

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 430**

51 Int. Cl.:

**A01N 33/18** (2006.01)

**A01N 25/28** (2006.01)

**A01P 13/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2011 E 11739456 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2531023**

54 Título: **Una formulación mejorada**

30 Prioridad:

**03.02.2010 IN MU02842010**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.06.2016**

73 Titular/es:

**UPL LIMITED (100.0%)  
Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar  
(West)  
Mumbai 400 052, MAH, IN**

72 Inventor/es:

**SHROFF, JAIDEV, RAJNIKANT;  
SHROFF, VIKRAM, RAJNIKANT;  
JADHAV, PRAKASH, MAHADEV y  
BECKER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 573 430 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Una formulación mejorada

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una formulación de suspensión en cápsulas que comprende pendimetalina. Más particularmente, la presente invención se refiere a una formulación de suspensión en cápsulas estable en almacenamiento, mejorada no manchante que comprende pendimetalina.

10

Antecedentes y estado de la técnica

15 La pendimetalina es un herbicida de dinitroanilina con fórmula química [n-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamina). Se registró por primera vez para su uso en los Estados Unidos en el año 1974. Es un herbicida selectivo que controla ciertas especies de malas hierbas de hoja ancha y malezas gramíneas en superficies cultivadas y no cultivadas. Se aplica al suelo antes de la siembra, preemergencia y postemergencia con un equipo terrestre y aéreo.

20 La pendimetalina es un sólido cristalino de color amarillo anaranjado con un punto de fusión de 54-58 °C. Es soluble en hidrocarburos clorados y disolventes aromáticos, tales como cloruro de metileno, acetona y xileno. Pendimetalina es estable en condiciones ácidas y alcalinas.

25 La pendimetalina se dispone actualmente en varios tipos de formulación agroquímica diferentes, tales como un concentrado emulsionable (21,9 % a 42,3 %), líquido (34,4 %), granular (0,7 % a 2,0 %), concentrado soluble/líquido (22,0 %), gránulos dispersables en agua, fluido seco (hasta 60,0 %), suspensión en cápsulas y polvo humectable (50,0 %). Por consiguiente, existen muchas opciones de formulación disponibles para un formulador dispuesto a preparar una formulación deseada de pendimetalina.

30 Las diferentes formulaciones aplicables a un producto agroquímico difieren en su eficacia sobre las malas hierbas deseadas, afectan a la tolerancia del césped y plantas ornamentales con respecto al herbicida, difieren en sus ventajas de coste, difieren en la posibilidad de deriva del herbicida y difieren asimismo en la facilidad de aplicación y compatibilidad con el equipo de aplicación. Otro desafío para el formulador experto es la selección de un tensioactivo apropiado. Los tensioactivos se conocen por aumentar la velocidad de absorción del herbicida en las especies de malas hierbas aunque también se conocen por aumentar el potencial de daño a las plantas con respecto a las plantas deseables durante la deriva del herbicida. Otro desafío realizado antes por un formulador experto dispuesto a obtener una formulación que contiene pendimetalina es seleccionar o bien un granulado o bien una formulación pulverizable.

40 La pendimetalina ha estado disponible convencionalmente tanto en formas granulares como pulverizables, que pueden diferir en el grado de control de las malas hierbas. No obstante, a menudo resulta ventajoso obtener una formulación pulverizable que contiene ciertos herbicidas debido a las ventajas inherentes de una formulación pulverizable.

45 Las formulaciones granulares exhiben una absorción foliar relativamente baja ya que la mayoría de los gránulos aplicados caen a través del dosel foliar al suelo. En contraste, los productos pulverizables logran una buena cobertura y se adhieren mejor al follaje, proporcionando un control de las malas hierbas relativamente óptimo. También se ha observado que un producto granular comprende una mayor cantidad relativa de los ingredientes inertes en comparación con una formulación pulverizable. En consecuencia, la cantidad del producto formulado para administrar la misma dosificación del principio activo es mucho mayor con gránulos dando lugar a mayores costos de envío y embalaje.

50 Una ventaja de la formulación pulverizable sobre los gránulos es una aplicación más uniforme conseguida con las formulaciones pulverizables. Las formulaciones granulares resultan generalmente difíciles de aplicar de manera uniforme, especialmente aquellas que contienen una concentración relativamente elevada de principio activo. Por consiguiente, a menudo resulta más ventajoso formular formulaciones pulverizables de determinados productos agroquímicos.

60 No obstante, se ha descrito la fitotoxicidad de algunas de las formulaciones pulverizables que incluyen pendimetalina. Es conveniente proporcionar formulaciones que contienen pendimetalina que no muestran o reducen el grado de fitotoxicidad.

65 Otro desafío relacionado con los herbicidas de dinitroanilina, en particular, pendimetalina, es el potencial para manchar aceras y otros lugares donde se aplica el herbicida. El principio activo de los herbicidas de clase dinitroanilina presenta un color amarillento o amarillento-anaranjado. Se sabe además que las formulaciones granulares a menudo no manchan mucho, mientras que una formulación líquida puede causar manchas más importantes. Además, los gránulos son fáciles de propagar o esparcir a superficies concretas, mientras que el

exceso de pulverización requiere lavarse antes de que se seque. Por consiguiente, es deseable proporcionar formulaciones pulverizables con pendimetalina que reducen sustancialmente la incidencia del manchado.

5 El documento US 4 871 392, desvela en los antecedentes del mismo, que se sabe que la pendimetalina existe en formas polimórficas como cristales de color naranja y amarillo. Esta patente desvela además que la pendimetalina es un pesticida complicado de formular debido, en parte, a los problemas de manchado único asociados con pendimetalina. Esta patente desvela además que la presencia de pendimetalina en forma de macrocristal anaranjado da lugar a grandes cristales alargados en las formulaciones finales. Además, cuando la pendimetalina en forma de macrocristal anaranjado se encuentra en las composiciones, los cristales enormes alargados  
10 (aproximadamente 3.000 micrómetros de longitud) aparecen en el producto final, produciendo inestabilidad, dificultad en el procesamiento y falta de fiabilidad de uso aparte del manchado severo agravado por una obstrucción grave de las boquillas.

15 El documento US 5 705 174 desvela formulaciones microencapsuladas de pendimetalina, es decir, una composición concentrada acuosa de partículas de pendimetalina encapsuladas por un material de pared polimérico, que muestra una tendencia reducida a formar grandes cristales. Estas composiciones también han mejorado la estabilidad en almacenamiento. Desafortunadamente, se ha apreciado que la microencapsulación de pendimetalina tiende a retardar la liberación del principio activo.

20 El documento US'174 enseña una formulación de suspensión en cápsulas acuosa de pendimetalina, que contiene aproximadamente 456 gramos de principio activo por litro. La encapsulación de pendimetalina permite la eliminación de disolventes orgánicos en el producto. La eliminación de los disolventes orgánicos reduce el olor, el manchado en cierta medida, la volatilidad y la adhesión de residuos a la superficie en comparación con las formulaciones concentradas emulsionables existentes de pendimetalina. Además, la formulación microencapsulada de  
25 pendimetalina es estable en condiciones de congelación y descongelación y es compatible con el fertilizante líquido y seco. Sin embargo, el problema existente de manchado, fitotoxicidad y corrosividad no se aborda suficientemente en la divulgación del documento US 5 705 174.

30 Por otra parte, esta patente enseña esencialmente una formulación microencapsulada de pendimetalina que contiene una sal inorgánica añadida antes de la formación de microcápsulas. Se desvela que la adición de una sal inorgánica o mezclas de las mismas antes de la formación de microcápsulas proporciona una microcápsula visiblemente más limpia a medida que el principio activo teñido se encapsula, que es por lo tanto incapaz de manchar las superficies externas de las microcápsulas. Asimismo, se señaló que estas microcápsulas son menos propensas a la rotura que las microcápsulas preparadas por los métodos convencionales. Ejemplos de sales inorgánicas enseñadas en esta patente son cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio, nitrato de sodio,  
35 sulfato de magnesio y/o sulfato de sodio.

40 Sin embargo, estas sales inorgánicas presentan desventajas adicionales. Se ha demostrado que el uso de una sal inorgánica, tal como cloruro de sodio, incluso hasta el grado de 0,1-0,5 %, agrava la fitotoxicidad ya existente de pendimetalina. Los iones sodio y cloruro contribuyen sinérgicamente a la toxicidad de la sal en el trigo, *Biología Plantarium*, 37 (2); 265-271, 1995, Martin *et al.*, estudiaron los efectos del exceso de suministro en sales minerales, implicando sodio como catión y un intervalo de contraaniones, incluyendo cloruro en el crecimiento y la capacidad fotosintética del trigo blando susceptible a una sal. Se halló que el efecto sinérgico de sodio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos con cloro muestra que ninguno de estos iones es el único responsable de los daños inducidos por  
45 estrés por salinidad en las plantas.

Además, estas sales inorgánicas se separan y/o disuelven en agua y aumentan la dureza del agua. El aumento de la dureza del agua reduce aún más la estabilidad de la temperatura y suspensión de pendimetalina microencapsulada. Es más, la pared de la cápsula polimérica de la pendimetalina microencapsulada desvelada es aún susceptible a la rotura en una medida apreciable. Por consiguiente, el problema de manchado sigue afectando al estado de la técnica existente.  
50

El documento EP 0 823 993 describe formulaciones de suspensión en cápsulas de pendimetalina a las que se añaden una mezcla de ácido acético glacial y NaOH. Los documentos WO 2006 092 409, WO 2004 089 088, y WO 2004 008 852 desvelan asimismo formulaciones de microcápsulas que comprenden pendimetalina.  
55

Persiste la necesidad en la materia de formulaciones microencapsuladas de pendimetalina con propiedad no manchante mejorada con problemas de fitotoxicidad reducidos. La presente invención aborda adecuadamente estas y otras necesidades existentes en la materia.  
60

Ventajas de la invención

65 Por consiguiente, una ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que no demuestra fitotoxicidad alguna en las plantas deseables.

Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que es sustancialmente no manchante.

5 Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que muestra una tendencia reducida a formar grandes cristales.

Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que es estable en almacenamiento.

10 Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que es estable en condiciones de congelación y descongelación.

15 Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que no presenta ruptura en la pared polimérica de la cápsula.

Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que no aumenta la dureza del agua.

20 Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que no corroe de forma apreciable el recipiente.

Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que evita la necesidad de una sal inorgánica o sus mezclas.

25 La parte restante de la descripción y las reivindicaciones ofrece al menos una de estas y otras ventajas.

#### Sumario de la invención

30 Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que comprende una cantidad herbicida eficaz de pendimetalina microencapsulada, las microcápsulas que comprenden dicha cantidad herbicida eficaz de pendimetalina se encapsulan en una pared polimérica, dicha pared polimérica se forma *in situ* por una reacción de polimerización interfacial que se produce entre una primera fase dispersa en una segunda fase, siendo al menos una de dichas primera y segunda fases caracterizada por que comprende una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico y en la que pendimetalina está presente en una cantidad de 5 % a 60 % en peso de la formulación.

40 En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas, comprendiendo dicho proceso:

(a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo y una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico;

(b) formar una fase orgánica por fusión de una cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina y añadir una cantidad predeterminada de un componente de poliisocianato que forma una pared;

(c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión que constituye una interfaz entre las gotas distintas de la fase orgánica y la fase acuosa; y

50 (d) mantener dicha emulsión durante una duración suficiente para permitir la compleción sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que dichas gotas de líquido en la fase orgánica se transforman en cápsulas que comprenden envolturas de poliurea que encierran el principio activo pendimetalina.

55 En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas, comprendiendo dicho proceso:

(a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo y una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico;

(b) formar una fase orgánica por fusión de una cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina y añadir una cantidad predeterminada de un primer componente de pared en dicha fase orgánica;

(c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y

65 (d) añadir un segundo componente que forma una pared a dicha emulsión de manera tal que dicho segundo componente que forma una pared reacciona con dicho primer componente que forma una pared comprendido en

dicha emulsión para encapsular en una pared polimérica al menos dicha cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina.

#### Descripción de la invención

5 Sorprendentemente, se ha hallado que la presencia de sal de metal alcalino o alcalinotérreo especificada de un ácido orgánico en la formulación microencapsulada de pendimetalina proporciona una formulación sustancialmente no manchante. El término "sustancialmente no manchante" indica en el presente documento que dichas formulaciones que comprenden una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico demuestran de manera sorprendente una propiedad de manchado reducida por una fracción de al menos dos a aproximadamente  
10 cinco veces en comparación con las formulaciones convencionales que comprenden una sal inorgánica.

Se ha descubierto además que las formulaciones microencapsuladas según la presente invención que comprenden una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico también reducen o eliminan la fitotoxicidad que se observó con las formulaciones convencionales que comprenden una sal inorgánica. Es más, la adición de una sal de  
15 metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico no aumenta la dureza del agua observada en las formulaciones convencionales mejorando así la estabilidad de la suspensión de las formulaciones resultantes. Sorprendió que el uso de una sal orgánica de un metal alcalino o alcalinotérreo produjera una drástica mejora en la estabilidad de la suspensión de las formulaciones según la presente invención. Los presentes inventores han encontrado además que la presencia de una sal inorgánica corroe el recipiente mientras que una sal orgánica no corroyó el recipiente en  
20 el que se colocó. Se halló que las formulaciones según la presente invención eran estables en almacenamiento. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la presencia de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico impide aún más la rotura precoz de la pared de la cápsula polimérica.

Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsulas de  
25 pendimetalina definida en la reivindicación 1.

No obstante, ha de entenderse que dichas fases acuosa y orgánica no son particularmente limitantes. Las reacciones de polimerización interfacial aptas para formulaciones encapsuladas según la presente invención pueden prepararse por reacción entre los componentes que forman una pared presentes en dos líquidos sustancialmente  
30 inmiscibles, de los cuales dichas fases orgánica y acuosa constituyen una realización preferente. Además, los dos componentes que forman las paredes pueden ser o bien iguales o diferentes.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas definido en la reivindicación 14.  
35

La pared polimérica de la cápsula de la presente invención puede ser cualquier material de pared de envoltura conocido y se selecciona preferentemente entre una poliurea, un poliuretano, una poliamida, un policarbonato, una pared de envoltura de polisulfonamida o combinaciones reticuladas o no reticuladas de los mismos. Preferentemente, la pared polimérica de la cápsula es una pared de poliurea.  
40

La pared polimérica de la cápsula de la presente invención se forma mediante polimerización interfacial poniendo en contacto dicho primer componente que forma una pared con un segundo componente que forma una pared como se conoce convencionalmente en la materia.

45 El primer componente que forma una pared se selecciona preferentemente entre un poliisocianato, un poliácido cloruro, un policloroformato y un polisulfonil cloruro. El segundo componente que forma una pared se selecciona preferentemente entre una poliamina y un poliál. Preferentemente, un poliisocianato reacciona con una poliamina para formar una pared de la cápsula de poliurea de la presente invención.

50 Los poliisocianatos preferentes como el primer componente que forma una pared pueden seleccionarse entre diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, difenilmetileno-4,4'-diisocianato, isocianato de polimetileno polifenileno, 2,4,4'-difetil éter triisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difetil diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difetil diisocianato, 1,5-naftileno diisocianato y 4,4'4"-trifenilmetano triisocianato. Un primer componente que forma una pared de poliisocianato preferente es polifenilisocianato de  
55 polimetileno.

Las poliaminas preferentes como los segundos componentes que forman una pared pueden seleccionarse entre etilendiamina, propileno-1,3-diamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, 4,9-dioxadodecano-1, 12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano o sal de adición de ácido de los mismos. La poliamina preferente según la presente invención es dietilentriammina.  
60

El primer componente que forma una pared comprende aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso de la fase orgánica de la presente invención. El segundo componente que forma una pared está presente preferentemente en una cantidad de aproximadamente 0,3 % a 7,5 % en peso con respecto al peso total de la formulación.  
65

- En una realización preferente adicional, la pared de envoltura polimérica de poliurea preferente puede formarse por una reacción de autocondensación de un componente de poliisocianato que forma una pared. En la presente realización, el proceso para la preparación de la formulación de suspensión en cápsulas según la presente invención comprende establecer una dispersión física de una fase orgánica en la fase acuosa. En la presente realización, la fase orgánica comprende el intermedio de isocianato orgánico, tal como se ha descrito previamente junto con el principio activo pendimetalina.
- Por consiguiente, en otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas definido en la reivindicación 11.
- En una realización, la emulsión de dicha fase orgánica en dicha solución acuosa puede calentarse preferentemente a una temperatura de 20 °C a aproximadamente 100 °C, de manera preferente a aproximadamente 35-85 °C para acelerar la autocondensación del prepolímero de poliisocianato.
- Sin embargo, independientemente de que resulte preferente la autocondensación del primer componente que forma una pared o resulte preferente la condensación entre un primer y un segundo componente que forma una pared, las cantidades relativas de las fases orgánica y acuosa no son fundamentales para el proceso de la presente invención. Generalmente, la fase orgánica puede comprender hasta aproximadamente 75 % en volumen de la emulsión total y comprende gotas diferentes de una solución orgánica dispersa en la solución acuosa.
- El tamaño de las gotas en la emulsión no ha sido crucial para la formulación y el proceso de la presente invención, pero pueden hallarse tamaños entre 0,5 micrómetros a aproximadamente 4.000 micrómetros, que pueden adaptarse adicionalmente empleando de manera preferente un dispositivo de alto cizallamiento de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 100 micrómetros. Además, se ha descubierto que la reacción de polimerización por autocondensación *in situ* se autotermina y en general se completa. La reacción normalmente se completa en el lapso de unos pocos minutos a unas pocas horas. En una realización preferente, la reacción se completa normalmente durante aproximadamente 2 a 3 horas.
- Sin embargo, la envoltura polimérica de poliurea preferente puede formarse por una reacción de autocondensación de un poliisocianato preferente empleando otros métodos preferentes. En una de dichas realizaciones preferentes, la formación de la envoltura de la cápsula de poliurea en torno a las gotas orgánicas dispersas podría realizarse por (a) dispersión de las gotas de la fase orgánica en la fase acuosa continua para formar una emulsión seguida por el calentamiento de la emulsión resultante de la misma; o (b) calentamiento de la fase acuosa continua y dispersión de las gotas de la fase orgánica en la fase acuosa continua calentada para formar la emulsión efectuando de este modo la reacción de autocondensación deseada en la interfaz entre las gotas orgánicas y la fase acuosa.
- El metal alcalino preferente en dicha sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico se selecciona entre sodio y potasio. En una realización más preferente, el metal alcalino preferente es sodio.
- En otra realización preferente, la sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico se selecciona entre acetato de sodio o succinato disódico.
- La solución acuosa comprende al menos un tensioactivo. Preferentemente, el tensioactivo puede seleccionarse entre el grupo que comprende sales de ácido lignosulfónico etoxilado, sales de ácido lignosulfónico, ligninas oxidadas, sales de lignina, sales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, alcohol polivinílico, sales de ésteres parciales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, sales parciales de ácido poliacrílico y sales parciales de terpolímeros de ácido poliacrílico.
- Preferentemente, el tensioactivo es lignosulfonato de calcio o sodio.
- Preferentemente, el tensioactivo está presente en una cantidad de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 5 % en peso de la formulación.
- La solución acuosa de la presente invención incluye una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico o mezclas de los mismos en una cantidad de aproximadamente 2 % a aproximadamente 55 % en peso de la formulación.
- El término "*cantidad herbicida eficaz*" de pendimetalina es la cantidad de pendimetalina que, una vez aplicada en esta cantidad, proporcionará el control necesario de las malas hierbas. La cantidad particular depende de muchos factores incluyendo, por ejemplo, el cultivo, las malas hierbas que se desean controlar y las condiciones ambientales. Sin embargo, la selección de la cantidad apropiada del agente activo que ha de aplicarse está dentro de la pericia de un experto en la materia y no se considera particularmente limitante.
- Las formulaciones microencapsuladas según la presente invención comprenden aproximadamente 5 % a aproximadamente 60 % del principio activo pendimetalina.

En una realización preferente, la pared de envoltura polimérica según la presente invención constituye aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de la formulación. En otra realización preferente, la pared de envoltura polimérica constituye aproximadamente 2,5 % del peso total de la formulación.

5 Las microcápsulas de la presente invención poseen preferentemente un tamaño de partículas de aproximadamente 2 micrómetros a 50 micrómetros.

Preferentemente, las formulaciones de suspensión en cápsulas de la presente invención comprenden un agente antiespumante en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 % en peso de la formulación.

10 Dichos antiespumantes adecuados se conocen convencionalmente en la materia y no son particularmente limitantes.

La suspensión en cápsulas de la presente invención puede incluir además un modificador de la reología. El modificador de la reología preferente incluye goma xantana y arcilla, que puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 3 % en peso de la formulación.

15 La formulación de suspensión en cápsulas según la presente invención puede además neutralizarse con un ácido mineral para regular el pH en el intervalo deseado. Por consiguiente, las formulaciones según la presente invención comprenden de manera adicional aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 % de un ácido neutralizante, que puede ser un mineral o un ácido orgánico. Preferentemente, el ácido mineral es ácido clorhídrico.

20 Otra ventaja de la adición de un ácido neutralizante es que el ácido añadido se combina con las aminas sin reaccionar para formar una sal de amonio, lo que reduce sustancialmente la cantidad de adición de sal externa requerida para lograr una propiedad no manchante apreciable. La adición de un ácido neutralizante resulta particularmente beneficiosa en la reducción del nivel de sal inorgánica de las formulaciones de la técnica anterior, que se han indicado por agravar el problema de fitotoxicidad en varias plantas ensayadas. En la presente realización de la presente invención, una cantidad bastante grande de aminas en exceso puede emplearse para reducir aún más la adición externa de una sal por generación *in situ* de una mayor cantidad de sal en la reacción con el ácido de neutralización.

25 Otra ventaja de la adición de un ácido neutralizante es que el ácido añadido se combina con las aminas sin reaccionar para formar una sal de amonio, lo que reduce sustancialmente la cantidad de adición de sal externa requerida para lograr una propiedad no manchante apreciable. La adición de un ácido neutralizante resulta particularmente beneficiosa en la reducción del nivel de sal inorgánica de las formulaciones de la técnica anterior, que se han indicado por agravar el problema de fitotoxicidad en varias plantas ensayadas. En la presente realización de la presente invención, una cantidad bastante grande de aminas en exceso puede emplearse para reducir aún más la adición externa de una sal por generación *in situ* de una mayor cantidad de sal en la reacción con el ácido de neutralización.

30 En una realización preferente, las formulaciones según la presente invención pueden comprender adicionalmente un biocida en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 3 % en peso de la formulación.

En una variante, la presente invención proporciona también un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas, comprendiendo dicho proceso:

35

(a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo y una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico y opcionalmente calentar dicha solución acuosa;

(b) formar una fase orgánica por fusión de una cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina y añadir una cantidad predeterminada de un primer componente de una pared a dicha fase orgánica;

40 (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión y opcionalmente calentar dicha emulsión formada; y

(d) añadir un segundo componente que forma una pared a dicha emulsión de manera tal que dicho segundo componente que forma una pared reacciona con dicho primer componente que forma una pared comprendido en dicha emulsión para encapsular en una pared polimérica al menos dicha cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina.

45

Preferentemente, dicha etapa de formación de una solución acuosa comprende calentar agua corriente a una temperatura elevada, de manera preferente aproximadamente a 60 °C y añadir dicho tensioactivo y dicha sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico. En una realización preferente, se añade asimismo un antiespumante a dicha solución acuosa.

50

En otra realización preferente, dicho primer componente que forma una pared se añade preferentemente a dicha pendimetalina fundida mientras se agita.

55 En otra realización preferente, dicha etapa de dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión se lleva a cabo en un tamaño de partículas deseado.

En otra realización preferente, tras la adición del segundo componente que forma una pared a la emulsión, la reacción puede continuar durante un tiempo predeterminado, preferentemente una hora en agitación mientras la reacción se mantiene a una temperatura elevada.

60

Posteriormente, la mezcla de reacción se neutraliza con un ácido inorgánico, preferentemente ácido clorhídrico. La neutralización se lleva a cabo preferentemente para alcanzar un pH de la formulación de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5.

65

Posteriormente, la goma xantana se añade preferentemente con agitación.

En una realización preferente, se añade un biocida para obtener la formulación diana.

En una realización preferente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura elevada para mantener el principio activo pendimetalina en un estado fundido y para potenciar la velocidad de formación de la pared polimérica. En la presente realización, el proceso de la presente invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 85 °C, y se lleva a cabo más preferentemente a una temperatura de aproximadamente 50 °C a 65 °C.

La velocidad de liberación de las formulaciones según la presente invención fluctúa preferentemente de aproximadamente 100 ng a aproximadamente 145 ng, mientras el principio activo libre se midió de aproximadamente 0 % a aproximadamente 0,2 % en peso de la formulación.

La invención se refiere además a un método para controlar las malas hierbas en un lugar aplicando al lugar de las malas hierbas una cantidad herbicida eficaz de pendimetalina microencapsulada según la presente invención o una formulación de suspensión en cápsulas obtenible por el proceso de la presente invención.

En el presente documento se desvela asimismo un método para controlar especies de plantas indeseables que comprende aplicar al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene semillas u otros órganos de propagación de las mismas, una cantidad herbicida eficaz de pendimetalina microencapsulada de la presente invención o una formulación de suspensión en cápsulas obtenible mediante el proceso de la presente invención.

Otra ventaja sorprendente ofrecida por la presente invención era la reducción sustancial de la propiedad corrosiva. Las formulaciones según la presente invención no requirieron almacenarse en recipientes sin aluminio o no metálicos o sin epoxi, lo cual resultaba una severa limitación en el embalaje y transporte de las formulaciones comercializadas previas.

Ventajosamente, las formulaciones de microcápsulas preparadas según la presente invención u obtenidas por el proceso de la presente invención pueden emplearse directamente como composiciones herbicidas o pueden diluirse con agua para su uso.

Alternativamente, los ingredientes adicionales, tales como agentes antisedimentación, ajustadores del pH, agentes anticongelantes y similares pueden añadirse a las composiciones de microcápsulas preparadas mediante el proceso de la presente invención para formar composiciones herbicidas en microcápsulas concentradas sin apartarse del alcance de la presente invención.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos específicos. Cabe señalar que el(los) ejemplo(s) adjunto(s) a continuación ilustra(n) en lugar de limitar la invención, y los expertos en la materia serán capaces de diseñar muchas realizaciones alternativas sin apartarse del alcance de la presente invención.

Ejemplos 1,2 y 3:

Se creó una solución acuosa al calentar agua corriente a 60 °C mientras se añadía acetato de sodio, después lignosulfonato de sodio, luego antiespumante mientras se agitaba. Una cantidad suficiente de agua se conservó por separado para las preparaciones de amina y goma. Mientras tanto, la fase orgánica se formó fundiendo pendimetalina técnica a 60 °C y después añadiendo polifenilisocianato de polimetileno mientras se agitaba. Las fases acuosa y orgánica se mantuvieron a 60 °C durante la reacción. La fase orgánica se emulsionó en la solución acuosa hasta conseguir el tamaño de partículas deseado. Se añadió DETA (amina) a la emulsión resultante. La reacción se dejó continuar durante 1 hora mientras se mantenía el calor a 60 °C con agitación. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 15 minutos antes de neutralizarse con HCl. La formulación se neutralizó a pH 8,0 en condiciones de frío o a un pH de 7 en condiciones más cálidas. La formulación neutralizada se filtró por medio de un tamiz malla 60. Se preparó por separado una suspensión de goma xantana en agua y se añadió a la formulación anterior en fuertes condiciones de agitación durante al menos 15 minutos para completar el desarrollo de la goma. Por último, se añadió un biocida. El tamaño de partículas se midió utilizando un Horiba LA-910. La formulación resultante se comparó con las propiedades de la formulación comercializada convencional.

La Tabla 1 siguiente es la composición de la formulación obtenida por el proceso descrito en el proceso previo.

| Fase        | Componente              | Para lote de 47 g (Ejemplo 1) | Para lote de 100 g (Ejemplo 2) | Para lote de 2.000 g (Ejemplo 3) |
|-------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Fase acuosa | Agua                    | 50,09                         | 102,339                        | 2046,771                         |
|             | Lignosulfonato de sodio | 1,22                          | 2,481                          | 49,612                           |

| Fase        | Componente                          | Para lote de 47 g (Ejemplo 1) | Para lote de 100 g (Ejemplo 2) | Para lote de 2.000 g (Ejemplo 3) |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Fase oleosa | Pendimetalina técnica               | 48,91                         | 100,000                        | 2000,000                         |
|             | Polifenilisocianato de polimetileno | 1,04                          | 2,047                          | 40,932                           |
| Aminas      | DETA (x2)                           | 0,53                          | 1,035                          | 20,701                           |
| Otros       | HCl (34-37 %)                       | 1,24                          | 2,530                          | 50,605                           |
|             | Acetato de sodio                    | 18,22                         | 37,209                         | 744,186                          |

Las propiedades de la formulación anterior se compararon con la memoria descriptiva de la formulación convencional, que se dispone comercialmente y se tabula a continuación en la Tabla 2.

| Parámetro   | Formulación disponible comercialmente según la divulgación del documento US 5705174 | Formulación según la presente invención |
|---|---|---|
| Principio activo (%)                              | 38,7  | 39,55                                   |
| Sin Al (%)  | 0,05  | 0,13                                    |
| Viscosidad (cP)                                   | 300   | 400-700                                 |
| Densidad (g/ml)                                   | 1,16  | 1,17                                    |
| pH  | 7,5   | 7,5                                     |
| Suspensibilidad (%)                               | 87-91   | 81-87                                   |
| Tamiz húmedo, malla 60 (250 micrómetros), residuo | ninguno (trazas)  | ninguno (trazas)                        |
| Manchado en la cinta de tejido (DE)               | 11,22   | 2,44                                    |
| Manchado en la cinta americana (DE)               | 3,19  | 1,49                                    |

5

#### Medición del manchado

Las mediciones de manchado descritas previamente se midieron con ayuda de un colorímetro Hunter LabScan XE. Cada ensayo descrito se repitió cinco veces para confirmar la naturaleza manchante o no manchante de las muestras ensayadas sobre diferentes muestras y en diferentes condiciones de ensayo. Con el fin de finalizar la mejora de las propiedades no manchantes de las formulaciones de la presente invención, los ensayos de manchado se llevaron a cabo en cinta americana y se repitieron en cinta de tejido para volver a confirmar los hallazgos.

10

En los ensayos descritos previamente, el colorímetro midió el color de manchado dejado en el sustrato mediante la asignación de tres valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  a la mancha correspondiente a la medición de luminosidad/oscuridad, medición del enrojecimiento/verdor y la medición de la amarillez/azulado, respectivamente. Las diferencias entre estas medidas de cada muestra ensayada es decir, que conforme a la presente invención, la muestra convencionalmente conocida, y de una muestra convencional, se calcularon como valores delta ( $\Delta$ ), respectivamente:

15

$\Delta a^* = a^* (\text{muestra}) - a^* (\text{convencional})$ , en el que  $+\Delta a^*$  significa que la muestra era más roja que la convencional y  $-\Delta a^*$  significa que la muestra era más verde que la convencional;

20

$\Delta b^* = b^* (\text{muestra}) - b^* (\text{convencional})$ , en el que  $+\Delta b^*$  significa que la muestra ensayada era más amarilla que la convencional y  $-\Delta b^*$  significa que la muestra era más azul que la convencional;

25

$\Delta L^* = L^* (\text{muestra}) - L^* (\text{convencional})$ , en el que  $+\Delta L^*$  significa que la muestra era más clara que la convencional y  $-\Delta L^*$  significa que la muestra era más oscura que la convencional.

El color total o valor de manchado,  $\Delta E$ , se calculó a partir de entonces utilizando la siguiente fórmula:

30

$$\Delta E = \text{SQRT} [ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 ]$$

Un mayor valor de  $\Delta E$  se correspondió con un mayor grado de manchado. Las muestras de manchas se prepararon en la cinta de tejido (cinta eléctrica de tejido de vidrio Scotch) o cinta americana (Tesa, cinta americana blanca BDF Beiersdorf). Estas cintas se seleccionaron con el fin de investigar posibles diferencias en el posible manchado de las formulaciones sobre diferentes superficies. Los sustratos consistieron en 2 pulgadas por 2 pulgadas (5 cm por 5 cm) cuadradas cortados a partir de papel transparente con un trozo de cinta en el centro. Se aplicó suficiente formulación a las cintas para crear un círculo de  $\frac{3}{4}$  pulgadas de diámetro (2 cm). Las formulaciones se dejaron en la cinta

35

durante 15 minutos y después se enjuagaron por completo con un atomizador de agua. El ensayo de color/mancha se realizó a continuación dentro de los 30 minutos a partir del momento en el que se enjuagaron las muestras. Las muestras en blanco de las cintas sin formulación se ensayaron primero en el equipo para averiguar los valores de color inherentes en las propias cintas. Las muestras manchadas se prepararon por duplicado y cada muestra se midió dos veces, una con orientación horizontal y la otra con orientación vertical en el colorímetro para anular los efectos del grano direccional de la cinta. Esto produjo cuatro puntos de datos para cada muestra de manchado. Por lo tanto, la medición total del manchado de la muestra según la invención y de las muestras convencionales se calculó para la cinta de tejido y la cinta americana utilizando la fórmula previa. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la pendimetalina que posee una propiedad de manchado intensa, tenderá a adsorberse considerablemente en las superficies orgánicas, tales como poliéster, tejido, papel, etc. Por tanto, se creía que una comparación de las superficies comunes, tales como esparadrapo, cinta de tejido, cinta americana proporcionaría una imagen próxima de manchado real que un agricultor encontraría como rutina diaria.

Por consiguiente, se halló sorprendentemente que la formulación según la presente invención proporcionó una formulación sustancialmente no manchante, que se redujo por una fracción de aproximadamente 5 o al menos por una fracción de aproximadamente 2 comparativa a la formulación conocida hasta ahora. Específicamente, se descubrió de manera sorprendente que la formulación según la presente invención mostró un manchado DE de tan solo 2,44 y 1,49 en la cinta de tejido y en la cinta americana, respectivamente, mientras que la formulación comercial más cercana mostró una medición del manchado de 11,22 y 2,19, respectivamente. Sin desear quedar limitado a la teoría, se cree que la presencia de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico evita la rotura de la pared de la cápsula polimérica y reduce la propiedad de manchado de las formulaciones convencionales de pendimetalina microencapsulada.

Los ensayos de manchado adicionales se llevaron a cabo en varios sustratos comparando la propiedad de manchado de las formulaciones según la presente invención que comprenden otras sales orgánicas de metales alcalinos y alcalinotérreos con respecto a las formulaciones que comprenden una sal inorgánica. Una vez más, mayor  $\Delta E$  representó mayor manchado.

La Tabla 3 demuestra las mediciones del valor de manchado acumulado total para la cinta de tejido y el esparadrapo de una formulación según la presente invención que comprende succinato disódico frente a una formulación disponible comercialmente que comprende una sal inorgánica, que se compara además con una formulación sustancialmente libre de sal. Sorprendentemente, se halló que la formulación que comprende succinato disódico (8,600) presentaba solo la mitad de manchado que la formulación disponible comercialmente (16,348).

| $\Delta E$            | Cinta de tejido | Esparadrapo | Suma   |
|-----------------------|-----------------|-------------|--------|
| Formulación comercial | 7,453           | 8,895       | 16,348 |
| Ausencia de sal       | 7,735           | 18,220      | 25,955 |
| Succinato disódico    | 4,220           | 4,380       | 8,600  |
| $\Delta E_{DE} = 0,5$ |                 |             |        |

La Figura 1 representa una representación gráfica de los datos expuestos en la Tabla 3.

La Tabla 4 demuestra las mediciones del valor de manchado total de la cinta de tejido de una formulación según la presente invención que comprende acetato de sodio frente a una formulación disponible comercialmente que comprende una sal inorgánica, que se compara además con una formulación sustancialmente libre de sal. Sorprendentemente, se halló que la formulación que comprende acetato de sodio (2,780) solo presentaba un tercio de manchado que la formulación disponible comercialmente (7,453).

| $\Delta E$            | Cinta de tejido |
|-----------------------|-----------------|
| Acetato de sodio      | 2,780           |
| Formulación comercial | 7,453           |
| Ausencia de sal       | 7,735           |
| $\Delta E_{DE} = 0,5$ |                 |

La Figura 2 representa una representación gráfica de los datos expuestos en la Tabla 4.

La Tabla 5 demuestra las mediciones del valor de manchado del esparadrapo de una formulación según la presente invención que comprende succinato disódico frente a una formulación disponible comercialmente que comprende una sal inorgánica, que se compara además con una formulación sustancialmente libre de sal. Sorprendentemente, se halló que la formulación que comprende succinato sódico (4,380) solo presentaba la mitad de manchado que la formulación disponible comercialmente (8,895).

| $\Delta E$            | Esparadrapo |
|-----------------------|-------------|
| Succinato disódico    | 4,380       |
| Formulación comercial | 8,895       |
| Ausencia de sal       | 18,220      |
| $\Delta E_{DE} = 0,5$ |             |

La Figura 3 representa una representación gráfica de los datos expuestos en la Tabla 5.

La Figura 4 representa una comparación de tres formulaciones de acetato de sodio distintas que presentan la misma formulación con respecto al manchado medido de la formulación comercial medida en cinta americana. Los tres lotes que comprenden acetato de sodio mostraron valores  $\Delta E$  de 1,14, 1,60 y 1,84 que presentaban solo la mitad de  $\Delta E$  exhibido en la formulación comercial, 3,19.

La Figura 5 representa una comparación de dos formulaciones de acetato de sodio distintas que presentan la misma formulación con respecto al manchado medido de la formulación comercial medida en un esparadrapo. Los dos lotes que comprenden acetato de sodio mostraron valores  $\Delta E$  de 4,06 y 5,41 que presentaban solo la mitad de  $\Delta E$  exhibido en la formulación comercial, 9,01.

La Figura 6 representa una comparación de la formulación de acetato de sodio con respecto al manchado medido de la formulación comercial medida en una cinta de papel. El lote que comprende acetato de sodio mostró valores  $\Delta E$  de 2,57 que presentaban solo la mitad de  $\Delta E$  exhibido en la formulación comercial, 4,84.

La Figura 7 representa una comparación de cuatro formulaciones de acetato de sodio distintas que presentan la misma formulación con respecto al manchado medido de la formulación comercial medida en una cinta de tejido. Los lotes que comprenden acetato de sodio mostraron valores  $\Delta E$  de 2,21, 2,67, 2,93 y 6,05 que presentaban solo aproximadamente un tercio a aproximadamente la mitad de  $\Delta E$  exhibido en la formulación comercial, 11,22.

#### Resistencia a la corrosión

Se prepararon las formulaciones de suspensión en cápsulas de pendimetalina que comprenden aproximadamente 15 % de una sal orgánica de un metal alcalino o alcalinotérreo, que se compararon con la formulación comercial que contiene cloruro de sodio al 15 %. Una tira de acero inoxidable (dimensiones: 6 pulgadas por 1,5 pulgadas) se colocó en las soluciones que comprenden 15 % de cloruro de sodio y se comparó con las formulaciones que contienen 15 % de acetato de sodio, oxalato de sodio, succinato de sodio, citrato de sodio y sulfito de sodio, respectivamente. Se observaron las tiras tras un almacenamiento de 24 días a temperatura ambiente.

De manera sorprendente se apreció que la corrosión se observó solo en la solución de cloruro sódico mientras que las placas de solución de sal restantes se encontraron libres de corrosión. La presente invención resuelve fácilmente en consecuencia el problema de la corrosión del recipiente que se apreció actualmente en las formulaciones comercializadas.

#### Eficacia

La formulación según el ejemplo 3 previo se ensayó contra las malas hierbas y determinadas malas hierbas de hoja ancha anuales. Se realizaron ensayos para investigar la fitotoxicidad de las formulaciones del ejemplo 3 de la presente invención con respecto a la formulación disponible comercialmente. La dosis de aplicación de la formulación ensayada era 1-4 cuartos/acre antes de la emergencia de las malas hierbas diluyéndola con 10 galones de agua. Las formulaciones se aplicaron empleando boquillas que producen gotas.

Inicialmente, se ensayaron los parámetros cualitativos de evaluación visual de fitotoxicidad. Se utilizó una escala de calificación numérica de daños a las plantas para la determinación de la fitotoxicidad en una escala de 0 a 10, en la que 0 representa ausencia de fitotoxicidad y 10 representa "eliminación" completa. La descripción de las puntuaciones individuales de la planta se expone de la siguiente manera:

| Clasificación | Descripción del daño a las plantas:                                       |
|---------------|---|
| 0             | Ausencia de daños   |
| 1             | Daño no visible aunque impacto no deseado temporal                        |
| 2             | Ligero daño a la hoja/tejido que incluye rizadura de las hojas y necrosis |
| 3             | Clorosis marginal en algunas hojas, daño de hasta el 10 % de la planta    |
| 4             | Planta dañada al 20 %   |
| 5             | Daño en parte de la planta significativo (30-40 %)                        |
| 6             | Daño en la planta al 40-60 %  |
| 7             | Clorosis o necrosis en la casi toda la planta (60-70 %)                   |
| 8             | Hojas caídas, acronecrosis en la rama                                     |
| 9             | Tejido dañado gravemente (80-90 %)  |
| 10            | Eliminación completa  |

Estos parámetros visuales para la evaluación de la fitotoxicidad eran encamado, epinastia e hiponastia, retraso del crecimiento, necrosis, clorosis o amarillamiento en el cultivo, mancha foliar o quemadura, moteado, descomposición, deformación de la forma de la hoja y aspecto y mortalidad del gajo o rizadura del foliolo. Se descubrió sorprendentemente que las formulaciones ensayadas según la presente invención se calificaron en la formulación comercial con todos estos parámetros ensayados. Aparte de los parámetros cualitativos, las formulaciones se ensayaron también para los parámetros cuantitativos como la altura media de la planta, número promedio de foliolos en la planta, peso fresco y seco promedio de la planta y relación media de longitud/anchura de las plantas. De manera sorprendente se halló que las formulaciones ensayadas según la presente invención se calificaron en la formulación comercial con todos estos parámetros ensayados.

Las muestras comparativas se diluyeron en diferentes dosis, concretamente, 1X, 2X y 4X junto con el control en soja en la etapa de tres hojas. Todas las dosis se pulverizaron homogéneamente en parcelas. Los experimentos se repitieron tres veces para garantizar la precisión estadística. Se halló que la formulación según la presente invención era sustancialmente no fitotóxica en comparación con la formulación disponible comercialmente.

5 Se realizó una evaluación de la fitotoxicidad de la formulación sin sal, la formulación del Ejemplo 3 previo con respecto a la formulación comercial que incluye una sal inorgánica a los 7 días después de la pulverización. Los parámetros cualitativos así como cuantitativos se observaron de forma crítica en su debido tiempo. Se descubrió que las muestras sin sal y según el ejemplo 3 mostraron un efecto no fitotóxico similar en la planta de soja. Estas  
10 muestras no eran fitotóxicas en las dosis recomendadas y dobles recomendadas, mientras que en cuatro veces la dosis recomendada (4X), la formulación del Ejemplo 3 mostró solo una ligera fitotoxicidad en la planta (rizadura del borde de la hoja junto con posición de crecimiento). En cambio, la formulación disponible comercialmente dio lugar a un grado notablemente mayor de fitotoxicidad que en las muestras restantes. Además, las parcelas fumigadas con la formulación comercial exhibieron menor número de plantas en comparación con las otras parcelas correspondientes.  
15 Es más, el crecimiento de las plantas se retrasó y se observaron diversos síntomas fitotóxicos como clorosis leve, necrosis, mancha foliar/quemadura y rizadura de las hojas de manera dependiente de la dosis en las parcelas fumigadas con la formulación comercial.

20 Las observaciones se repitieron en el 15.º día tras la aplicación de los pulverizadores. Se observó que en las parcelas fumigadas con la formulación del ejemplo 3 y con la formulación sin sal, las plantas que mostraron menor fitotoxicidad en el 7.º día se recuperaron totalmente del choque inicial. Por el contrario, se observó un mayor grado de necrosis, clorosis (amarillamiento del cultivo) y/o manchado o quemadura en el parcela fumigada con la formulación comercial, incluso después de 15 días de aplicación. Los resultados de los ensayos de fitotoxicidad se tabulan a continuación:

25

Ensayo en el día 7:

| Parámetros   | Sin sal 1X | Sin sal 2X | Sin sal 4X | Ejemplo 3 1X | Ejemplo 3 2X | Ejemplo 3 4X | Comercial 1X | Comercial 2X | Comercial 4X |
|--|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Necrosis   | 2          | 1,5        | 2,5        | 1            | 1            | 2            | 3            | 3,5          | 3,5          |
| Clorosis   | 1,5        | 2,5        | 3          | 1,5          | 2,5          | 3,5          | 3            | 3,5          | 5            |
| Manchado o quemadura                                 | 2,5        | 3,5        | 3,5        | 2,5          | 3,5          | 3            | 4,5          | 5,5          | 7            |
| Altura de la planta (media en cm.) Control = 10,3 cm | 8,78       | 8,45       | 8,30       | 10,38        | 9,60         | 9,20         | 7,20         | 7,0          | 6,95         |

Ensayo en el día 15:

| Parámetros   | Sin sal 1X | Sin sal 2X | Sin sal 4X | Ejemplo 3 1X | Ejemplo 3 2X | Ejemplo 3 4X | Comercial 1X | Comercial 2X | Comercial 4X |
|--|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Necrosis   | 2          | 2,5        | 2          | 1,5          | 1,5          | 2            | 3            | 3            | 4            |
| Clorosis   | 3          | 3,5        | 3          | 2            | 4            | 3            | 4,5          | 5,5          | 6            |
| Manchado o quemadura                                 | 3,5        | 5          | 4          | 4            | 4,5          | 4,5          | 4,5          | 5            | 6,5          |
| Altura de la planta (media en cm.) Control = 17,0 cm | 15,0       | 13,05      | 12,20      | 14,95        | 13,75        | 11,8         | 11,55        | 9,95         | 9,55         |

30 Por consiguiente, se descubrió que las formulaciones según una realización de la presente invención así como una formulación sin sal eran sustancialmente menos fitotóxicas, mostraron sustancialmente menos retraso en el crecimiento de la planta en comparación con una formulación disponible comercialmente.

Número promedio del crecimiento de la planta/ por parcela

| Parámetros   | Sin sal 1X | Sin sal 2X | Sin sal 4X | Ejemplo 3 1X | Ejemplo 3 2X | Ejemplo 3 4X | Comercial 1X | Comercial 2X | Comercial 4X |
|--|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Número promedio del crecimiento de la planta (control = 145) | 132        | 128,5      | 111        | 142,5        | 144          | 124,5        | 110          | 115          | 105          |

5 Se halló que la densidad máxima de crecimiento de las plantas se observó en la parcela fumigada con la formulación del ejemplo 3, que era casi comparable a la parcela de control o a la parcela fumigada con la formulación sin sal. Sorprendentemente, las parcelas fumigadas con la muestra comercial mostraron la menor densidad de crecimiento de las plantas. Era sorprendente que la presencia de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico pudiese dar lugar a un aumento sustancial en la densidad del crecimiento de las plantas.

10 En consecuencia, ha de reconocerse que pueden realizarse cambios en los aspectos y realizaciones descritos previamente de la invención sin apartarse de los principios enseñados en el presente documento. Las ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras considerar los principios en forma particular como se ha discutido e ilustrado. Por consiguiente, se entenderá que la invención no se limita a las realizaciones particulares descritas o ilustradas, sino que tiene por objeto incluir todas las alteraciones o modificaciones que están dentro del alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Una formulación de suspensión en cápsulas de pendimetalina que comprende una cantidad herbicida eficaz de pendimetalina microencapsulada, las microcápsulas que comprenden dicha cantidad herbicida eficaz de pendimetalina se encapsulan en una pared polimérica, dicha pared polimérica se forma *in situ* por una reacción de polimerización interfacial que se produce entre una primera fase dispersa en una segunda fase, estando caracterizada al menos una de dichas primera y segunda fases por que comprende una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico y en la que pendimetalina está presente en una cantidad de 5 % a 60 % en peso de la formulación.
2. La formulación según la reivindicación 1, en la que dicha primera fase es una fase orgánica y dicha segunda fase es una fase acuosa.
3. La formulación según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en la que dicha pared polimérica se selecciona entre poliurea, poliuretano, poliamida, policarbonato, polisulfonamida y combinaciones reticuladas o no reticuladas de los mismos, en la que dicha pared polimérica se forma por una polimerización interfacial provocada por el contacto de un primer componente que forma una pared con un segundo componente que forma una pared, dichos primer y segundo componentes que forman una pared, iguales o diferentes, se incluyen en al menos una de dichas primera y segunda fases.
4. La formulación según la reivindicación 3, en la que dicho primer componente que forma una pared se selecciona entre un poliisocianato seleccionado entre diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, difenilmetileno-4,4'-diisocianato, isocianato de polimetileno polifenileno, 2,4,4'-difetil éter trisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difetil diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difetil diisocianato, 1,5-naftileno diisocianato y 4,4'-(trifenilmetano trisocianato, poliácido cloruro, policloroformato y polisulfonil cloruro presente en una cantidad de 0,1 % a 20 % en peso de la fase orgánica, y el segundo componente que forma una pared se selecciona entre una poliamina seleccionada entre etilendiamina, propileno-1,3-diamina, tetrametilendiamina, pentametildiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, 4,9-dioxadodecano-1, 12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano o sal de adición de ácido de los mismos presente en una cantidad de 0,3 % a 7,5 % en peso.
5. La formulación según la reivindicación 3, en la que dicha pared polimérica es una poliurea y se forma por una reacción de autocondensación de un componente de poliisocianato que forma una pared y una pared de envoltura polimérica constituye de 1 % en peso a 20 % en peso de la formulación.
6. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico es acetato de sodio o succinato disódico.
7. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende 0,2 % a 5 % en peso de un tensioactivo seleccionado entre sales de ácido lignosulfónico etoxilado, sales de ácido lignosulfónico, ligninas oxidadas, sales de lignina, sales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, alcohol polivinílico, sales de ésteres parciales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, sales parciales de ácido poliacrílico y sales parciales de terpolímeros de ácido poliacrílico.
8. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico o mezclas de los mismos está presente en una cantidad de 2 % a 55 % en peso de la formulación.
9. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dichas microcápsulas presentan un tamaño de partículas de 2 micrómetros a 50 micrómetros.
10. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un excipiente seleccionado entre un antiespumante en una cantidad de 0,01 % a 5 % en peso de la formulación, un modificador de la reología en una cantidad de 0,01 % a 3 % en peso de la formulación, un ácido mineral en una cantidad de 0,1 % a 10 % en peso de la formulación y un biocida en una cantidad de 0,01 % a 3 % en peso de la formulación.
11. Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas, comprendiendo dicho proceso:
- a. formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo y una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico;

- b. formar una fase orgánica por fusión de una cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina y añadir una cantidad predeterminada de un componente de poliisocianato que forma una pared;
- c. dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión que constituye una interfaz entre las gotas distintas de la fase orgánica y la fase acuosa; y
- 5 d. mantener dicha emulsión durante una duración suficiente para permitir la compleción sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que dichas gotas de líquido en la fase orgánica se transforman en cápsulas que comprenden envolturas de poliurea que encierran el principio activo pendimetalina.
12. El proceso según la reivindicación 11, en el que dicha emulsión de dicha fase orgánica en dicha solución acuosa se calienta a una temperatura de 20 °C a 100 °C.
- 10
13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que la pared de envoltura polimérica se forma por dispersión de las gotas de la fase orgánica en la fase acuosa continua para formar una emulsión seguida de calentamiento de la emulsión resultante; o calentamiento de la fase acuosa continua y dispersión de las gotas de la fase orgánica en la fase acuosa continua calentada para formar la emulsión efectuando de este modo la reacción de autocondensación deseada en la interfaz entre las gotas orgánicas y la fase acuosa.
- 15
14. Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsulas, comprendiendo dicho proceso:
- 20 a. formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo y una cantidad predefinida de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico;
- 25 b. formar una fase orgánica por fusión de una cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina y añadir una cantidad predeterminada de un primer componente de pared en dicha fase orgánica;
- c. dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y
- d. añadir un segundo componente que forma una pared a dicha emulsión de manera tal que dicho segundo componente que forma una pared reacciona con dicho primer componente que forma una pared comprendido en dicha emulsión para encapsular en una pared polimérica al menos dicha cantidad herbicida eficaz del principio activo pendimetalina.
- 30
15. Un método para controlar especies de plantas indeseables en un lugar, comprendiendo dicho método la aplicación en el lugar deseado de una cantidad herbicida eficaz de una formulación de pendimetalina microencapsulada reivindicada en las reivindicaciones 1-10 o una formulación de suspensión en cápsulas obtenible por el proceso reivindicado en las reivindicaciones 11-14.
- 35

Valores de manchado total

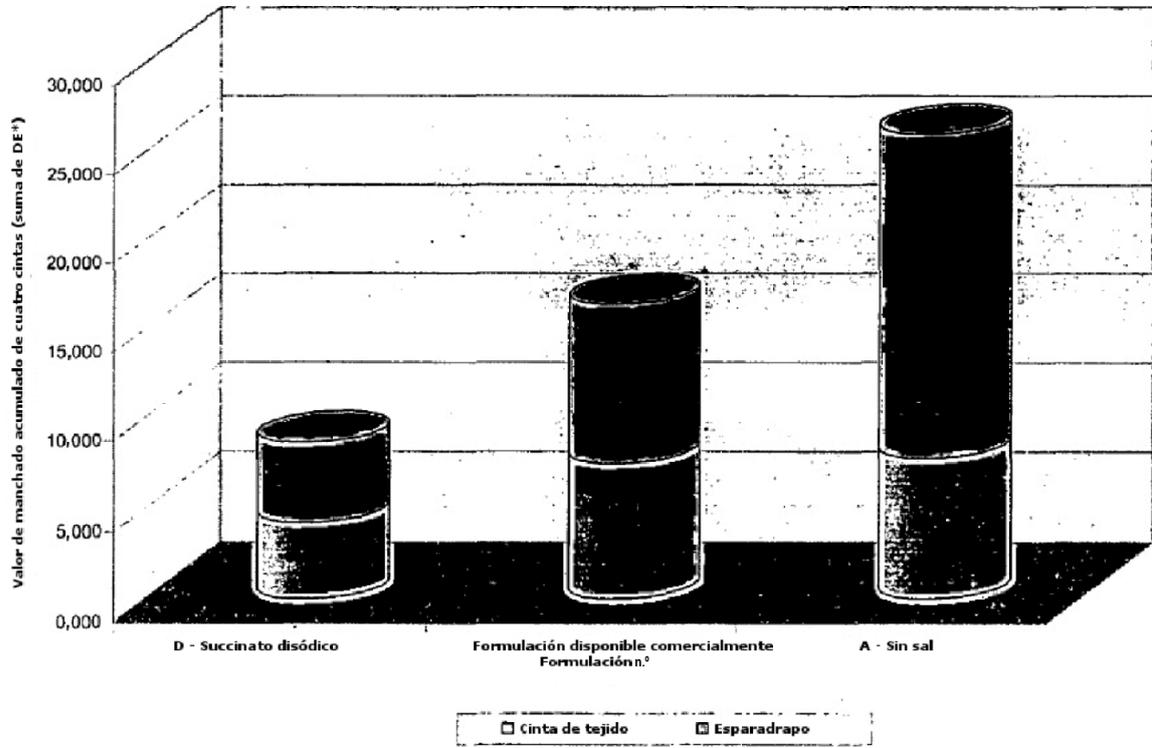
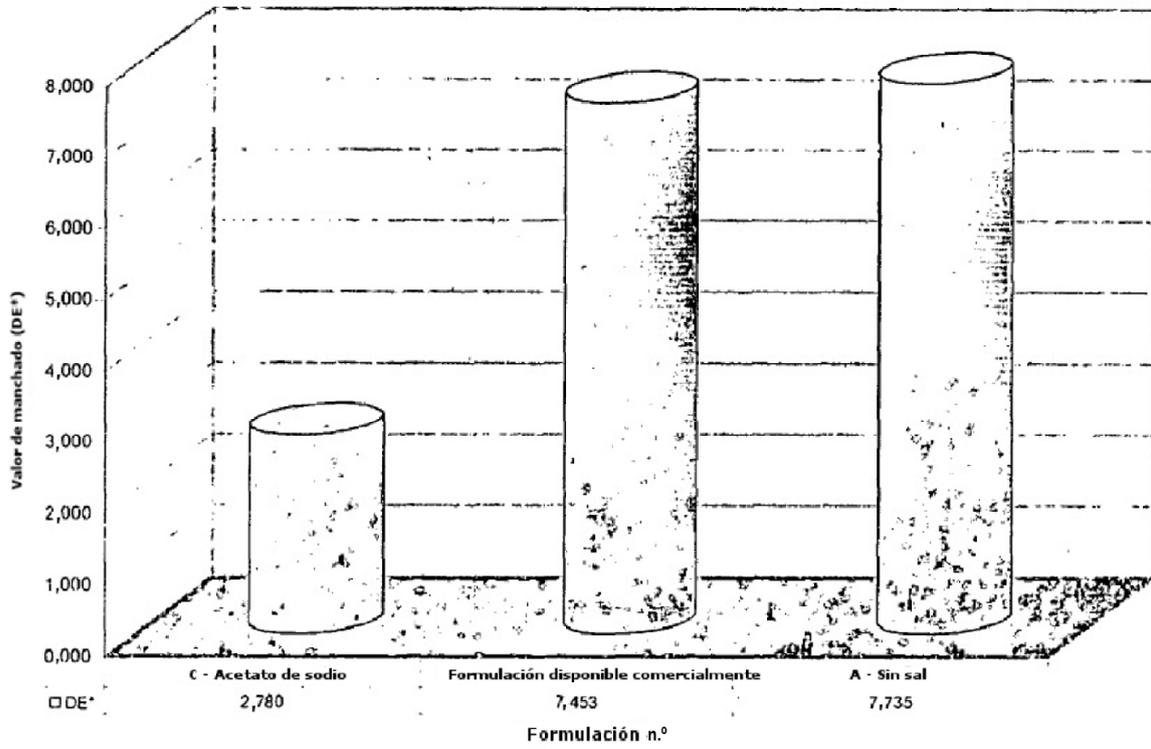


Fig 1

**Manchado en la cinta de tejido**



**Fig 2**

Manchado en el esparadrapo

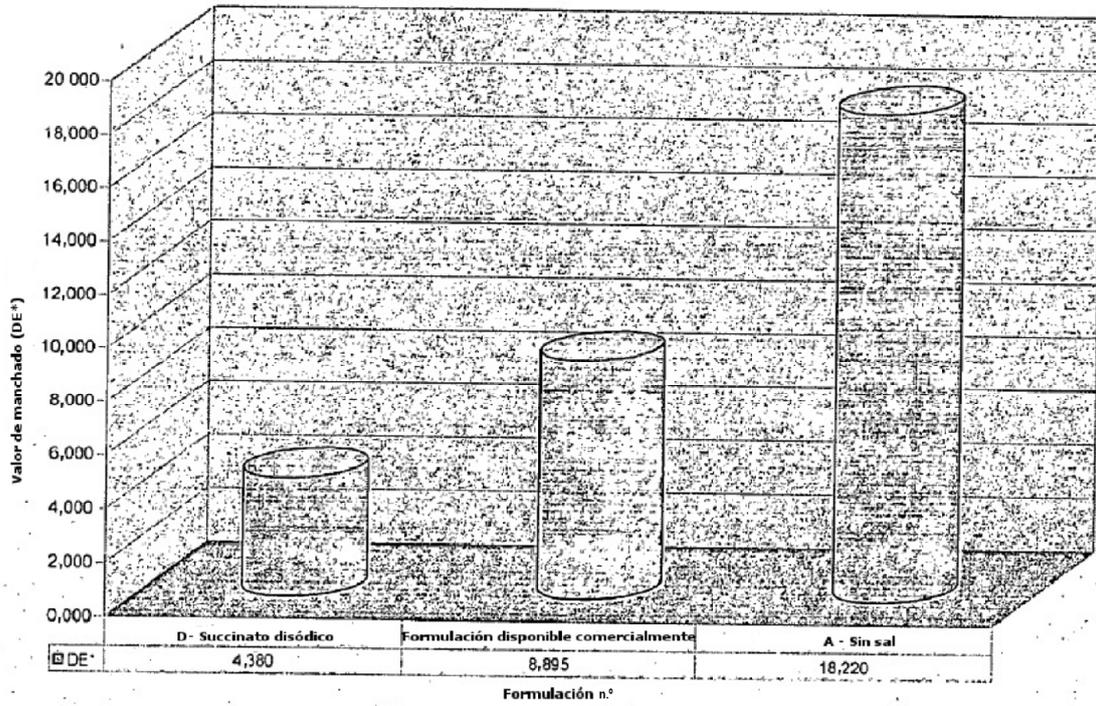
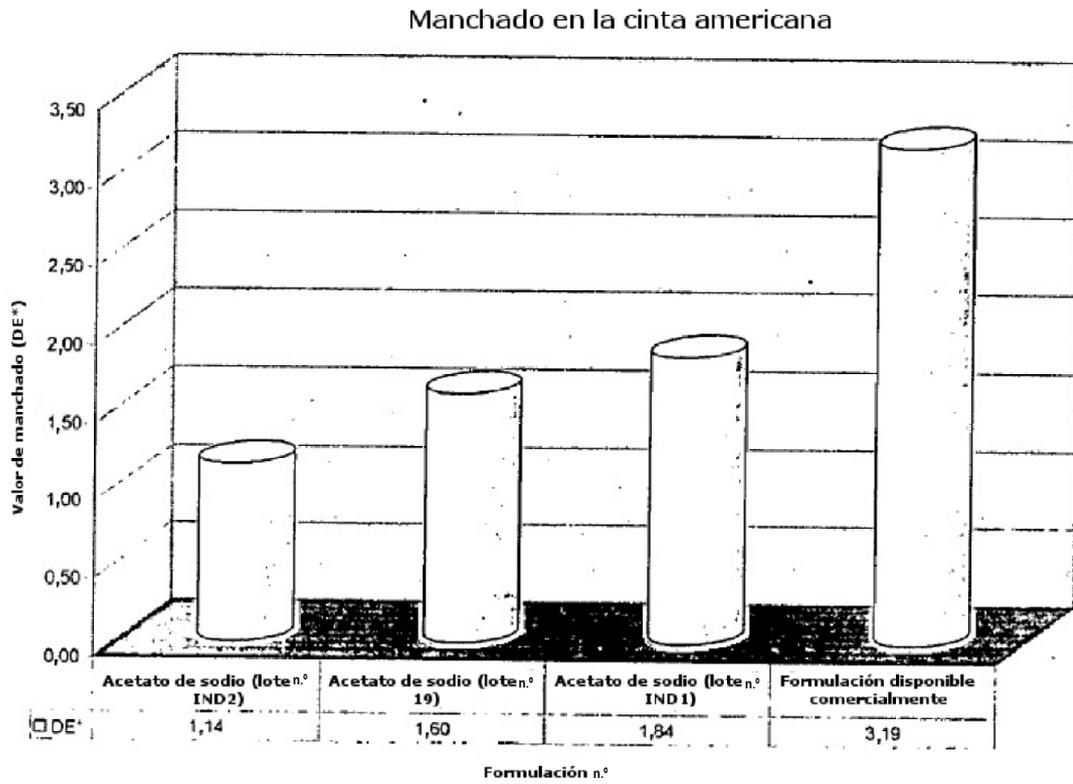


Fig 3



**Fig 4**

Manchado en el esparadrapo

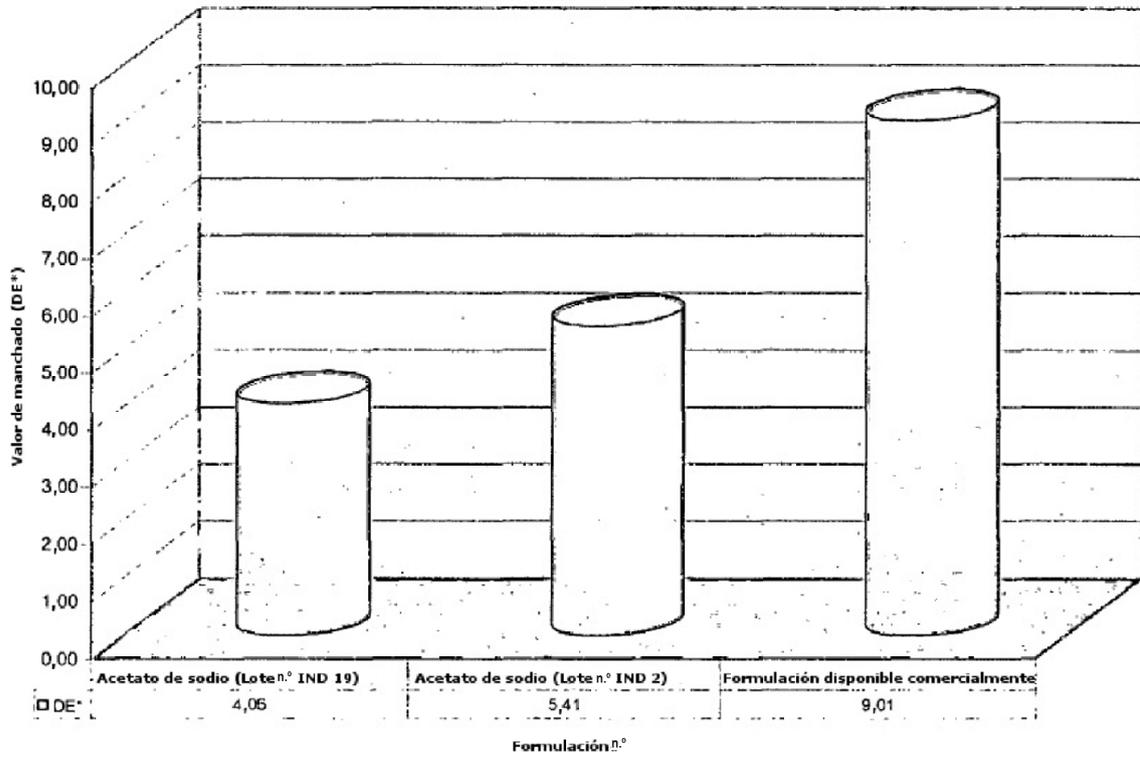


Fig 5

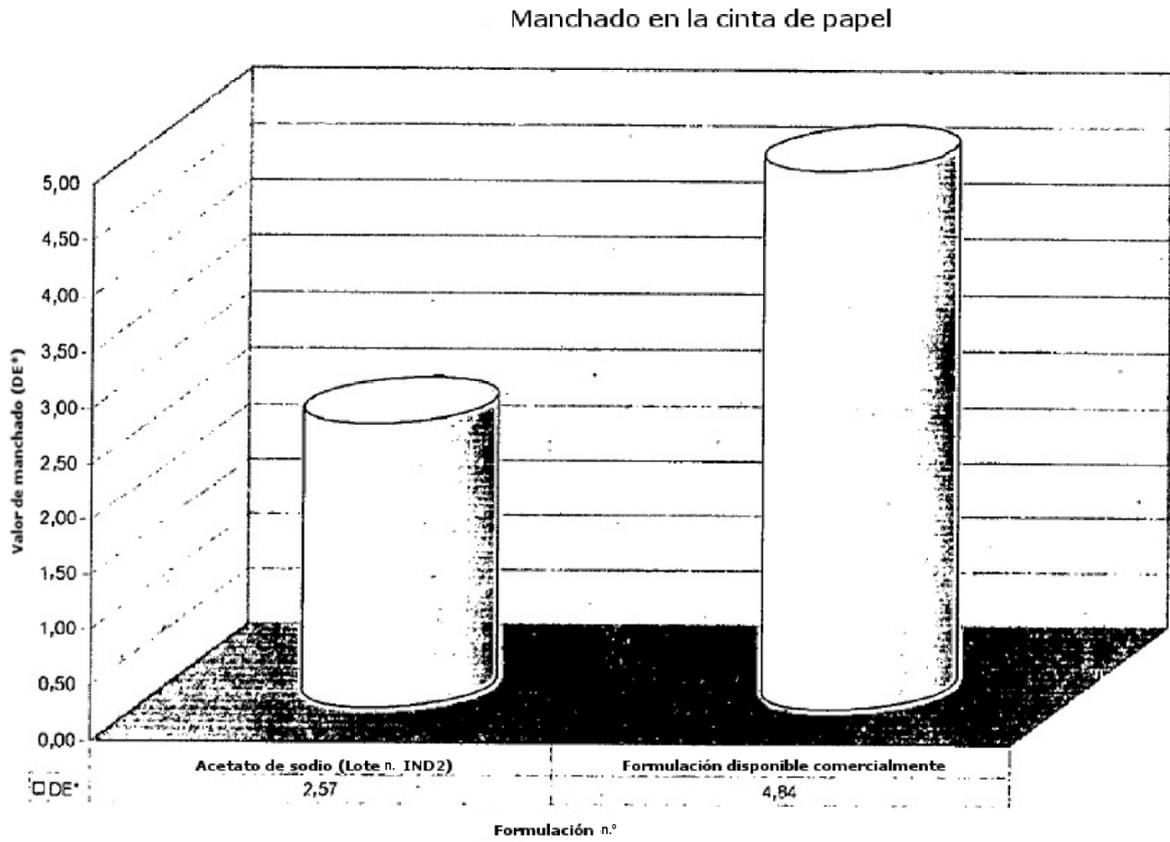


Fig 6

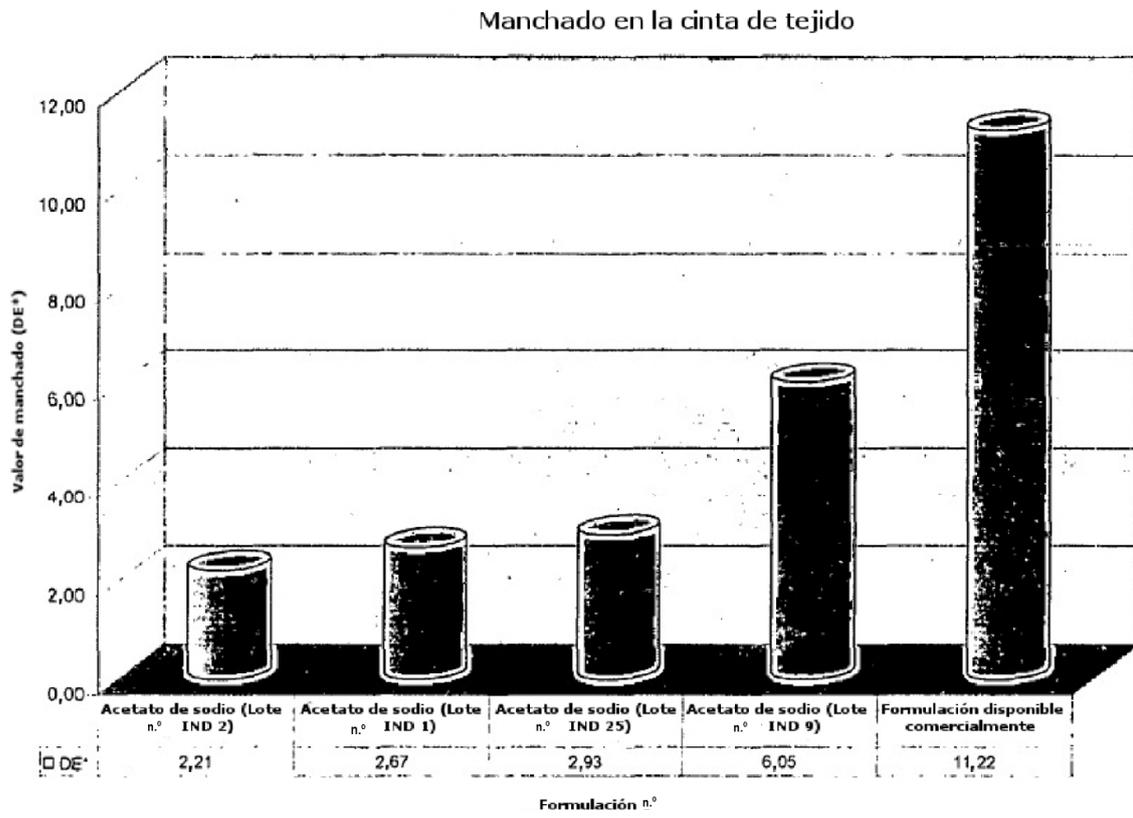


Fig 7