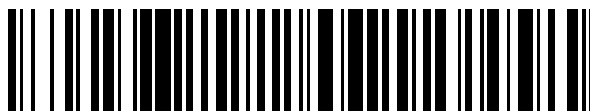


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 806**

51 Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011** **E 14199605 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2865271**

54 Título: **Formulación mejorada**

30 Prioridad:

29.03.2010 IN 902MU2010

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

26.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 701 806 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

Formulación mejorada

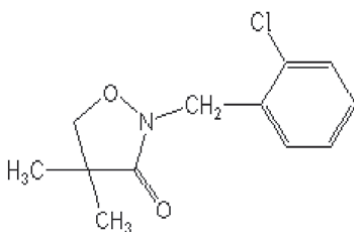
5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una formulación agroquímica que comprende clomazona encapsulada. Más particularmente, la presente invención se refiere a una formulación agroquímica no volátil que comprende clomazona encapsulada.

10 Antecedentes de la invención

Clomazona es el nombre común del herbicida 2-(2-clorofenil) metil-4,4-dimetil-3-isoxazolinona. Es un líquido de incoloro a marrón claro y viscoso por encima de la temperatura ambiente, que forma un sólido cristalino blanco cuando se enfría. No es inflamable en la naturaleza.

La clomazona tiene la siguiente estructura química:



La clomazona es un herbicida altamente efectivo, pero desafortunadamente también es altamente volátil. La cantidad de clomazona aplicada al suelo en un área objetivo puede moverse a áreas adyacentes y causar decoloración. Esta decoloración normalmente es en forma de blanqueamiento o algún grado de blanqueo, de una variedad de cultivos, árboles o plantas decorativas. Este blanqueo, que también es indicativo del modo de acción del herbicida, puede ser temporal cuando las plantas están expuestas a concentraciones suficientemente bajas. Sin embargo, la decoloración de los cultivos, árboles o plantas decorativas es indeseable incluso cuando no resulta en la destrucción de la planta.

La clomazona es un herbicida de amplio espectro utilizado para controlar las gramíneas anuales y las malezas de hoja ancha en los campos de algodón, guisantes, calabazas, hortalizas, batatas, tabaco, calabazas de invierno y trigo de barbecho. Se puede aplicar incorporada a preplanta temprana, preemergente o preplanta dependiendo del cultivo, el área geográfica y el momento. Debido a que la clomazona es un inhibidor de los pigmentos de las plantas, los usuarios deben actuar con precaución para evitar las corrientes o los vapores que pueden causar daños en la decoloración del follaje no es el objetivo.

La clomazona es relativamente estable a la degradación por la luz UV. Es altamente volátil y puede ir a la deriva durante o después de la aplicación, causando daños a plantas sensibles que no son el objetivo, como árboles y arbustos ornamentales, rosas, granos pequeños, alfalfa, girasoles y cultivos de vegetales. La clomazona es ligeramente soluble en agua, pero tiene una tendencia moderada a adsorberse a las partículas del suelo. Por lo tanto, tiene un potencial bajo a moderado para contaminar las aguas subterráneas.

Hasta ahora, ha estado disponible una formulación concentrada emulsionable no encapsulada de clomazona. Sin embargo, tras la aplicación de la formulación concentrada emulsionable convencional, las plantas sensibles que rodean los objetivos de aplicación previstos muestran diversos grados de blanqueamiento debido a la alta volatilidad de la clomazona. Por lo tanto, era deseable una formulación encapsulada de clomazona que se creía que era capaz de reducir la volatilidad de la clomazona y mejorar el suministro de componentes activos a las plantas seleccionadas.

Los intentos de preparar formulaciones de clomazona encapsulada mediante la encapsulación de clomazona en poliurea y poliamida en cubiertas poliméricas con frecuencia dieron como resultado formulaciones que no solo daban poca o ninguna reducción de la volatilidad, sino que tenían características físicas deficientes, como una aglomeración indeseable de las cápsulas o una separación de fases o la rotura de la pared de la cápsula en la aplicación de pulverización que resulta en el fracaso para lograr la reducción de la volatilidad. Por lo tanto, era deseable proporcionar una formulación herbicida que tuviera una plasticidad mejorada de la pared de la cubierta polimérica para alcanzar una tasa de liberación aceptable del ingrediente activo clomazona. Se cree que una mejora en la plasticidad de la pared de la cubierta polimérica reduciría sustancialmente la permeación de la pared de la cubierta al ingrediente activo y posiblemente limitaría la rotura de la pared de la cápsula en la aplicación de pulverización, lo que en consecuencia lograría una reducción sustancial en la volatilidad formulación.

Otro desafío durante la encapsulación de clomazona había sido su solubilidad en agua relativamente más alta. Los métodos de encapsulación conocidos implican una reacción entre una fase acuosa y una fase orgánica. Se encontró que la solubilidad baja/leve de la clomazona en agua daba como resultado gotitas mal definidas y también aumentaba la cantidad del ingrediente activo libre en la fase acuosa. Un aumento en la cantidad de clomazona en la fase acuosa podría contribuir a un aumento de la administración inicial de clomazona con "efecto de estallido", agravando así el riesgo de fitotoxicidad de las plantas y lesiones fuera del objetivo debido a la volatilidad de la clomazona libre.

La Patente US 5.583.090 se dirige a una formulación herbicida pulverizable que comprende un líquido acuoso que tiene suspendida en su interior una multitud de microcápsulas sólidas que tienen una pared de cápsula de un polímero poroso que encapsula clomazona disuelta en un disolvente orgánico inerte de alto punto de ebullición.

La Patente US 5.597.780 enseña un proceso para preparar formulaciones herbicidas de clomazona por microencapsulación de clomazona por reacción de polimerización interfacial entre una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica comprende esencialmente un disolvente de hidrocarburo.

Estas patentes revelan que cuando las formulaciones que allí se enseñan se pulverizan sobre una parcela que contiene vegetación, se suprime la transferencia de vapor del herbicida a una parcela cercana que contiene vegetación de manera efectiva sin un sacrificio sustancial de la eficacia herbicida del herbicida en la parcela en la que se aplica el pulverizador. Sin embargo, sigue siendo un problema el reducir la permeabilidad de la pared de la cubierta polimérica al ingrediente activo, limitando en consecuencia la ruptura de la pared de la cápsula en la aplicación de pulverización y reduciendo sustancialmente la volatilidad de la formulación microencapsulada de clomazona. Además, este problema continúa siendo independiente de la naturaleza química de la pared de la cubierta polimérica, como una poliamida, poliurea, poliuretano, policarbonato, resina de melamina, resina de melamina urea, gelatina/goma arábica o sus combinaciones reticuladas o no reticuladas. Los documentos WO00/10392 y WO00/54590 utilizan lignosulfonatos/copolímeros de acrilglicol, grasa animal resp./resina polimérica para este propósito.

Existe una necesidad adicional en la técnica de una formulación microencapsulada de clomazona que sea estable al almacenamiento y se pueda diluir en el momento de la aplicación según los requisitos. Estas y otras necesidades de la técnica se satisfacen mediante una formulación microencapsulada de clomazona descrita a continuación.

Objetos de la invención

La presente invención descrita a continuación consigue al menos uno o más de los siguientes objetos de la invención.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición estable al almacenamiento que comprenda clomazona encapsulada.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una formulación de clomazona microencapsulada que tenga una volatilidad reducida, reduciendo así sustancialmente las incidencias involuntarias de lesiones fuera del sitio.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una formulación herbicida que comprenda una cantidad herbicida eficaz de clomazona microencapsulada que muestre una bioeficacia significativa para el control de malezas no deseadas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una formulación herbicida que comprenda clomazona microencapsulada, en el que dichas microcápsulas que contienen clomazona poseen una alta plasticidad de la pared de la cubierta y, por lo tanto, sean resistentes a la rotura de la pared de la cubierta.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una formulación herbicida que comprende clomazona microencapsulada que mantiene su bioeficacia durante toda su vida útil.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para reducir sustancialmente la transferencia de vapor fuera del objetivo de la formulación de clomazona microencapsulada.

Estos y otros objetos de la presente invención se realizan a través de la práctica de la invención descrita a continuación.

Sumario de la invención

Por lo tanto, en este aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsulas estable al almacenamiento que comprende una cantidad herbicida eficaz de clomazona encapsulada dentro de una pared de cubierta polimérica de microcápsulas, dichas microcápsulas caracterizadas por comprender una cantidad eficaz estabilizadora de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos.

Una formulación de clomazona en suspensión en cápsula que comprende una cantidad herbicida eficaz de clomazona microencapsulada, dichas microcápsulas que comprenden dicha cantidad herbicida eficaz de clomazona encapsulada dentro de una pared polimérica, dicha pared polimérica que se forma por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una fase orgánica dispersada en una fase acuosa, estando caracterizada dicha fase orgánica por comprender una cantidad eficaz estabilizante de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos.

Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, dicho proceso que comprende:

- (a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo;
- (b) formar una fase orgánica añadiendo una cantidad herbicida eficaz de clomazona a una cantidad efectiva estabilizadora de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos y añadiendo un primer componente formador de pared a dicha fase orgánica;
- (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y
- (d) añadir un segundo componente formador de pared a dicha fase acuosa y permitir que dicho segundo componente formador de pared reaccione con dicho primer componente formador de pared comprendido dentro de dicha emulsión para formar una pared polimérica que encapsula dicha cantidad herbicida eficaz de clomazona.

Un método para controlar malezas en un lugar que comprende aplicar al lugar de las malezas una cantidad herbicida eficaz de una clomazona encapsulada de acuerdo con la presente invención o una formulación de suspensión en cápsula obtenible mediante el proceso de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Se ha encontrado sorprendentemente que la presencia de una cantidad eficaz estabilizante de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos reduce la volatilidad de una formulación de clomazona encapsulada. Además, se ha encontrado que la presencia de al menos uno de dichos adyuvantes mejora sorprendentemente la plasticidad de la pared de la cubierta polimérica, reduciendo así sustancialmente la permeación de la pared de la cubierta hasta el ingrediente activo. Sin desear estar limitado por la teoría, se ha encontrado que una reducción sustancial en la permeación de la pared de la cubierta al ingrediente activo reduce sustancialmente la volatilidad de una formulación de clomazona encapsulada. La reducción de la volatilidad de la clomazona no se ha logrado hasta ahora de manera sustancial, aunque una multitud de formulaciones convencionales han intentado conseguirlo.

Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsulas estable al almacenamiento que comprende una cantidad herbicida eficaz de clomazona encapsulada dentro de una pared de cubierta polimérica de microcápsulas, dichas microcápsulas caracterizadas por que comprenden una cantidad efectiva estabilizadora de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos.

En una realización, un adyuvante preferido se selecciona entre polímeros y copolímeros de bajo peso molecular de terpenos.

Preferiblemente, los terpenos de bajo peso molecular incluyen polímeros de pineno y homopolímeros y copolímeros de los mismos. Aún más preferiblemente, los polímeros de pineno preferidos son copolímeros de pineno α y β . Preferiblemente, los copolímeros de pineno α y β mencionados anteriormente se fabrican mediante diversos procesos que incluyen la formación de un dímero, trímero o un polímero de pineno α y β .

Por lo tanto, en otro aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsulas estable al almacenamiento que comprende una cantidad herbicida eficaz de clomazona encapsulada dentro de una pared de cubierta polimérica de microcápsulas, dichas microcápsulas caracterizadas por comprender una cantidad efectiva estabilizadora de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos; y al menos un componente adicional seleccionado entre un plastificante, un agente adherente o un agente formador de película.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una formulación de clomazona en suspensión en cápsula que comprende una cantidad herbicida eficaz de clomazona microencapsulada, dichas microcápsulas que comprenden dicha cantidad herbicida eficaz de clomazona encapsulada dentro de una pared polimérica, formándose dicha pared polimérica por una reacción de polimerización interfacial que se produce entre una fase orgánica dispersada en una fase acuosa, dicha fase orgánica que se caracteriza por comprender una cantidad eficaz estabilizante de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos.

Sin embargo, debe entenderse que la presencia de dichas fases acuosa y orgánica para la polimerización interfacial no es particularmente limitante. Las reacciones de polimerización interfacial adecuadas para formulaciones encapsuladas según la presente invención se pueden preparar por reacción entre los componentes formadores de pared presentes en dos líquidos sustancialmente inmiscibles, de los cuales dichas fases orgánica y acuosa constituyen una realización preferida. Además, los dos componentes que forman las paredes pueden ser iguales o

diferentes o estas mismas o diferentes paredes pueden estar comprendidas solo en la primera fase o solo en la segunda fase o distribuidas entre dicha primera y segunda fases inmiscibles.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, dicho proceso que comprende:

- (a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo;
- (b) formar una fase orgánica añadiendo una cantidad herbicida eficaz de clomazona a una cantidad efectiva estabilizadora de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos y añadiendo un primer componente formador de pared a dicha fase orgánica;
- (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y
- (d) añadir un segundo componente formador de pared a dicha emulsión y permitir que dicho segundo componente formador de pared reaccione con dicho primer componente formador de pared comprendido dentro de dicha emulsión para formar una pared polimérica que encapsula dicha cantidad herbicida eficaz de clomazona.

La pared polimérica de la cápsula de la presente invención puede ser cualquier material de pared de cubierta conocido y se selecciona preferiblemente entre una poliurea, un poliuretano, una poliamida, un policarbonato, una polisulfonamida, una urea formaldehído, una resina de melamina formaldehído, una resina de melamina urea, una pared de la cubierta de gelatina/goma arábiga o combinaciones reticuladas o no reticuladas de los mismos. Preferiblemente, la pared polimérica de la cápsula es una pared de poliurea.

En una realización, dispersar dicha solución acuosa en dicha fase orgánica para obtener la emulsión comprende mezclar dicha solución acuosa en la fase orgánica a alta velocidad con el fin de obtener una emulsión. Preferiblemente, la emulsión comprende partículas entre 0,1 micrómetros y 200 micrómetros, preferiblemente entre 1 micrómetro y 50 micrómetros y más preferiblemente entre 2 micrómetros y 10 micrómetros.

En otra realización, permitir que dichos componentes formadores de pared reaccionen entre sí comprende permitir que se produzca una reacción química con o sin calor durante un periodo de tiempo predeterminado hasta que se produce la polimerización completa. Preferiblemente, la polimerización completa de los componentes formadores de pared ocurre entre 15 minutos y 5 horas, preferiblemente entre media hora y 4 horas y más preferiblemente entre media hora y 2 horas.

La polimerización interfacial entre los componentes que forman la pared puede llevarse a temperatura ambiente o a una temperatura elevada. Por consiguiente, el intervalo de temperatura para la reacción está entre 5 °C y 90 °C, preferiblemente entre 10 °C y 70 °C y más preferiblemente entre 15 °C y 60 °C.

En otra realización, permitir que dichos componentes formadores de pared reaccionen entre sí comprende mantener la emulsión durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de polimerización entre dichos componentes formadores de pared de manera que las gotitas líquidas en la fase orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden cubiertas de poliurea que contienen el ingrediente activo clomazona.

La pared polimérica de la cápsula de la presente invención se forma utilizando polimerización interfacial poniendo en contacto dicho componente formador de la segunda pared añadido a la solución acuosa con un componente formador de la primera pared presente dentro de la fase orgánica, como se conoce convencionalmente en la técnica.

El primer componente formador de pared se selecciona preferiblemente entre un poliisocianato, un cloruro de poliácido, un policloroformato y un cloruro de polisulfonilo. El segundo componente formador de pared se selecciona preferiblemente entre una poliamina y/o un poliál. Preferiblemente, un poliisocianato reacciona con una poliamina para formar una pared de cápsula de poliurea de la presente invención.

Los poliisocianatos preferidos como primer componente formador de pared se pueden seleccionar entre tetrametilen diisocianato, pentametilen diisocianato, hexametilen diisocianato, toluen diisocianato, difenilmeten-4,4'-diisocianato, polimetilen polifenilén isocianato, 2,4,4'-difeníl éter triisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difeníl diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difeníl diisocianato, 1,5-naftilén diisocianato y 4,4'4"-trifenilmetan triisocianato. Un componente preferido de formación de la primera pared de poliisocianato es toluen diisocianato o polimetilen polifenilisiocianato.

Las poliaminas preferidas como componentes formadores de la segunda pared se pueden seleccionar entre etilendiamina, propilén-1,3-diamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilendetrametamina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, 4,9- dioxadodecano-1,12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano o una sal de adición de ácido de los mismos. La poliamina preferida de acuerdo con la presente invención se selecciona entre etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

El primer componente formador de pared presente en la fase orgánica comprende de aproximadamente el 2 % al

25 % en peso de la fase orgánica, preferiblemente del 5 % al 20 % en peso. El segundo componente formador de pared presente en la fase acuosa representa del 0,3 % al 7 % en peso del peso total de la formulación, preferiblemente del 1 % al 5 % en peso.

- 5 Las cantidades relativas de las fases orgánica y acuosa no son críticas para el proceso de la presente invención. Normalmente, la fase orgánica puede comprender hasta aproximadamente el 75 % en volumen de la emulsión total y comprende gotitas discretas de una fase orgánica dispersada en la solución acuosa.

- 10 No se encontró que el tamaño de gota en la emulsión fuera crítico para la formulación y el proceso de la presente invención, pero se puede encontrar entre 0,1 micrómetros y 200 micrómetros, preferiblemente entre 1 micrómetro y 50 micrómetros, que se puede adaptar adicionalmente utilizando un dispositivo de alta cizalla preferiblemente de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros.

- 15 En una realización, la reacción de formación de la pared normalmente se realiza en un lapso de unos pocos minutos a unas pocas horas. En una realización preferida, la reacción normalmente se realiza durante aproximadamente media hora hasta aproximadamente 2 a 3 horas.

- 20 La solución acuosa comprende al menos un tensioactivo. Preferiblemente, el tensioactivo se puede seleccionar del 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, copolímeros de sales parciales de ácido poliacrílico y sales parciales de terpolímeros de ácido poliacrílico.

- 25 Preferiblemente, el tensioactivo es lignosulfonato de calcio o sodio o mezclas de los mismos o una lignina de kraft modificada con un alto contenido en grupos de ácido sulfónico o una combinación de los mismos en cualquier proporción adecuada.

- 30 Preferiblemente, el tensioactivo está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 1,5 % en peso de la formulación.

- 35 El término "**cantidad herbicida eficaz**" de clomazona es la cantidad de clomazona que cuando se aplica en esa cantidad proporcionará el control requerido de las malezas. La cantidad particular depende de muchos factores que incluyen, por ejemplo, el cultivo, las malezas que se busca controlar y las condiciones ambientales. Sin embargo, la selección de la cantidad adecuada de agente activo a aplicar está dentro de las capacidades de un experto en la materia y no se considera particularmente limitante.

- 40 Una cantidad efectiva estabilizadora de un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos es una cantidad suficiente para aumentar sustancialmente la plasticidad de la pared de cubierta polimérica de encapsulación y, por consiguiente, minimizar la volatilidad de la clomazona para producir una composición agroquímica estable al almacenamiento con una vida útil comercialmente razonable de al menos unos 2 años. Por ejemplo, una cantidad efectiva estabilizante de adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos puede ser de hasta aproximadamente el 70 % en peso de la fase orgánica en la formulación.

- 45 Las formulaciones microencapsuladas de acuerdo con la presente invención comprenden de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % de ingrediente activo de clomazona.

- 50 En una realización preferida, la pared de cubierta polimérica de acuerdo con la presente invención constituye de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso de la fase orgánica en la formulación. En otra realización preferida, la pared de cubierta polimérica constituye aproximadamente el 31 % en peso total de la fase orgánica en la formulación.

- 55 La tasa de liberación de clomazona a partir de la formulación encapsulada de acuerdo con la presente invención se encontró que dependía del espesor de la pared. A menos que se indique lo contrario, el espesor de la pared se define en el presente documento como la relación del porcentaje de material de la pared a la fase oleosa.

- 60 En una realización, la cantidad de pared polimérica de las cápsulas de formulación de acuerdo con la invención varía de aproximadamente el 2,5 % a aproximadamente el 25 %. Se encontró que una tasa óptima de liberación del componente activo sin aumentar sustancialmente el costo de la formulación dependería del tipo de agente estabilizante tal como se describe en este documento incorporado con la fase orgánica. Preferiblemente, la cantidad de pared polimérica de las cápsulas de formulación relacionadas con la fase orgánica variaría entre el 6 % y el 20 %.

- 65 Se encontró que aumentar la cantidad de pared polimérica de las cápsulas de formulación relacionadas con la fase orgánica reducía sustancialmente la tasa de liberación máxima en el aire. Las formulaciones se prepararon utilizando dietilentriamina como componente de la pared de la amina y comprendían aproximadamente un 20 % de aceite de soja epoxidado. Se preparó una formulación "A" que tiene una cantidad de pared de pared polimérica de las cápsulas de formulación relacionadas con la fase orgánica de aproximadamente el 10 %, mientras que se

preparó una formulación "B" con una cantidad de pared polimérica de las cápsulas de formulación relacionadas con la fase orgánica de aproximadamente el 20 %. Se encontró que la tasa de liberación en el aire (en % del ingrediente activo) dependía en gran medida de la cantidad de pared polimérica de las cápsulas de formulación relacionadas con la fase orgánica.

5

Muestra n.º	Cantidad de pared polimérica de las cápsulas de formulación relacionadas con la fase orgánica	Tasa de liberación en el aire después de 2 horas a 50 °C (en %) *
1	Formulación A: 10 % de pared	9,2
2	Formulación B: 20 % de pared	1,9
* Tasa de liberación en el aire a 50 °C en comparación con la cantidad inicial de ingrediente activo presente en la formulación.		

Preferiblemente, las formulaciones de suspensión en cápsulas de la presente invención comprenden un antiespumante en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 5 % en peso de la formulación. Dichos antiespumantes adecuados se conocen convencionalmente en la técnica y no son particularmente limitantes.

10

La suspensión en cápsulas de la presente invención puede incluir además un modificador de la reología. El modificador de la reología preferido incluye goma de xantano y/o arcilla, que puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 1 % en peso de la formulación.

15

La formulación de suspensión en cápsula de acuerdo con la presente invención puede neutralizarse adicionalmente con un ácido mineral para regular el pH dentro del intervalo deseado. Por consiguiente, las formulaciones de acuerdo con la presente invención comprenden adicionalmente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % de un ácido neutralizante, que puede ser un ácido mineral o un ácido orgánico. Preferiblemente, el ácido mineral es ácido clorhídrico.

20

En una realización preferida, las formulaciones de acuerdo con la presente invención pueden comprender adicionalmente un biocida en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 3 % en peso de la formulación.

25

En una realización preferida adicional, el agente estabilizante preferido puede ser un polímero o un copolímero de terpenos.

Por lo tanto, en esta realización, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, dicho proceso que comprende:

30

- (a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo;
- (b) formar una fase orgánica al añadir una cantidad herbicida eficaz de clomazona a una cantidad efectiva estabilizadora de al menos un adyuvante seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos y añadir un primer componente formador de pared a dicha fase orgánica;
- (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y
- (d) añadir el segundo componente formador de pared a la emulsión y permitir que dicho segundo componente formador de pared reaccione con dicho primer componente formador de pared comprendido dentro de dicha emulsión para formar una pared polimérica que encapsula dicha cantidad herbicida eficaz de clomazona.

35

40

Preferiblemente, dicha etapa de formación de una solución acuosa comprende añadir dicho tensioactivo y al menos un componente adicional seleccionado entre dicho modificador de la reología, dicho modificador de densidad y dicho biocida a una cantidad de agua. En una realización preferida, también se añade un antiespumante a dicha solución acuosa.

45

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

En otra realización preferida, posterior a la adición de la fase orgánica a la solución acuosa, se deja que la reacción continúe durante un tiempo predeterminado, preferiblemente de una a dos horas bajo agitación.

50

Posteriormente, la mezcla de reacción se neutraliza con un ácido inorgánico, preferiblemente ácido clorhídrico. La neutralización se lleva a cabo preferiblemente hasta alcanzar un pH de formulación de aproximadamente 6 a aproximadamente 9.

55

Posteriormente, la goma de xantano se añade preferiblemente con agitación.

En otra realización, dicho modificador de la reología puede no añadirse a la solución acuosa, sino que puede añadirse justo antes o después de la adición de goma de xantano.

60

En una realización preferida, se añade un biocida para obtener la formulación objetivo.

En una realización preferida, el proceso de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura elevada para mejorar la velocidad de formación de la pared polimérica. En esta realización, el proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 90 °C, y se realiza más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 70 °C, y más preferiblemente de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 60 °C.

Los polímeros y copolímeros de terpenos preferidos incluyen polímeros saturados o insaturados de bajo peso molecular y copolímeros de terpenos. Estos polímeros y copolímeros de terpenos se pueden seleccionar preferiblemente entre copolímeros de α y β -pineno, terpenos modificados químicamente tales como terpenoides, colofonias, ésteres de colofonia, poliamidas de terpeno, terpenos estirenados, fenoles de terpeno, copolímero de estireno modificado con fenol y alfa-metilestireno con terpenos.

El tamaño medio de partícula de las microcápsulas para formular la composición de la presente invención varía normalmente desde aproximadamente una décima de micrómetro hasta aproximadamente 200 micrómetros de diámetro promedio, preferiblemente de aproximadamente uno a aproximadamente 50 micrómetros, y más preferiblemente de aproximadamente dos micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros. Sin embargo, debe entenderse que la distribución del tamaño de partícula de las microcápsulas no es de importancia crítica. En una realización, el tamaño de partícula de la formulación de clomazona encapsulada de la presente invención varió desde aproximadamente 3 micrómetros a aproximadamente 25 micrómetros.

La dispersión homogénea de polimerización de clomazona microencapsulada en agua con un emulsionante efectivo, como el lignosulfonato preparado en la primera etapa, puede combinarse con un sistema de suspensión. La composición del sistema de suspensión puede comprender una combinación de agentes, tales como agentes tensioactivos, dispersantes, agentes anticongelantes, arcillas, agua, sales, polímeros y otros agentes de estabilización de la suspensión y equilibrio de la densidad, seleccionados adecuadamente para mantener las microcápsulas en suspensión homogénea estable en vehículo basado en agua durante un período prolongado de tiempo, por ejemplo, dos años o más.

Se encontró además que el tamaño de partícula deseado de las microcápsulas podría regularse variando la velocidad de emulsificación. Se esperaba que las microcápsulas más pequeñas produjeran una liberación más rápida, mientras que las microcápsulas más grandes produjeran una liberación más lenta de clomazona.

Se puede usar una amplia gama de dichos agentes, y la combinación óptima para cada sistema de suspensión particular de ingrediente activo puede variar. Las arcillas adecuadas incluyen arcilla de bentonita y arcilla de atapulgita y mezclas de las mismas. La presencia de al menos una arcilla usada convencionalmente en sistemas de suspensión mejora la estabilidad de las microcápsulas suspendidas y ayuda particularmente en la redistribución de las microcápsulas al agitar, en caso de que se experimente cierta sedimentación de microcápsulas y se requiera su redistribución.

En una realización, los agentes potenciadores de la viscosidad se pueden seleccionar entre metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, carbopol aparte de la goma de xantano descrita anteriormente en este documento. En una realización preferida de cualquier proceso de acuerdo con la presente invención descrita en el presente documento, el modificador de la viscosidad se puede añadir preferiblemente después de la etapa de neutralización para facilitar la mezcla durante la emulsificación.

La invención se refiere además a un método para controlar malezas en un lugar aplicando al lugar de las malezas una cantidad herbicida eficaz de una clomazona microencapsulada según la presente invención o una formulación de suspensión en cápsula obtenible mediante el proceso de la presente invención.

Preferiblemente, la presente invención proporciona un método para controlar especies de plantas no deseables 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 una clomazona microencapsulada de la presente invención o una formulación de suspensión en cápsula obtenible por el proceso de la presente invención. Preferiblemente, el método de la presente invención comprende aplicar a un campo que tiene un cultivo sembrado en él una cantidad herbicida eficaz de una formulación de clomazona microencapsulada de la presente invención.

En una realización, el cultivo preferido se puede seleccionar entre algodón, arroz, trigo, soja, tabaco, batata, hortalizas de fruto, hortalizas de cucurbitáceas, guisantes y habas suculentas, cultivos de col y tomate.

En una realización preferida, el cultivo preferido es el arroz. En esta realización, una cantidad herbicida eficaz de la formulación de clomazona microencapsulada es de aproximadamente 1 a 3 pintas de la formulación preferida por acre (1,2 a 3,5 l/ha) del campo que contiene el cultivo de arroz.

Ventajosamente, las formulaciones de microcápsulas preparadas de acuerdo con la presente invención u obtenibles

mediante el proceso de la presente invención pueden usarse directamente como composiciones herbicidas o pueden diluirse con agua para su uso.

Alternativamente, se pueden añadir ingredientes adicionales tales como agentes anti-sedimentación, ajustadores de pH, agentes anticongelantes y similares a las composiciones de microcápsulas preparadas por el proceso de la presente invención para formar composiciones herbicidas concentradas de microcápsulas sin apartarse del alcance de la presente invención.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos específicos.

Ejemplo 1 (no dentro de la invención)

Se preparó una fase orgánica con ingrediente activo de clomazona, polimetilfenilisocianato y aceite de soja epoxidado. Se preparó una solución acuosa añadiendo tensioactivo de lignosulfonato en cantidades requeridas en agua. La fase orgánica y la solución acuosa se mezclaron entre sí para formar una emulsión. Posteriormente, se añadió dietilentriamina a la emulsión para permitir que la dietilentriamina añadida se polimerice con el reticulante de isocianato para formar microcápsulas que encapsulan clomazona mezclada en el aceite de soja epoxidado seleccionado. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora, la solución se neutralizó con ácido clorhídrico para proporcionar la siguiente composición:

Clomazona técnica	32,19
Agua	34,38
Tensioactivo de lactosulfonato	1,44
DETA	4,12
Ácido clorhídrico	0,85
Aceite de soja epoxidado	8,05
Sal inorgánica	10,97

Ejemplos 2

Se preparó una fase orgánica con ingrediente activo de clomazona, polimetilfenilisocianato y polímero de pineno (20 % de la fase orgánica) para preparar una cápsula que representa el 6 % del peso total de la cápsula. Se preparó una solución acuosa añadiendo un tensioactivo de lignosulfonato en la cantidad requerida en agua. La fase orgánica y la solución acuosa se mezclaron entre sí para formar una emulsión. Posteriormente, se añadió dietilentriamina a la emulsión para permitir que la dietilentriamina añadida se polimerizara con el reticulante de isocianato para formar microcápsulas que encapsulan la clomazona mezclada en el polímero de pineno. Posteriormente, se pueden añadir opcionalmente antiespumante, alcohol polivinílico y goma de xantano.

Clomazona técnica	32,13
Cloruro de calcio	10,50
Agua	40,54
Piccolyte AO Plus	8,032
Voranate M 220	2,046
DETA	1,035
Propilenglicol	3,00
Otros ingredientes	2,71

Ejemplo 3

La siguiente formulación comparativa se preparó según el proceso descrito en el ejemplo 2. Se preparó una fase orgánica con el ingrediente activo de clomazona, polimetilfenilisocianato, para preparar una cápsula que representa el 20 % del peso total de la cápsula. No se usó polímero de pineno en esta formulación.

Clomazona (96,8 %)	32,13
Voranate M 220	6,411
Piccolyte AO Plus	0,000
Kelig 100	2,500
Cloruro de calcio	8,000
Agua	38,43
Etilenglicol	5,000
DETA	3,242
Otros ingredientes	4,290

Efecto del polímero de pineno sobre la tasa de liberación en el aire

La tasa de liberación después de 12 horas en aire a 50 °C para la formulación descrita en el Ejemplo 2 representó el

8,7 % del ingrediente activo. El Ejemplo 3, que tenía una cantidad mucho mayor de pared polimérica (el 20 % de la fase orgánica es pared de polímero) pero no tenía polímero de pineno presente en la fase orgánica, tenía una tasa de liberación de clomazona después de 12 horas en aire a 50 °C del 45,07 %. Por lo tanto, se encontró que aumentar el espesor de la pared no era suficiente para limitar la volatilidad de la clomazona. Se descubrió adicionalmente que la adición de un polímero de terpeno, tal como un polímero de pineno, era crítica para reducir la volatilización del ingrediente activo.

Contenido activo libre en agua

Se cree que una mayor cantidad de clomazona en la fase acuosa podría atribuirse a un aumento de la administración de clomazona por el "efecto de estallido", lo que agrava el riesgo de fitotoxicidad de las plantas y lesiones fuera del objetivo debido a la volatilidad de la clomazona libre. Por lo tanto, el contenido activo libre (en agua) de las formulaciones de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, la formulación del Ejemplo 1 anterior se comparó con el contenido activo libre de una concentración comparable y una formulación encapsulada disponible en el mercado. El método para medir la liberación de contenido activo libre en agua fue el siguiente: Se dispersaron 0,25 g de cada formulación en 70 g (70 ml) de agua, se mezclaron durante 2 minutos con una barra de agitación magnética, se filtraron al vacío a través de un embudo Buchner (con un filtro Whatman GFC de 0,7 µm, 9 cm de diámetro), se lavaron con 60 g (60 ml) de agua y se extrajo en un embudo de separación con 26,5 g (40 ml) de hexano. La fase orgánica se recogió y se inyectó 1 microlitro en la columna GC. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación. El ingrediente activo libre medido en la fase acuosa se informa en % de ingrediente activo libre en comparación con la cantidad total de ingrediente activo presente en la formulación.

Tabla 2

Formulación	Contenido activo libre (%) del contenido total en la formulación
Formulación comercial 360 ME	0,98 %
Ejemplo 1	0,50 %

Reducción de la volatilidad

Se realizó una prueba de campo en trigo de primavera en un suelo franco de Harriston con un pH de 7,7. Los tratamientos se asignaron a parcelas peladas de cultivos de 38,1 cm (15") de ancho por 8 m de largo, separadas por tiras de sembradora de 15' de ancho de trigo de primavera (24 hileras separadas por 7,5"). Las plantas se replicaron 4 veces y se organizaron de acuerdo con un diseño de bloques completos al azar. Las parcelas eran de suelo desnudo o estaban cubiertas de maleza, principalmente cardo de siembra y veza. Los tratamientos se aplicaron utilizando un pulverizador de mochila de CO₂ equipado con una boquilla de latón Teejet 8002 calibrada para suministrar 339,3 l/ha (36,3 US gal/ac) de agua. El suelo estaba húmedo en el momento de la aplicación debido a la humectación suplementaria (agua aplicada) en las réplicas 3 y 4. La temperatura era de 18-22 °C, la humedad era moderada y no había viento durante la aplicación. Los tratamientos se evaluaron para determinar los efectos de la volatilidad en las hileras de trigo adyacentes mediante la estimación de hileras blanqueadas o muertas en ambos lados de la tira de tratamiento los días 1, 3, 6, 10, 14, 21 y 34 después del tratamiento (DAT). Las parcelas también se clasificaron de acuerdo con una escala de 1 a 9 (la escala de calificación aparece a continuación).

Escala de calificaciones:

- 1: sin daños
- 2 - blanqueo ligero, sin reducción de altura
- 3 - ligera reducción de altura con más blanqueo
- 4 - 1 a 2 hileras muertas con un poco de blanqueo
- 5 - 1 a 2 hileras muertas con más blanqueo
- 6 - 2 a 3 hileras muertas con un poco de blanqueo
- 7 - 2 a 3 hileras muertas con más blanqueo
- 8 - 4 a 5 hileras muertas con blanqueo en toda la parcela
- 9 - todas las plantas muertas

RESULTADOS: Los datos se presentan en la Tabla 3. El 1 DAT, se observó un mínimo de blanqueo inicial en el crecimiento de trigo más reciente en el trigo adyacente a los tratamientos. El 3 DAT, todo el trigo pequeño se vio afectado de manera similar por la volatilidad de la clomazona por síntomas de blanqueo en las 2 a 3 hojas de trigo más nuevas y las diferencias de tratamiento no fueron obvias. El daño por volatilidad fue muy similar en la evaluación de 6 DAT en comparación con la calificación del 3 DAT. A los 10 DAT, el trigo adyacente a las parcelas de control en el trigo pequeño se volvió notable debido a un tinte ligeramente más verde en el dosel del cultivo, lo que indica que los cultivos en estas parcelas se recuperaron del daño del blanqueamiento. A los 14 DAT, el trigo pequeño superó el daño de blanqueo en las parcelas tratadas. Las hileras de trigo en las parcelas no tratadas se volvieron verdes en todo el ancho de la sembradora (24 hileras). La mayor parte del trigo continuó recuperándose a medida que avanzaba la temporada (21, 34 y 64 DAT), pero las hileras más dañadas cercanas a las parcelas tratadas murieron o mostraron una recuperación reducida. Hubo una diferencia significativa en el daño de la volatilidad entre las formulaciones probadas.

Tabla 3

Tratamiento	Tasa (kg de ia/Ha)	Día 3 (número promedio de hileras afectadas)	Día 6 (número promedio de hileras afectadas)	Día 10 (número promedio de hileras afectadas)
Ejemplo 1	16,8	3,90	4,50	3,50
CS Comercial 360 g/l	16,8	8,50	9,80	8,00
EC 360 g/l	16,8	11,30	12,50	11,30

Los datos presentados en la Tabla 3 anterior muestran claramente que hubo una reducción sustancial en el número de hileras de trigo afectadas inicialmente con la aplicación de la presente formulación sobre la formulación convencionalmente conocida, que reflejó la volatilidad reducida de las formulaciones de acuerdo con la presente invención.

En el mismo escenario experimental, también se midió el número promedio de hileras de plantas de trigo pequeñas que se encontraron muertas y el número promedio de hileras blanqueadas en trigo pequeño, cuyos resultados se resumen en la Tabla 4 que aparece a continuación.

Tabla 4

Tratamiento	Tasa (kg de ia/Ha)	Número promedio de hileras muertas en trigo pequeño	Número promedio de hileras blanqueadas en trigo pequeño	Clasificaciones de fitotoxicidad
Ejemplo 1	16,8	1,75	7,13	3,60
CS Comercial 360 g/l	16,8	2,25	15,50	5,0

Se encontró que había una reducción del 54 % en el número promedio de hileras blanqueadas en trigo pequeño y una reducción del 28,5 % en el número de plantas muertas de trigo pequeño, lo que se consideró una indicación sorprendente de la volatilidad sustancialmente reducida de las formulaciones de la presente invención. Se encontró que la formulación del Ejemplo 1 solo causó una ligera reducción de la altura en las plantas afectadas mientras que al menos dos hileras se encontraron muertas con la formulación comercial de 360 g/l de CS.

Fitotoxicidad reducida

En una configuración experimental, se instalaron parcelas cuadradas con 50 pies (15 m) de lado. Se designó un círculo de 0,5 a 1,0 m de diámetro como área de aplicación objetivo en cada parcela. Las áreas de aplicación objetivo designadas se lavaron a mano para eliminar todo el material vegetal verde. Esta área se regó con aproximadamente 0,1 a 0,2 pulgadas (2,5-5 mm) de agua dentro de una hora de la aplicación de las formulaciones de prueba para asegurar que las aplicaciones se realizaran en una superficie húmeda y desnuda del suelo. Se colocó una barrera de plástico sin fondo o la parte superior se colocó verticalmente en el área de aplicación objetivo antes de las aplicaciones de formulación.

Las aplicaciones se hicieron con las velocidades de viento dentro de 5 mph (8 km/h). Las soluciones de pulverización que contenían las formulaciones de prueba se prepararon diluyendo las formulaciones de prueba con agua hasta un equivalente de 220 galones (830 l) de agua por acre (0,4 ha) y se aplicaron a las áreas de aplicación objetivo. Las soluciones de pulverización se aplicaron dentro de las barreras de plástico, que se eliminaron 1-2 minutos después de la aplicación para garantizar que las gotas de aspersión se depositaran en el suelo.

Las evaluaciones fitotóxicas se recolectaron a los 1, 3, 7, 14 y 21 días después de la aplicación de las formulaciones de prueba. Las mediciones se tomaron desde el borde exterior de los sitios de aplicación hasta la ubicación de las plantas más alejadas del borde del sitio de aplicación que se observó que presentaban síntomas fitotóxicos. Los síntomas fitotóxicos evaluados fueron el blanqueamiento peso el tomate o el peso de su planta y el blanqueo del cultivo de trigo de primavera. Los resultados fitotóxicos se tabularon como sigue:

Tabla 5

Distancia de calificación 0-6 PULGADAS (0-15 cm)					
	1 DAT (% de lesión)	3 DAT (% de lesión)	7 DAT (% de lesión)	14 DAT (% de lesión)	21 DAT (% de lesión)
Ejemplo 1	0	10,5	7,3	33,8	35
Formulación comercial	0,5	0,5	16,3	38,8	43,8
Distancia de calificación 6-12 PULGADAS (15-30 cm)					
Ejemplo 1		0	3,0	15	20
Formulación comercial		0	6,3	27,5	27,5

Distancia de calificación 12-18 (24) PULGADAS (30-45 cm)

	1 DAT (% de lesión)	3 DAT (% de lesión)	7 DAT (% de lesión)	14 DAT (% de lesión)	21 DAT (% de lesión)
Ejemplo 1			0	2,5	0,8
Formulación comercial			0	7,3	2,0

Se encontró sorprendentemente que la formulación del Ejemplo 1 exhibía una cantidad de lesión consistentemente menor (blanqueo de las hojas) observada que cada parámetro de distancia cuando se comparaba con la formulación comercial de 360 g/l de CS. Inesperadamente, la formulación del Ejemplo 1 siempre mostró menos lesiones que la formulación comercial de 360 g/l de CS, independientemente de la distancia desde el sitio o el momento de la evaluación. Además, los síntomas de la lesión (< 5 %) en el trigo se observaron en el tratamiento de la formulación comercial de 360 g/l de CS a los 1 y 3 días después de la evaluación de la aplicación, pero sorprendentemente no hubo dicha lesión con la formulación del tratamiento del Ejemplo 1.

Se adoptó un protocolo similar para la comparación de la fitotoxicidad (medida por el blanqueamiento de tomate) en una variedad de tomate rojo grande.

Tabla 6

S n.º	Dosificación	Porcentaje de blanqueamiento de DAT Cultivo 1	Porcentaje de blanqueamiento de DAT Cultivo 1	Porcentaje de blanqueamiento de DAT Cultivo 2	Peso medio de la planta en gramos 30 DAT
Formulación del Ejemplo 1	2,25 pt/a	18,3	6,7	0,0	27,513
Comercial 360 g/l de CS	2,25 pt/a	33,0	25,0	16,7	11,390

Se encontró sorprendentemente que la formulación del Ejemplo 1 mostraba un blanqueamiento significativamente menor en el tomate rojo grande en comparación con la formulación comercial. Además, sorprendentemente, la formulación del Ejemplo 1 no frenó el crecimiento de la especie de tomate rojo grande, es decir, un mayor peso de la planta en comparación con la formulación comercial de 360 g/l.

Se concluyó así que el grado de blanqueo observado con la formulación del Ejemplo 1 era sustancialmente menor que el grado de blanqueo observado con la formulación comercial.

Ventaja adicional de una o más realizaciones de la presente invención

Se encontró que una adición inadecuada de los estabilizantes y tensioactivos de una manera diferente a la descrita anteriormente en este documento proporcionó una fase orgánica externa a las microcápsulas en las que el ingrediente activo de clomazona añadido era soluble. La presencia de este ambiente orgánico externo extrajo clomazona de las microcápsulas, lo que aumentó la volatilidad de la formulación resultante a un nivel similar al de una formulación no encapsulada.

También se ha encontrado que encapsulando clomazona disuelta en un adyuvante inmiscible con agua adecuado seleccionado entre polímeros y copolímeros de terpenos, tal como se describe en el presente documento, la clomazona se puede aplicar directamente en la superficie mediante pulverización. Entonces fue posible lograr un control efectivo de malezas en cultivos sin daños significativos a la vegetación vecina no pulverizada debido a la transferencia de vapor del herbicida.

Se ha encontrado además que las formulaciones de acuerdo con la presente invención exhiben una bioeficacia significativa para el control de malezas no deseadas, que se mantiene durante toda la vida útil de las formulaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de suspensión en cápsulas estable al almacenamiento que comprende una cantidad herbicida eficaz de clomazona encapsulada dentro de una pared de cubierta polimérica de microcápsulas, **caracterizada por**
5 **que** dichas microcápsulas también encapsulan una cantidad efectiva estabilizadora de polímeros y copolímeros de terpenos.
2. La formulación según la reivindicación 1, en la que dicha pared de cubierta polimérica está formada por autocondensación de al menos un componente formador de pared.
- 10 3. La formulación según la reivindicación 1, en la que dicha pared de cubierta polimérica se forma por condensación interfacial de un primer y un segundo componente que forman la pared, cada uno de los cuales se incluye por separado en al menos dos líquidos inmiscibles; en el que dicho material de pared de cubierta polimérica se selecciona entre poliurea, poliuretano, poliamida, policarbonato, polisulfonamida, urea formaldehído, resina de melamina, resina de melamina y urea, gelatina, pared de cubierta de goma arábica, y combinaciones reticuladas y no reticuladas de los mismos.
- 15 4. La formulación según la reivindicación 3, en la que dichos líquidos inmiscibles son las fases orgánica y acuosa.
- 20 5. La formulación según la reivindicación 4, en la que dicha fase orgánica se dispersa en dicha fase acuosa de modo que el tamaño de partícula de la fase orgánica dispersada es de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros.
- 25 6. La formulación según la reivindicación 1, en la que dichos polímeros y copolímeros de terpenos se seleccionan entre homopolímeros o copolímeros de pineno seleccionados entre copolímeros de pineno y β , terpenoides, colofonia, éster de colofonia, poliamida terpénica, terpeno estireno, terpeno fenólico, copolímero modificado con fenol de estireno y alfa metil estireno con terpeno.
- 30 7. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente al menos un ingrediente seleccionado entre un plastificante, un agente adherente, un antiespumante, un modificador de la reología, un ácido neutralizante, un biocida y un agente formador de película.
8. La formulación según la reivindicación 3, en la que dicho material de pared de cubierta polimérica es poliurea.
- 35 9. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha formulación comprende adicionalmente un tensioactivo seleccionado entre sal de ácido lignosulfónico etoxilado, sal de ácido lignosulfónico, lignina oxidada, sal de lignina, sal de copolímero de estireno-anhídrido maleico, alcohol polivinílico, sal de ésteres parciales del copolímero de estireno-anhídrido maleico, sal parcial de ácido poliacrílico y sal parcial de terpolímeros de ácido poliacrílico.
- 40 10. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % de ingrediente activo de clomazona.
- 45 11. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la pared de cubierta polimérica constituye de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso de la fase orgánica.
12. Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, dicho proceso que comprende:
 - (a) formar una solución acuosa que comprende al menos un tensioactivo;
 - 50 (b) formar una fase orgánica añadiendo una cantidad herbicida eficaz de clomazona a una cantidad efectiva estabilizadora de polímeros y copolímeros de terpenos y añadir un componente formador de la primera pared a dicha fase orgánica;
 - (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y
 - 55 (d) añadir el segundo componente formador de pared a la emulsión y permitir que dicho segundo componente formador de pared reaccione con dicho primer componente formador de pared comprendido dentro de dicha emulsión para formar una pared polimérica que encapsula dicha cantidad herbicida eficaz de clomazona.
13. El proceso según la reivindicación 12, en el que dicha etapa de formar una solución acuosa comprende añadir un tensioactivo a una cantidad predeterminada de agua y neutralizar la mezcla de reacción con un ácido orgánico.
- 60 14. El proceso según las reivindicaciones 12-13, en el que dicha etapa de permitir una reacción entre el primer y el segundo componente formador de pared comprende añadir el segundo componente formador de pared a la emulsión, permitiendo que dicho segundo componente formador de pared reaccione con dicho primer componente formador de pared comprendido dentro de dicha emulsión a una temperatura entre 5 °C y 90 °C.
- 65 15. Un método para controlar malezas en un lugar que comprende aplicar al lugar de las malezas una cantidad

herbicida eficaz de una clomazona encapsulada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o una formulación de suspensión en cápsula obtenible mediante el proceso de la reivindicación 12, 13 o 14.