobo de la partícula de liberación controlada tiene un espesor que está en el rango de 1 micrón a 10 micrones.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una formulación de liberación controlada que comprende una población de partículas o gránulos de liberación controlada que comprenden un núcleo de portador sólido, por lo menos un revestimiento que contiene un ingrediente activo para la protección de los cultivos y un revestimiento hidrófobo que está sobre el mismo, donde el revestimiento que contiene un

ingrediente activo para la protección de los cultivos comprende un herbicida. La forma de las partículas puede ser esférica, sustancialmente esférica o no esférica. Las partículas pueden tener también una forma o geometría irregular. Las partículas pueden tener un espesor o diámetro que está en el rango de 500 micrones a 2500 micrones. Preferentemente las partículas son micropartículas que tienen un D_{50} de 600 micrones a 1500 micrones. En una realización, el núcleo de portador de las partículas de liberación controlada en una arcilla, una sílice, cáscara de maní, un celulósico, u otro material de portador. En un aspecto de la invención, el material de portador es absorbente. En otro aspecto de la invención el material de portador es absorbente.

En una realización el núcleo de portador es una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla de montmorillonita, arcilla continental, arcilla caolín, arcilla atapulgita y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización las partículas tienen diámetros que están en los rangos de 500 micrones a 1500 micrones cuando las partículas sólidas tienen una forma esférica. Preferentemente las partículas son inertes y no reaccionan con el ingrediente activo a unir químicamente, ya sea en forma covalente o iónica, el herbicida u otra molécula de ingrediente activo para la protección de cultivos; sin embargo, el ingrediente

activo se puede absorber o adsorber sobre el portador. En una realización, las partículas de liberación controlada comprenden un material seleccionado del grupo que consiste en cáscara de maní, sílice, celulósicos y arcilla. En una realización el material de a partícula es una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla montmorillonita, arcilla continental, arcilla caolín, arcilla atapulgita y mezclas de dos o más de los mismos. Preferentemente, la arcilla está en la forma de gránulos esféricos o sustancialmente esféricos. En una realización específica la arcilla es arcilla montmorillonita.

En una realización de la formulación de liberación controlada, el herbicida del revestimiento que contiene un ingrediente activo es un inhibidor de protoporfirinógeno IX oxidasa (PPO). En una realización, el inhibidor de PPO se selecciona del grupo que consiste en éter de fenilo, un oxadiazol, una imida cíclica y un pirazol. En una realización el éter de difenilo se selecciona del grupo que consiste en acifluorfen, acifluorfen de sodio, aclonifen, bifenox, clomitrofen (CNP), etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen-etilo, fomesafen, furiloxifen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen y oxifluorfen. En otra realización el oxadiazol se selecciona del grupo que consiste en oxadiargilo y oxadiazon. En otra realización la imida cíclica se selecciona del grupo que consiste en

azafenidin, butafenacil, cinidon-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flumipropin, flupropacil, flutiacet-metilo, sulfentrazona, carfentrazona-etilo y tidiazimin. En otra realización el pirazol se selecciona del grupo que consiste en piraflufen-etil, isopropazol y nipiraclofen. En una realización preferida el inhibidor de PPO es sulfentrazona.

En una realización de la formulación de liberación controlada, el revestimiento de la sulfentrazona es del 0,1% en peso al 5% en peso basado en la formulación terminada, preferentemente del 0,15% en peso al 3% en peso basado en la formulación terminada. En otra realización el revestimiento es del 0,2% en peso al 1% en peso basado en la formulación granulada terminada. En una realización específica la sulfentrazona está presente en una cantidad del 0,3% en peso basado en la formulación terminada.

En una realización de la formulación, el revestimiento protector comprende un aceite seleccionado del grupo que consiste en aceites vegetales, aceites minerales, aceites sintéticos y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización el aceite se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, otros aceites cosechados naturales, otros aceites minerales y mezclas de dos o más de los mismos. En otra realización el revestimiento

comprende una cera seleccionada del grupo que consiste en ceras naturales, ceras sintéticas y mezclas de dos o más de los mismos. Preferentemente la cera se selecciona del grupo que consiste en cera de carnauba, cera de abejas y mezclas de las mismas. En una realización preferida el revestimiento hidrófobo comprende por lo menos uno de aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba, cera de abejas o cualquier combinación de los mismos.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para reducir la fitotoxicidad de los cultivos al tratamiento con sulfentrazona, que comprende: a) proveer sulfentrazona en una formulación de liberación controlada que comprende partículas que comprenden un portador, una capa de revestimiento que contiene sulfentrazona sobre la superficie de dicho portador y un revestimiento hidrófobo que está sobre el mismo; b) aplicar dicha formulación al área de interés; y c) reducir la adherencia de las partículas a la planta de cultivo. En una realización el cultivo se selecciona del grupo que consiste en porotos de soja, garbanzos, tabaco, caña de azúcar, arroz y césped.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para ajustar la liberación de sulfentrazona desde una formulación granulada, que comprende revestir una formulación granulada

que contiene sulfentrazona con un aceite hidrófobo y/o una cera hidrófoba en una cantidad efectiva para proveer el índice de liberación deseado. En una realización la cantidad del aceite y/o cera hidrófoba es del 1% en peso al 10% en peso basado en el peso de la formulación granulada terminada, preferentemente del 1,5% en peso al 5% en peso basado en la formulación granulada total. En otra realización la cantidad del aceite y/o cera hidrófoba es del 2% en peso al 4% en peso basado en la formulación granulada terminada. En una realización específica la cantidad del aceite y/o cera hidrófoba es del 3% en peso basado en el peso de la formulación granulada terminada.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar una formulación de liberación controlada de sulfentrazona, que comprende: a) proveer un portador granulado seleccionado del grupo que consiste en cáscara de maní, celulósicos, sílice y arcilla; b) aplicar una solución de sulfentrazona en un solvente apropiado para proveer gránulos recubiertos con sulfentrazona; y c) revestir sobre el revestimiento dichos gránulos revestidos con sulfentrazona con un aceite o cera hidrófoba seleccionada del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba, cera de abejas y mezclas de dos o más de los mismos.

En una realización el solvente es polipropilenglicol 200. En otra realización el portador granulado es arcilla montmorillonita. En una realización específica la arcilla está en la forma de gránulos esféricos. Preferentemente el portador granulado es inerte. Preferentemente el portador granulado tiene una forma esférica o sustancialmente esférica.

Una variedad de portadores granulados absorbentes son adecuados para las formulaciones granuladas en la presente invención. Dichos portadores granulados incluyen materiales seleccionados de cáscaras de maní, arcillas, celulósicos tales como papel y otros de tales portadores conocidos en el arte de la formulación. Las arcillas incluyen montmorillonita, atapulgita, caolín y arcillas continentales, así como otras arcillas conocidas en el arte de la formulación. Una arcilla preferida es montmorillonita. Preferentemente los gránulos son esféricos o sustancialmente esféricos. Los gránulos preferidos incluyen gránulos del portador sin polvo inertes hechos de arcilla y gránulos de portador sin polvo inertes hechos de papel de celulosa.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Gránulo de Sulfentrazone 0,3%

Ingrediente	% p/p
Sulfentrazona	0,3
Polietilenglicol 200	4,18
Arcilla	95,52

Preparación: Si disolvió sulfentrazona en polietilenglicol 200 (PEG 200) con calentamiento leve. En una muestra pesada de gránulos (Verge®) mezclando en forma continua en una mezcladora granulada (mezcladora Hobart) a temperatura ambiente, la solución de PEG 200 de sulfentrazona se asperjó sobre los gránulos usando un aspersor impulsado por aire comprimido DeVilbiss. Se continuó mezclando hasta que los gránulos absorbieron completamente la solución.

Ejemplo 2: Gránulo de Sulfentrazona 0,3% revestido con cera de carnauba

Ingrediente	% p/p
Sulfentrazona	0,3
Polietilenglicol 200	4,18
Cera de carnauba	3,0
Arcilla	92,52

Preparación: Como para el Ejemplo 1, se disolvió sulfentrazona en PEG 200 calentando levemente. En una muestra pesada de

arcilla mezclando continuamente en un mezclador Hobart a temperatura ambiente, la solución de PEG 200 de sulfentrazona se asperjó sobre los gránulos usando un asperjador impulsado por aire comprimido DeVilbiss. Se asperjó cera de carnauba licuada, calentada inmediatamente después, sobre los gránulos mezclando en forma continua, usando un asperjador impulsado por aire comprimido, que se calienta si fuera necesario. Después de que la cera se asperjó sobre los gránulos, se continuó mezclando hasta que los materiales se absorbieron completamente.

Ejemplo 3: Gránulo de Sulfentrazona 0,3% revestido con Aceite de Linaza

Ingrediente	% p/p
Sulfentrazona	0,3
Polietilenglicol 200	4,18
Aceite de Linaza	3,0
Arcilla	92,52

Preparación: El método del Ejemplo 2 se usó con la siguiente modificación. Después de que la solución de PEG 200 de sulfentrazona se asperjó sobre los gránulos, se aplicó aceite de linaza caliente (líquida a temperatura ambiente) mediante un asperjador DeVilbiss y se continuó mezclando. Después de que se aplicó la totalidad del aceite de linaza, los gránulos

se mezclaron hasta que los materiales se absorbieron completamente.

Ejemplo 4: Gránulo de Sulfentrazona 0,3% revestido con Aceite de Cereal (ORCHEX®)

Ingrediente	% p/p
Sulfentrazona	0,3
Polietilenglicol 200	4,18
Aceite de Cereal (ORCHEX®)	3,0
Arcilla	92,52

Preparación: se disolvió sulfentrazona en PEG 200 calentando levemente. En una muestra pesada de arcilla mezclando continuamente en una mezcladora granulada (mezcladora Hobart) a temperatura ambiente, la solución de PEG 200 de sulfentrazona se asperjó sobre los gránulos usando un asperjador impulsado por aire comprimido DeVilbiss. Después de que se aplicó la solución, se asperjó Aceite de Cereal (ORCHEX®) caliente (líquido a temperatura ambiente) sobre los gránulos mezclando continuamente. Después de que se asperjó la totalidad del Aceite de Cereal (ORCHEX®) sobre los gránulos, se continuó mezclando hasta que se absorbieron completamente los materiales.

Ejemplo 5: Estudios del Índice de Liberación

5.1 Estudios de Dispersión Visible

Procedimiento: Se colocó 1 gramo de cada uno de los Ejemplos 1 a 4 precedentes en un plato de petri que contiene 17 ml de agua desionizada. Los gránulos se visualizaron durante un tiempo hasta que se dispersaron, los datos se resumen en la siguiente tabla:

Tiempo desde la instilación de los gránulos en el plato petri	Visuales: Ejemplo 1	Visuales: Ejemplo 2	Visuales: Ejemplo 3	Visuales: Ejemplo 4
1 minuto	Dispersión rápida del 50% de los gránulos que se sumergieron	Gránulos flotando, sin dispersión	Gránulos sumergidos, sin dispersión	Gránulos flotando, sin dispersión
4 minutos	90% de los gránulos se dispersaron	50% de los gránulos aún flotan, se ha dispersado un número	Los gránulos se sumergieron, sin dispersión	Los gránulos se hundieron en el agua, sin dispersión

		minoritario		
20 minutos	Prácticamente el 100% de los gránulos se dispersaron	50% de los gránulos aún flotan, se dispersaron más gránulos	Los gránulos se sumergieron, prácticamente ninguno se dispersó	100% ahora se dispersaron

5.2 Liberación in vitro de sulfentrazona

Procedimiento: Se desarrolló un método in vitro para medir la liberación de sulfentrazona en medios acuosos. En resumen, se llenó un recipiente de 1 litro hasta la marca con agua desionizada (se puede usar agua a cualquier pH, salinidad, composición de minerales o temperatura). El agua estaba a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Se colocó una muestra de gránulos tratados encerrados en un recipiente con una cara que es de tamiz de 100 mesh (Estados Unidos de América) (equivalente a la malla de 150 micrones). El agua se agitó con una barra de agitación magnética hacia el costado del recipiente de gránulos. En diversos puntos de tiempo se extrajo una alícuota de la solución del vaso de precipitado. Se corrió un espectro de radiación ultravioleta sobre la alícuota para medir la concentración de sulfentrazona. El ensayo de radiación ultravioleta se realizó a una longitud de onda de 250 nm usando una celda de absorción de 1 cm. La

alícuota luego se agregó nuevamente al vaso de precipitado de ensayo y el vaso de precipitado se tapó herméticamente para evitar la evaporación de la solución. Se registró el cambio en la concentración de la sulfentrazona en el tiempo.

5.3. Resultados de experimentos de solubilización seleccionados

Tiempo, Horas	Ensayo 1 ¹	Ensayo 2 ²
0	0	0
2	0,021	0,052
4	0,035	--
24	0,264	--
48	0,353	--
72	0,357	0,248
96	0,354	0,307
120	--	0,341
144	--	0,349

¹ Ensayo 1: 0,3% sulfentrazona sobre (Verge®) LpH D140

² Ensayo 2: 0,3% sulfentrazona sobre (Verge®) Lph D140 + 3% revestimiento de cera de carnauba

5.4. Liberación de sulfentrazona desde la tierra

Objetivo: Determinar cuánta sulfentrazona aplicada a la tierra granulada está biodisponible como sulfentrazona libre a diversos intervalos de tiempo después del tratamiento.

Métodos y Materiales:

Placas de 24 receptáculos Whatman Ultrafilter® con un volumen de 10 mL (minicolumna), equipadas con un Vacío UniVac 3 hasta el múltiple de recolección para las placas

Microplacas Whatman Multi-Chem® de 24 receptáculos con un volumen de 10 mL

HPLC Agilent Series 1100 con Detección de Radiación Ultravioleta

Procedimiento:

Por duplicado para cada una de las muestras ensayadas, 2,5 gramos de tierra seca se pesaron en placas de 24 receptáculos Whatman Unifilter® (placas de minicolumnas). La tierra se mojó previamente agregando 2,0 mL de agua destilada y el agua se eliminó mediante filtración al vacío. Cada una de las muestras de tierra luego se trató a un índice de 20 µg de columna de sulfentrazona con las formulaciones de los Ejemplos 1-4, más (SPARTAN®) 4F y sulfentrazona técnica como controles. (SPARTAN®) 4F es una formulación fluida que contiene 1,8160 kg de sulfentrazona por galón, disponible en FMC Corporation. Las formulaciones se aplicaron a la parte superior de la columna

de tierra. Las columnas se incubaron durante 1 hora y luego se eluyeron en el Tiempo 0 y siete días después del tratamiento.

Extracción de Muestras

La placa de recolección Whatman Unifilter® placas de 24 receptáculos con un volumen de 10 mL se colocó debajo de las placas de ensayo y cada una de las minicolumnas se eluyó con una alícuota de 5,0 ml de agua, se la dejó drenar durante 15 minutos y luego se filtró al vacío. El eluido de las placas de recolección se transfirió a frascos de HPLC y se analizó por sulfentrazona.

Como se muestra en la Figura 1, la sulfentrazona técnica y (SPARTAN®) 4F respondieron en una forma consistente con las normas históricas para estos materiales, con la mayor parte de la sulfentrazona eluyendo en el Tiempo 0. Las formulaciones granuladas protegieron la sulfentrazona contra la liberación inmediata. Se eluyó sólo ligeramente menos sulfentrazona en el período de extracción de muestras de la semana 1 desde las formulaciones granuladas de los Ejemplos 1-4.

En las condiciones de tierra húmeda usadas en el estudio con minicolumnas, los gránulos de los Ejemplos 1-4 comienzan a liberar la sulfentrazona inmediatamente, pero no liberan su

carga completa cuando se los compara con las formulaciones control de sulfentrazona técnica y (SPARTAN®) 4F. Dado que los gránulos comienzan a liberar el AI (Ingrediente Activo) al contacto con la humedad, en condiciones agronómicas secas, se esperaría que los gránulos secos yazcan sobre la tierra y no liberen el ingrediente activo hasta que no ocurra la lluvia o el riego.

Sin nueva elaboración, se cree que un experto en el arte, usando la descripción precedente, pueda utilizar la presente invención en su medida más completa. Además, si bien la presente invención se ha descrito con respecto a las realizaciones y ejemplos específicos mencionados anteriormente, se debe apreciar que son posibles otras realizaciones que utilizan el mismo concepto de la presente invención y dentro del conocimiento del arte, sin apartarse del alcance de la invención. Las realizaciones específicas preferidas precedentes, en consecuencia, se deben interpretar como simplemente ilustrativas y de ninguna manera como taxativas del resto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una partícula de liberación controlada que comprende: a) un núcleo de portador sólido seleccionado de: arcillas, sílice, cáscara de maní, o materiales celulósicos; dicha partícula está caracterizada porque además comprende: b) un primer revestimiento que es aplicado directamente a la superficie del núcleo sólido, en donde dicho primer revestimiento comprende entre un 1% a 5% en peso de la partícula de liberación controlada, y el primer revestimiento comprende un inhibidor de protoporfirinógeno IX oxidasa (PPO) seleccionado del grupo que consiste en imidas cíclicas y c) un segundo revestimiento, en donde dicho segundo revestimiento es hidrófobo, y en donde el segundo revestimiento está en una proporción de entre 1 a 10% en peso de la partícula de liberación controlada.
2. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el segundo revestimiento es un aceite seleccionado del grupo que consiste en aceites vegetales, aceites minerales, y mezclas de los mismos.
3. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque el segundo

revestimiento hidrófobo está sobre la superficie de dicha partícula de liberación controlada y sobre el primer revestimiento.

4. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la imida cíclica se selecciona del grupo que consiste en azafenidin, butafenacil, cinidon-etilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flumipropin, flupropacil, flutiacet-metilo, sulfentrazona, carfentrazona-etilo y tidiazimin.
5. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque el inhibidor de PPO es sulfentrazona.
6. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho material celulósico es papel.
7. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque dicho aceite se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado y mezclas de los mismos.

8. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho revestimiento hidrófobo comprende una cera seleccionada del grupo que consiste en ceras naturales, y mezclas de las mismas.
9. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque dicha cera se selecciona del grupo que consiste en cera de carnauba, cera de abejas, y mezclas de las mismas.
10. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho revestimiento se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba, cera de abejas y mezclas de los mismos.
11. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque dicho revestimiento hidrófobo protector tiene un espesor que está en el rango de 1 micrón a 10 micrones.
12. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dicha partícula tiene un diámetro que está en el rango de 500 micrones a 1500

micrones cuando la partícula sólida tiene una forma esférica.

13. La partícula de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque dicho revestimiento de sulfentrazona es del 0,1% en peso al 5% en peso basado en el peso de la partícula granulada terminada.

14. Un método para preparar una partícula granulada de liberación controlada de acuerdo con la reivindicación 1, donde el inhibidor PPO es sulfentrazona, el método caracterizado porque comprende:

- a) proveer un portador granulado seleccionado del grupo que consiste en cáscara de maní, celulósicos, sílice y arcilla;
- b) aplicar una solución de sulfentrazona en un solvente para proveer gránulos revestidos con sulfentrazona en donde dicho revestimiento de sulfentrazona es de 0,1% en peso a 5% en peso sobre la base de la partícula granulada terminada; y
- c) revestir dichos gránulos revestidos con sulfentrazona con un aceite hidrófobo o cera seleccionados del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite mineral refinado, cera de carnauba, cera de abejas y mezclas de los mismos.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque dicho solvente es polipropilenglicol 200.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque dicho portador granulado es arcilla montmorillonita.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque dicha arcilla está en la forma de gránulos esféricos.

Señor
DIRECTOR DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

Expediente (Año-Expediente) : **NC2016/0005741**
Respuesta Oficio : **10021**
Nuestra Ref. : **986-P**
Actuación : **RESPUESTA EXAMEN DE FONDO (ART 45**
 D486)

MILENA MEJIA OSORIO, con domicilio en esta ciudad, con identificación CC 42.150.298 y TP 196.033, abogada titulada en ejercicio, obrando en calidad de apoderada del solicitante FMC CORPORATION, según poder anexo al trámite administrativo de la referencia.

Encontrándome dentro del término legal comparezco para responder el oficio de Requerimiento del Examen de Patentabilidad del expediente del asunto emanado de esa Oficina, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de 2.000 de C.A.N, en los siguientes términos:



COLOMBIA:
Carrera 13-A No. 28-38 Bufete 230
Tel (571) 341 9841 / Fax (571) 243 5423
Parque Central Bavaria
Bogotá D.C. / Colombia / Sur América

USA:
COL 12010 TM Tamayo
10000 NW 25 Th St Unit 1L
33172-2204
MIAMI / FL, U.S.A.

E-mail: consultas@tmtamayo.net
ip@tmtamayo.com

Web: www.tmtamayo.com

Título

Se ha modificado el título de la invención, definido ahora como: **“PARTÍCULA DE LIBERACIÓN CONTROLADA QUE COMPRENDE UN NÚCLEO CON SULFENTRAZONA PARA PROTEGER PLANTAS”**, el cual salva la objeción formulada al título anterior por resultar demasiado amplio.

Reivindicaciones (Artículo 30 – Decisión 486 – Art. 22 PCT)

El Sr. Examinador argumenta que el alcance de las reivindicaciones no está debidamente soportado. Las reivindicaciones han sido enmendadas para limitar aún más el alcance de modo de incluir límites soportados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones originales, en donde tales limitaciones serían razonables para una persona de experiencia ordinaria.

Se ha corregido el error tipográfico de la reivindicación 1, reemplazando *“amida”* por *“imida”*.

La anterior reivindicación 14 fue objetada por poseer las mismas características técnicas esenciales que la reivindicación 1. En respuesta a dicha objeción, se ha eliminado la anterior cláusula 14.

La reivindicación 16 fue corregida de manera de especificar los pasos para hacer la partícula. Además, se ha corregido el error tipográfico señalado por el Sr. Examinador, reemplazando *“\$”* por *“%”*.

Las reivindicaciones 1 y 6 fueron cuestionadas por el empleo de los términos *“incluyendo”* e *“incluyen”*. En respuesta a dicha objeción, se han eliminado dichos términos en las citadas reivindicaciones.



COLOMBIA:
Carrera 13-A No. 28-38 Bufete 230
Tel (571) 341 9841 / Fax (571) 243 5423
Parque Central Bavaria
Bogotá D.C. / Colombia / Sur América

USA:
COL 12010 TM Tamayo
10000 NW 25 Th St Unit 1L
33172-2204
MIAMI / FL, U.S.A.

E-mail: consultas@tmtamayo.net
ip@tmtamayo.com

Web: www.tmtamayo.com

Las reivindicaciones 1, 2, 7, 8, 10 y 16 fueron objetadas por falta de concisión, debido al empleo de ciertos términos especificados por el Sr. Examinador. En respuesta a dicha objeción, las reivindicaciones fueron corregidas de manera que dichos términos han sido eliminados.

Descripción (Artículo 28 – Decisión 486 – Art. 22 PCT)

Con respecto a la marca comercial VERGE®, la memoria descriptiva fue corregida, de manera de especificar que se trata de una arcilla. Por lo tanto, la memoria descriptiva cumple con los requerimientos del Artículo 28. Además, los ejemplos fueron corregidos, de manera tal que el componente es descripto como “*arcilla*”.

Nivel Inventivo (Reivindicaciones 2, 3, 8 a 30, 32 a 35)

El Sr. Examinador señala que es importante destacar que el documento D2 se emplea para indicar que los gránulos presentan un último recubrimiento lipofílico, que aumenta el tiempo de liberación del gránulo.

El Solicitante destaca que las reivindicaciones fueron corregidas de manera tal que se requiere que el componente activo es aplicado sobre el núcleo, por lo que se reitera que **D2** no enseña un núcleo que comprende un primer recubrimiento que comprende un inhibidor de PPO. **D2** no trata sobre partículas de liberación controlada excepto por la encapsulación de los gránulos revestidos. **D2** aborda una necesidad adicional de proteger un material bioactivo lábil que se recubre sobre partículas, que luego son encapsuladas. En **D2**, la necesidad de proteger el material bioactivo requiere un primer recubrimiento aplicado al núcleo, donde el primer recubrimiento proporciona una barrera entre el núcleo y el material bioactivo. La barrera proporcionada por el primer



COLOMBIA:
Carrera 13-A No. 28-38 Bufete 230
Tel (571) 341 9841 / Fax (571) 243 5423
Parque Central Bavaria
Bogotá D.C. / Colombia / Sur América

USA:
COL 12010 TM Tamayo
10000 NW 25 Th St Unit 1L
33172-2204
MIAMI / FL, U.S.A.

E-mail: consultas@tmtamayo.net
ip@tmtamayo.com

Web: www.tmtamayo.com

revestimiento evita que el núcleo interactúe con el material activo y degrade el material bioactivo.

El primer recubrimiento en D2 no incluye un material activo, y el material activo solo se aplica después de aplicar el primer recubrimiento. El material activo está, por lo tanto, intercalado entre dos capas de materiales inactivos. En efecto, **D2** requiere dos revestimientos lipófilos que pueden ser iguales o diferentes, según **D2**, y esencialmente enseña la aplicación de tres recubrimientos: un primer recubrimiento sin material activo, un segundo recubrimiento que es el material activo, y un tercer recubrimiento que es un recubrimiento aplicado sobre el material activo para proteger el material activo sensible. El material revestido se encapsula luego para controlar la liberación del ingrediente activo. Por lo tanto, la objeción del Sr. Examinador es salvada.

Luego de comparar la presente invención con los documentos D2 y D3, el Sr. Examinador concluye en que la diferencia entre la invención definida en la reivindicación 1 y las partículas divulgadas en D3 consiste en que el segundo revestimiento es hidrófobo, en lugar de un polímero. El Solicitante manifiesta respetuosamente que en la presente invención el agente de protección de cultivos está directamente sobre el núcleo de la partícula.

Luego, el Sr. Examinador señala que el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: *“cómo modificar la partícula conocida en D3 para conseguir partículas de liberación controlada alternativas?”*

El Solicitante señala, sin embargo, que la solución al problema resuelto por el Solicitante no se ofrece en D3. El documento **D2 proporciona una sustancia lipofílica que interacciona con el componente activo (azadiractina) y lo inactiva.** El recubrimiento de D2 inactiva el componente activo, que no es el mismo componente



COLOMBIA:
Carrera 13-A No. 28-38 Bufete 230
Tel (571) 341 9841 / Fax (571) 243 5423
Parque Central Bavaria
Bogotá D.C. / Colombia / Sur América

USA:
COL 12010 TM Tamayo
10000 NW 25 Th St Unit 1L
33172-2204
MIAMI / FL, U.S.A.

E-mail: consultas@tmtamayo.net
ip@tmtamayo.com

Web: www.tmtamayo.com

activo reivindicado en la presente solicitud. Por lo tanto, no es obvio que la modificación de D3 con un recubrimiento lipofílico como el de D2 proporcionará una partícula de liberación controlada. No hay nada en el documento D2 que sugiera que se puede obtener una partícula de liberación controlada para el control de los cultivos como se reivindica en la presente solicitud, a partir de la combinación de los documentos D2 y D3.

ANEXOS

- Descripción corregida.
- Reivindicaciones corregidas con 17 reivindicaciones.

Mi poderdante y yo recibiremos notificaciones en la Secretaría de su Despacho o en la Oficina ubicada en la Carrera 13A No. 28-38 Ofc. 230 MZ. 2 Parque Central Bavaria de la ciudad de Bogotá D.C. o al correo electrónico: tmtamayo@gmail.com.

Del señor Jefe,



MILENA MEJÍA OSORIO
CC No. 42.150.298
TP 196.033 del C.S.J.



COLOMBIA:
Carrera 13-A No. 28-38 Bufete 230
Tel (571) 341 9841 / Fax (571) 243 5423
Parque Central Bavaria
Bogotá D.C. / Colombia / Sur América

USA:
COL 12010 TM Tamayo
10000 NW 25 Th St Unit 1L
33172-2204
MIAMI / FL, U.S.A.

E-mail: consultas@tmtamayo.net
ip@tmtamayo.com

Web: www.tmtamayo.com