



No. 14-025191- -00000-0000

Fecha: 2014-02-06 15:57:01
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 8/9



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION



21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO FORMULACIÓN HERBICIDA
MEJORADA.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE UPL LIMITED

DOMICILIO MUMBAI, INDIA.

74. APODERADO ALVARO CORREA.

22. BOGOTÁ, D.C., 6 DE FEBRERO 2014



No. 14-025191- -00000-0000

Fecha: 2014-02-06 15:57:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/IB2011/002280	Fecha 29/09/2011
Publicación Internacional No.		WO/2013/021229	Fecha 14/02/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
FORMULACIÓN HERBICIDA MEJORADA			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
A01N 33/18 (2006.01), A01N 25/22 (2006.01), A01N 25/28 (2006.01), A01N 43/80 (2006.01)			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL NOMBRE IDENTIFICACIÓN TIPO			
1	UPL LIMITED		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), Mumbai 400 052, State of Maharashtra	No. TELÉFONO 6341500
CIUDAD		Mumbai	CORREO ELECTRÓNICO Alvaro.correa@bakermckenzie.com
DEPARTAMENTO/ESTADO		Maharashtra	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN India
PAÍS DE RESIDENCIA		India	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. SHROFF		Jaidev, Rajnikant	Gran Bretaña
2. SHROFF		Vikram, Rajnikant	Gran Bretaña
3. JADHAV		Prakash, Mahadev	India
4. BECKER		Christian	Francia
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, 11th Road, C.D. Marg, Khar (west), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai
2. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, 11th Road, C.D. Marg, Khar (west), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai
3. India	Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, 11th Road, C.D. Marg, Khar (west), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai
4. India	King of Prussia	King of Prussia	900 First Avenue, Bldg. 10 King of Prussia, 19406 PA
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			

☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9 ☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO			
APELLIDOS Correa		NOMBRES Alvaro	
IDENTIFICACIÓN C.C. 79.143.366		T.P. 20.281	
DIRECCIÓN Av. 82 No. 10-62 Piso 5		No. TELÉFONO 6341500	
CIUDAD Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO <u>Alvaro.correa@bakermckenzie.com</u>	
PAÍS Colombia		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	

10 DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. India	IN	2251/MUM/2011	10/08/2011

11 DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS	
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>	
☐ SI ☒ NO	
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.	

12 DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES	
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>	
☐ SI ☒ NO	
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.	

13 REDUCCIÓN DE TASAS	
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>	
☐ SI ☒ NO	
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.	

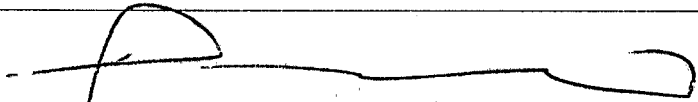
Micro, pequeñas y medianas empresas	☐
Universidades públicas o privadas	☐
Entidades sin ánimo de lucro	☐

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

14 AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO	
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.	

15 COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 14-001643	Fecha 09/01/2014
---	--------------	------------------

16 FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL	
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)	



17 ANEXOS	
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano	Documentación Jurídica
1. ☒ Descripción N° de folios:	9. ☒ Poderes, si fuera el caso.
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 30	10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 5	11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.

4. ☒ Resumen.
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.
7. ☐ Arte final 12 x 12.
8. ☒ Anexo formato digital.

12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.

13. Reducción de tasas

Micro, pequeñas o medianas empresas

- ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.
☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.

Universidades públicas o privadas

- ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación

Entidades sin ánimo de lucro

- ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.
☐ Hoja de información complementaria.
☐ Otros, especificar
14. ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

0014/041

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 001643

Bogotá D.C., Enero 09 de 2014 - 16:44:34

RECIBIDO DE : BAKER

NI 900.532.339

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	616868140	09/01/2013	120.066.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-025191- -00000-0000

Fecha: 2014-02-06 15:57:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 8 9

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

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

Enero 9 de 2014 - 16:44:50



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s)

UPL LIMITED

(72) Inventor(es)

Jaldev Rajnikant Shroff, Vikram Rajnikant Shroff, Prakash Mahadev Jadhav, Christian Becker

(74) Apoderado: **ALVARO CORREA ORDOÑEZ**

(30) Prioridad

(31) **No. Prioridad**

32)

Fecha

(33)

País

2251/MUM/20

10/08/2011

IN

11

(85) Fecha inicio fase nacional: **10/03/2014**

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **14/02/2013**

Fecha de presentación de la solicitud: **29/09/2011**

N° publicación: **WO 2013/021229**

No. de solicitud **PCT/IB2011/002280**

(54) Título: **FORMULACIÓN HERBICIDA MEJORADA**



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION _____ PCT X MODELO DE UTILIDAD _____ DISEÑO INDUSTRIAL _____

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s) UPL LIMITED			
(72) Inventor(es) Jaidev Rajnikant Shroff, Vikram Rajnikant Shroff, Prakash Mahadev Jadhav, Christian Becker			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 2251/MUM/20 11	(32) Fecha 10/08/2011	(33) País IN
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 10/03/2014		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT Fecha de presentación de la solicitud: 29/09/2011 No. de solicitud PCT/IB2011/002280		Fecha: 10/02/2013 No. Publicación : WO 2013/021229	

(54) Título:
FORMULACIÓN HERBICIDA MEJORADA

(57) Resumen:

Una formulación de suspensión en cápsula que comprende pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared polimérica, la pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de las primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y una cantidad de un segundo herbicida con eficacia herbicida.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS	
Dependencia: 2020		Fecha: 2014, 02, 06, AAAA MM DD 2014	
		Recorrido: 4	
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:		Planilla:	

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	14-25191	0	7
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
7	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones: EL CD ANEXO CONTIENE UN TOTAL DE 7 ARCHIVOS: 7 EN FORMATO PDF, LOS CUALES FUERON PROCESADOS. EL CD SE ENCUENTRA UBICADO EN EL FOLIO 8



No. 14-025191- -00000-0000

Fecha: 2014-02-06 15:57:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89



PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☐
- Indicación que se solicita una patente.
-
- ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
-
- ☐
- Descripción de la invención
-
- ☐
- Dibujos de ser estos pertinentes
-
- ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
-
- Completa
- ☐
- Incompleta
- ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒
- Indicación que se solicita una PCT
-
- ☒
- Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
-
- ☒
- Dibujos de ser estos pertinentes
-
- ☒
- Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
-
- Completa
- ☒
- Incompleta
- ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐
- Indicación que se solicita un esquema de trazado
-
- ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
-
- ☐
- Representación gráfica de un esquema de trazado
-
- ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas
-
- Completa
- ☐
- Incompleta
- ☐



(51) International Patent Classification:

A01N 33/18 (2006.01) *A01N 25/22* (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01) *A01N 43/80* (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/IB2011/002280

(22) International Filing Date:

29 September 2011 (29.09.2011)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

2251/MUM/2011 10 August 2011 (10.08.2011) IN

(71) Applicant (for all designated States except US): UNITED

PHOSPHORUS LIMITED [IN/IN]; Uniphos House,
11th Road, C.D. Marg, Khar (West), State of Maharashtra,
400 052 Mumbai (IN).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **SHROFF, Jaidev,**
Rajnikant [GB/IN]; Uniphos House, 11th Road, C.D.
Marg, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai

(IN). **SHROFF, Vikram, Rajnikant** [GB/IN]; Uniphos
House, 11th Road, C.D. Marg, Khar (West), State of Ma-
harashtra, 400 052 Mumbai (IN). **JADHAV, Prakash,**
Mahadev [IN/IN]; Uniphos House, 11th Road, C.D. Marg,
Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai (IN).
BECKER, Christian [FR/IN]; United Phosphorus, Inc.,
900 First Avenue, Bldg. 10, King of Prussia, 19406 PA
(IN).

(74) Agent: **MAJUMDAR, Subhatosh;** S. Majumdar & Co., 5,
Harish Mukherjee Road, Calcutta 700 025 (IN).

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

[Continued on next page]

(54) Title: AN IMPROVED HERBICIDAL FORMULATION

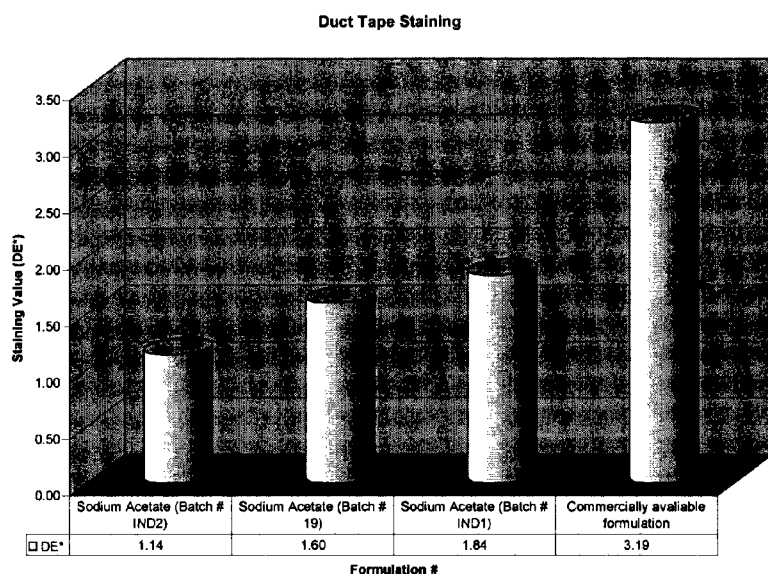


Fig 2

(57) Abstract: A capsule suspension formulation comprising microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and a herbicidally effective amount of a second herbicide.



(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- with amended claims and statement (Art. 19(1))

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

AN IMPROVED HERBICIDAL FORMULATION

Field of invention:

The present invention relates to a capsule suspension formulation comprising pendimethalin in combination with clomazone. More particularly, the present invention relates to a storage stable, improved non-staining and non-volatile capsule suspension formulation comprising pendimethalin in combination with clomazone.

Back ground and prior art:

Pendimethalin is a dinitroaniline herbicide having chemical formula [n-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine]. It was first registered for use in the United States in 1974. It is a selective herbicide which controls certain broadleaf weeds and grassy weed species in crop and non-crop areas. It is applied to soil preplant, preemergence, and postemergence with ground and aerial equipment.

Pendimethalin is an orange yellow crystalline solid with a melting point of 54 – 58 °C. It is soluble in chlorinated hydrocarbons and aromatic solvents such as methylene chloride, acetone and xylene. Pendimethalin is stable under acidic and alkaline conditions.

Pendimethalin is currently available in various different agrochemical formulation types such as emulsifiable concentrate (21.9% to 42.3%), liquid (34.4%), granular (0.7% to 2.0%), soluble concentrate/liquid (22.0%), water dispersible granules, dry flowable (up to 60.0%), capsule suspension and wettable powder (50.0%). Thus, there are many formulation choices available to a formulator setting out to prepare a desired formulation of pendimethalin.

The different formulations applicable to an agrochemical differ in their effectiveness on the desired weeds, effects the tolerance of the turf and ornamentals to the herbicide, differ in their cost advantages, differ in the drift potential of the herbicide and also differ in the ease of application and compatibility with the application equipment. Another challenge to the skilled formulator is the selection of an appropriate surfactant. Surfactants are known to increase the rate of absorption of the herbicide in the weedy species but also increase the potential for plant injury to the desirable plants during herbicide drift. Yet another challenge

before a skilled formulator setting out to obtain a formulation containing pendimethalin is selecting either a granular or a sprayable formulation.

Pendimethalin has been conventionally available in both granular and sprayable forms, which may differ in the degree of weed control. However, it is often advantageous to obtain a sprayable formulation containing certain herbicides due to inherent advantages of a sprayable formulation.

The granular formulations exhibit relatively low foliar absorption because most of the applied granules fall through the leaf canopy to the soil below. In contrast, sprayable products achieve good coverage and adhere better to the foliage, providing relatively good weed control. It has also been observed that a granular product comprises a greater relative amount of the inert ingredients comparative to a sprayable formulation. Thus, the amount of the formulated product to deliver the same dosage of the active ingredient is much greater with granules resulting in higher shipping and packaging costs.

An advantage of the sprayable formulation over granules is more uniform application achieved with the sprayable formulations. The granular formulations are usually difficult to apply uniformly, especially those that contain a relatively high concentration of active ingredient. Thus, it is more often advantageous to formulate sprayable formulations of certain agrochemicals.

However, phytotoxicity of some of the sprayable formulations including pendimethalin has been reported. It is desirable to provide formulations containing pendimethalin that do not display or reduces the extent of phytotoxicity.

Another challenge that relates to dinitroaniline herbicides, and pendimethalin in particular, is the potential for staining the sidewalks and other locations where the herbicide is applied. The active ingredient herbicides of the dinitroaniline class have a yellowish or yellowish-orange color. It is further known that granular formulations often do not stain badly, whereas a liquid formulation may cause more serious staining. Moreover, granules are easy to sweep or blow from concrete surfaces, whereas overspray need to be washed off before it dries.

Thus, it is desirable to provide sprayable formulations containing pendimethalin that substantially reduce the incidence of staining.

US 4 871 392, discusses under the background thereof, that pendimethalin is known to exist in polymorphic forms as orange and yellow crystals. This patent further discusses that pendimethalin is a pesticide that is difficult to formulate owing partly due to the unique staining problems associated with it. This patent further discusses that the presence of pendimethalin in the orange macrocrystal form results in large elongated crystals in final formulations. Moreover, when pendimethalin in the orange macrocrystal form is found in compositions, very large, elongated crystals (about 3000 microns in length) appear in final product, resulting in instability, difficulty in processing and unreliability of usage apart from the severe staining further compounded by a severe clogging of nozzles.

US 5 705 174 discloses microencapsulated pendimethalin formulations i.e. an aqueous concentrate composition of pendimethalin particles which are encapsulated by a polymeric wall material, which show a reduced tendency to form large crystals. These compositions also have improved storage stability. Unfortunately, it has been seen that microencapsulation of pendimethalin tends to slow the release of the active ingredient. US'174 teaches an aqueous capsule suspension formulation of pendimethalin, which contains about 456 grams of active ingredient per liter. The encapsulation of pendimethalin allows for the elimination of organic solvents in the product. The elimination of organic solvents reduces odor, staining to a certain extent, volatility and surface residue adhesion as compared to existing emulsifiable concentrate formulations of pendimethalin. Moreover, the microencapsulated pendimethalin formulation is stable under conditions of freezing and thawing and is compatible with liquid and dry fertilizer. However, the existing problem of staining, phytotoxicity and corrosiveness is not adequately addressed by the disclosure of US 5 705 174.

Moreover, this patent essentially teaches a microencapsulated formulation of pendimethalin containing an inorganic salt, which is added prior to microcapsule formation. It is disclosed that the addition of an inorganic salt or mixtures thereof prior to the microcapsule formation provides a visibly cleaner microcapsule as more of the colored active ingredient is encapsulated, which is therefore unable to stain the external surfaces of the microcapsules.

These microcapsules are also stated to be less prone to breakage than the microcapsules prepared by the conventional methods. Examples of inorganic salts taught by this patent are sodium chloride, calcium chloride, potassium chloride, sodium nitrate, magnesium sulfate and/or sodium sulfate.

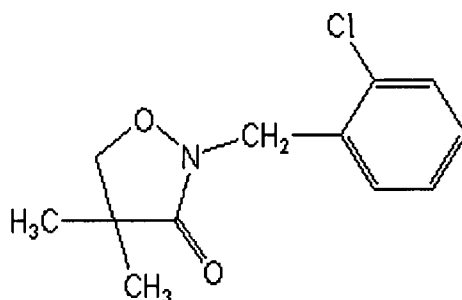
However, these inorganic salts are not without additional disadvantages. The use of an inorganic salt such as sodium chloride even to the extent of 0.1 – 0.5% has been shown to aggravate the already existing phytotoxicity of pendimethalin which is evident from **“Sodium and chloride ions contribute synergistically to salt toxicity in wheat,”** *Biologia Plantarum*, 37 (2); 265 – 271, 1995. Here, Martin et al., studied the effects of supplying excess mineral salts, involving sodium as a cation and a range of counter-anions, including chloride on the growth and photosynthetic capacity of a salt susceptible bread wheat. It was found that the synergistic effect of sodium and other alkali and alkaline earth metals with chlorine shows that neither of these ions is alone responsible for the salt stress induced damage in plants.

Moreover, these inorganic salts dissociate and/or dissolve in water and increase the hardness of water. The increased water hardness further reduces the temperature and suspension stability of microencapsulated pendimethalin. Moreover, the polymeric capsule wall of the disclosed microencapsulated pendimethalin is still susceptible to breakage to an appreciable extent. Thus, the problem of staining continues to plague the existing state of the art.

A need remains in the art for microencapsulated formulations of pendimethalin having improved non-staining property with reduced phytotoxicity problems.

Clomazone is the common name for the herbicide 2-(2-chlorophenyl) methyl-4, 4-dimethyl-3-isoxazolinone. It is a colorless to light brown and viscous liquid above room temperature, which forms a white crystalline solid when cooled. It is not flammable in nature.

Clomazone has the following chemical structure:



Clomazone is a highly effective herbicide, but unfortunately is also highly volatile. The amount of clomazone applied to the soil in a target area may move to adjacent areas and cause discoloration. This discoloration is typically in the form of whitening or some degree of bleaching, of a variety of crops, trees, or decorative plants. This bleaching, which is also indicative of the mode of action of the herbicide, may be temporary when plants are exposed to sufficiently low concentrations. However, bleaching of the crops, trees or decorative plants is undesirable even when it does not result in the destruction of the plant.

Clomazone is a broad spectrum herbicide used for control of annual grasses and broadleaf weeds in cotton, peas, pumpkins, vegetables, sweet potatoes, tobacco, winter squash and fallow wheat fields. It can be applied early preplant, preemergent or preplant-incorporated depending on the crop, geographical area and timing. Because clomazone is an inhibitor of plant pigments, users must exercise caution to avoid drift or vapors which may cause bleaching damage to non-target foliage.

Clomazone is relatively stable to degradation by UV light. It is highly volatile and can drift during or after application, causing damage to sensitive, non-target plants such as ornamental trees and shrubs, roses, small grains, alfalfa, sunflowers, and vegetable crops. Clomazone is slightly soluble in water, but it has a moderate tendency to adsorb to soil particles. It therefore has a low to moderate potential to contaminate groundwater.

Hitherto, a non-encapsulated emulsifiable concentrated formulation of clomazone has been available. However, upon application of the conventional emulsifiable concentrated formulation, the sensitive plants surrounding the intended targets of application displayed varying degrees of whitening due to the high volatility of clomazone. Thus, an encapsulated

formulation of clomazone was desirable which was believed to be capable of reducing the volatility of clomazone and improve the active component delivery to the targeted plants.

Attempts to prepare formulations of encapsulated clomazone by encapsulating clomazone in polyurea and polyamide polymeric shells frequently resulted in formulations that not only gave little or no reduction in volatility, but had poor physical characteristics such as undesirable agglomeration of the capsules or separation of phases or breaking of the capsule wall on spray application which results into failure to achieve the volatility reduction. It was thus desirable to provide a herbicidal formulation having an improved plasticity of the polymeric shell wall to reach an acceptable release rate of the active ingredient clomazone. It is believed that an improvement in plasticity of the polymeric shell wall would substantially reduce the permeation of the shell wall to the active ingredient and possibly limit the breakage of the capsule wall on spray application, which would consequently achieve a substantial reduction in volatility of the formulation.

Another challenge during the encapsulation of clomazone had been its relatively higher water solubility. The known encapsulation methods involve a reaction between an aqueous phase and an organic phase. It was found that the low/mild solubility of clomazone in water did result into poorly defined droplets and also increased the amount of the free active ingredient in the aqueous phase. An increased amount of clomazone in the aqueous phase could contribute to an increased initial "burst effect" administration of clomazone thereby aggravating the risk of plant phytotoxicity and off-target injury due to the volatility of the free clomazone.

US 5,583,090 is directed to a sprayable herbicidal formulation comprising an aqueous liquid having suspended therein a multitude of solid microcapsules having a capsule wall of a porous polymer encapsulating clomazone dissolved in a high boiling inert organic solvent.

US 5,597,780 teaches a process for preparing herbicidally effective formulations of clomazone by microencapsulating clomazone by interfacial polymerization reaction between an aqueous phase and an organic phase. The organic phase essentially comprises a hydrocarbon solvent.

These patents disclose that when the formulations taught therein are sprayed onto one plot containing vegetation, vapor transfer of the herbicide to a nearby plot containing vegetation is effectively suppressed without substantial sacrifice of herbicidal efficacy of the herbicide in the plot to which the spray is applied. However, the problem of reducing the permeability of the polymeric shell wall to the active ingredient consequently limiting the rupture of the capsule wall on spray application and substantially reducing the volatility of the microencapsulated formulation of clomazone still remains a problem. Further, this problem continues to remain irrespective of the chemical nature of the polymeric shell wall such as a polyamide, polyurea, polyurethane, polycarbonate, melamine resin, melamine urea resin, gelatine/gum arabic or cross linked or non-crosslinked combinations thereof. Moreover, the use of an organic solvent is not always desirable.

The regulatory bodies throughout the world are slowly imposing stringent restrictions on the quantity and choice of solvents in a formulation. Typical organic solvents used in pesticide formulations usually have a low boiling point and evaporate easily or can be removed by distillation, leaving the dissolved substance behind. Solvents are usually clear and colorless liquids and many have a characteristic odor.

The low vapor pressure of traditional solvents generally makes them hazardous because these solvents evaporate easily into the air exposing the factory workers to inhalation hazards. Additionally, some solvents add to damage of the earth's atmosphere as they eventually oxidize and create carbon dioxide, a green house gas with potential impact on global warming.

Most organic solvents have a lower density than water, which means they are lighter and will form a separate layer on top of water. Further, most organic solvents are flammable or highly flammable, depending on their volatility. Mixtures of solvent vapors and air can explode. Solvent vapors are heavier than air, they will sink to the bottom and can travel large distances nearly undiluted. Many solvents can lead to a sudden loss of consciousness if inhaled in large amounts.

A major pathway leading to adverse health effects arises from spills or leaks of solvents that reach the underlying soil. Since solvents readily migrate substantial distances, the creation

of widespread soil contamination is not uncommon. This is particularly a health risk if aquifers are contaminated. Some solvents including chloroform and benzene are carcinogenic. Many others can damage internal organs like the liver, the kidneys, or the brain.

In agrochemical formulations, the organic solvents are usually present in the smaller and/or greater amount depending upon the type of formulation and agrochemicals. The use of routine organic solvents poses problems while using, manufacturing, storing, transporting the solvents and the products comprising them.

In general, agrochemical formulations especially liquid form comprises either inorganic or organic solvents. Most of the known organic solvents known in the art are non-biodegradable and highly flammable. Organic solvents- based agrochemical formulations generally use a solvent that is preferably water-immiscible to dissolve the active component completely and produces a clear homogenous liquid free from extraneous matter. Alternatively, organic solvents typically have a low flash point, are non-biodegradable, cause skin irritation and possess medium or high evaporation rate etc., but provide a clear homogenous liquid. The known agrochemical compositions further include at least a surfactant wherein the performance and dosage of the included surfactant is based on the active content and solvent in the formulation, type of active ingredient, and solubility of the active ingredient in the solvent and the required emulsion performance of the final product. In many cases, the emulsion performance shown by organic solvent can be superior to that of inorganic solvents. However, certain challenges exist with solvent usage because the solvent used are non-biodegradable and also require a large quantity of the surfactant to emulsify the formulation during dilution, prior to the application on crops. With organic solvents, during manufacturing, packing, storage, transport and use the risk of skin irritation, non biodegradability, fire hazard, air and soil pollution exists.

Moreover, the regulatory bodies around the world are now considering the public disclosure of all pesticide inert ingredients including the solvents. These regulatory bodies are making it mandatory to identify all the inert ingredients including solvents etc. on the product label. Thus, a formulation which substantially reduces or completely eliminates the need of an organic solvent to be present within the formulation and is thus completely biodegradable

would be a highly desirable formulation from a regulatory and customer acceptance point of view.

Accordingly, there is a need in the art for an agrochemical formulation that is devoid of an organic solvent or that includes an organic solvent in minimum required quantities. The present invention described herein provides such an agrochemical formulation.

It is generally desirable to prepare formulations of agrochemicals having minimum volatility to reduce the incidence of off-site injury in order to avoid any unintended pesticidal activity. The volatility of agrochemical formulations is known to cause various off-site unintended injuries. Thus, it is another challenge in the art to prepare storage stable formulations of agrochemicals having a substantially reduced volatility without compromising the other desirable properties of the formulation.

The use of herbicide combinations is a widespread and documented practice in the agricultural community. Herbicidal combinations offer significant advantages over individual applications including improved and extended weed control, reduced herbicide rates and application costs, shorter contact times for improved results in flowing water, less stringent use restrictions, improved selectivity, improved spectrum of weeds controlled, reduced cost and reduced residue problems. However, identifying appropriate herbicide application rates and combinations is essential to achieve synergistic weed control. The different individual problems discussed above for pendimethalin and clomazone make it further difficult for a skilled formulator to co-formulate the two herbicides in a manner that simultaneously reduces the staining in pendimethalin and volatility in clomazone.

The article **Effect of 18% pendimethalin + clomazone WP against weeds in transplanted Rice**, XU Xiu-jie, Zhang Xiang-quan (Jilin Yiheng Pesticide Co. Ltd., Jilin Gongzhuling 136100, China; Jilin Ruiye Pesticide Co. Ltd., Jilin Gongzhuling 136100, China) evaluated the control of 18% pendimethalin + clomazone WP against weeds in transplanted rice. It was found that excellent weed control was achieved when 18% pendimethalin + Clomazone WP was applied at 5 to 7 days after transplanting and with the dosage of 0.175 – 0.351 kg/hm². This reference does not address the staining problem associated with

pendimethalin and volatility and associated off-site injury with clomazone, particularly when the two herbicides are encapsulated together.

There is thus a need in the art for an encapsulated formulation of pendimethalin and clomazone that overcomes the aforesaid problems in the art.

Advantages of the invention:

Thus, an advantage of the present invention is a capsule suspension formulation of pendimethalin in combination with clomazone.

Another advantage of the present invention is a storage stable, improved non-staining and non-volatile capsule suspension formulation comprising pendimethalin in combination with clomazone.

Another advantage of the present invention is a non-staining, non-phytotoxic capsule suspension formulation comprising pendimethalin in combination with clomazone, wherein the volatility of clomazone is substantially reduced.

Another advantage of the present invention is a non-corrosive capsule suspension formulation comprising encapsulated pendimethalin and clomazone.

There is thus a need in the art for an encapsulated formulation of pendimethalin and clomazone that overcomes the aforesaid problems in the art. The remaining portion of the description offers at least one of these and/or any other advantages.

Summary of the Invention:

Thus, in one aspect, the present invention provides a capsule suspension formulation comprising;

microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

a second herbicide.

In another aspect, the present invention provides a capsule suspension formulation of microencapsulated pendimethalin and a second herbicide being clomazone;

said microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

said second herbicide clomazone being either co-microencapsulated with pendimethalin or being unencapsulated or being microencapsulated separately and mixed with microencapsulated pendimethalin in a predetermined ratio.

In another aspect, the present invention provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
- (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and a second herbicide and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component;
- (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and
- (d) maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient and said second herbicide.

In another aspect, the present invention provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;

- (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient, at least a second herbicide and adding a predetermined amount of a first wall component to said organic phase;
- (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and
- (d) adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and said second herbicide.

Description of Invention:

It has been surprisingly found that the presence of an alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid within the microencapsulated formulation of pendimethalin provides a substantially non-staining formulation. The term "substantially non-staining" herein denotes that such formulations comprising an alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid demonstrates surprisingly reduced staining property by a fraction of at least two to about five times in comparison with the conventional formulations comprising an inorganic salt.

It has further been found that the microencapsulated formulations according to the present invention comprising an alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid also reduce or eliminate the phytotoxicity that was observed with conventional formulations comprising an inorganic salt. Moreover, the addition of an alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid does not increase the hardness of water which was observed with the conventional formulations thereby enhancing the suspension stability of the resultant formulations. It was surprising that use of an organic salt of an alkali or alkaline earth metal led to a drastic improvement in the suspension stability of the formulations according to the present invention. The present inventors have further found that the presence of an inorganic salt was shown to corrode the container while an organic salt did not corrode the container in which it was placed and/or prepared. The formulations according to the present invention were found to be storage stable. Without wishing to be bound by theory, it is believed that the presence of an alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid further prevents the early rupture of the polymeric capsule wall.

In an embodiment, the microencapsulated formulations of the present invention comprise at least another herbicide, which may be either co-microencapsulated with pendimethalin or may be unencapsulated or may be microencapsulated separately and admixed with microencapsulated pendimethalin in a predetermined ratio. In an embodiment, the preferred co-herbicide is clomazone.

Clomazone has been known to be used with a high boiling inert organic solvent in order to reduce its volatility, such as in US 5583090 or US 5597780. It has been surprisingly found that encapsulated pendimethalin, when formulated together with clomazone, eliminates the need for clomazone to be dissolved in an organic solvent and yet does not lead to an increase in the volatility and therefore unintended plant injury due to clomazone volatility. Thus, a substantial reduction in the volatility of clomazone was observed when it was formulated with encapsulated pendimethalin without requiring the presence of an organic solvent.

In one embodiment, clomazone may be co-microencapsulated with pendimethalin, wherein both of these herbicides are co-encapsulated together within the microcapsules.

In another embodiment, unencapsulated clomazone is co-formulated with encapsulated pendimethalin to provide the capsule suspension formulations according to the present invention.

In another embodiment, encapsulated clomazone is admixed with encapsulated pendimethalin in a predetermined ratio.

Thus, in one aspect, the present invention provides a capsule suspension formulation comprising;

microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

a second herbicide.

Preferably, the second herbicide may be co-microencapsulated with pendimethalin or it may be unencapsulated or it may be encapsulated separately and admixed with encapsulated pendimethalin in a predetermined ratio.

Therefore, in this aspect, the present invention provides a capsule suspension formulation of microencapsulated pendimethalin and a second herbicide;

said microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

said second herbicide being either co-microencapsulated with pendimethalin or being unencapsulated or being microencapsulated separately and mixed with microencapsulated pendimethalin in a predetermined ratio.

In an embodiment, the selection of the second herbicide is not particularly limiting. The second herbicide may be any herbicide that is known in the art. Preferably, the second herbicide is a volatile herbicide i.e. a herbicide that is known to be volatile. It is usually desirable in the art to reduce or suppress the volatility of these notoriously volatile herbicides. The present invention surprisingly results into suppression of the volatility of the second herbicide.

In an embodiment, the second herbicide is a herbicide that is susceptible to vapor drift. Typically such herbicides are short chain ester herbicides such as 2,4-D esters, MCPA esters, triclopyr and picloram.

Preferably, the second herbicide is clomazone.

In another embodiment, the second herbicide is clomazone. It has been surprisingly found that the presence of encapsulated pendimethalin, either within the same microcapsule or being present as separate microcapsules, reduces the volatility of clomazone thereby

surprisingly reducing the off-site injury while simultaneously reducing the staining problem in pendimethalin. Further, the surprising reduction in volatility of clomazone in the presence of microencapsulated pendimethalin was observed irrespective of whether or not clomazone was encapsulated, and when it was encapsulated, irrespective of whether it was co-microencapsulated within the same microcapsule or was microencapsulated separately. Especially, it was found that co-microencapsulating clomazone with pendimethalin within the same microcapsule led to substantially reduced clomazone free content and controlled release rate of clomazone with reduced vapor pressure thereby causing reduced off-site injury caused due to clomazone.

Thus, in this aspect, the present invention provides a capsule suspension formulation of microencapsulated pendimethalin and a second herbicide being clomazone;

said microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

said second herbicide clomazone being either co-microencapsulated with pendimethalin or being unencapsulated or being microencapsulated separately and mixed with microencapsulated pendimethalin in a predetermined ratio.

It was considered surprising as the use of an organic solvent, particularly a high boiling inert organic solvent is known to reduce the volatility of clomazone. It has been found that co-microencapsulating clomazone with pendimethalin within the same microcapsule or admixing microencapsulated pendimethalin with unencapsulated clomazone or microencapsulated clomazone eliminates the need for clomazone to be dissolved in a high boiling inert organic solvent prior to being encapsulated.

In a preferred embodiment, said first and second phases are preferably an aqueous phase and an organic phase. It should be understood however that said aqueous and organic phases are not particularly limiting. The interfacial polymerization reactions suitable for encapsulated formulations according to the present invention may be prepared by reaction

between the wall forming components present in two substantially immiscible liquids, of which said organic and aqueous phases constitute a preferred embodiment. Moreover, the two walls forming components may be either same or different.

In another aspect, the present invention provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
- (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and a second herbicide and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component;
- (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and
- (d) maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient.

In an embodiment, the second herbicide is preferably clomazone. However, it is not essential to co-microencapsulate clomazone as beneficial reduction in the volatility of clomazone is observed when (a) unencapsulated clomazone is admixed with microencapsulated pendimethalin; and when (b) separately encapsulated clomazone is admixed with separately encapsulated pendimethalin and the microcapsules are mixed in a predetermined ratio.

Thus, in another aspect, the present invention also provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
- (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient, at least a second herbicide and adding a predetermined amount of a first wall component to said organic phase;

- (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and
- (d) adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient.

The capsule polymeric wall of the present invention may be any known shell wall material and is preferably selected from a polyurea, a polyurethane, a polyamide, a polycarbonate, a polysulfonamide shell wall or a crosslinked or non-crosslinked combinations thereof. Preferably, the capsule polymeric wall is a polyurea wall.

The capsule polymeric wall of the present invention is formed using interfacial polymerization by contacting said first wall forming component with a second wall forming component as is conventionally known in the art.

The first wall forming component is preferably selected from a polyisocyanate, a polyacid chloride, a polychloroformate and a polysulfonyl chloride. The second wall forming component is preferably selected from a polyamine and polyol. Preferably, a polyisocyanate reacts with a polyamine to form a polyurea capsule wall of the present invention.

The preferred polyisocyanates as the first wall forming component may be selected from tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethene-4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenylene isocyanate, 2,4,4'-diphenyl ether triisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate and 4,4'4"-triphenylmethane triisocyanate. A preferred polyisocyanate first wall forming component is polymethylene polyphenylisocyanate.

The preferred polyamines as the second wall forming components may be selected from ethylenediamine, propylene-1,3-diamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, 4,9-dioxadodecane-1, 12-diamine, 1,3-phenylenediamine, 2,4- and 2,6-toluenediamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane or acid

addition salt thereof. The preferred polyamine according to the present invention is diethylenetriamine.

The first wall forming component comprises from about 0.1% to about 20% by weight of the organic phase of the present invention. The second wall forming component is preferably present in an amount of about 0.3% to 7.5% by weight relative to the total weight of the formulation.

In a further preferred embodiment, the preferred polyurea polymeric shell wall may be formed by a self-condensation reaction of a polyisocyanate wall forming component. In this embodiment, the process for the preparation of the capsule suspension formulation according to the present invention comprises establishing a physical dispersion of an organic phase in the aqueous phase. In this embodiment, the organic phase comprises the organic isocyanate intermediate such as hereinabove described along with the pendimethalin active ingredient.

Thus, in another aspect, the present invention provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
- (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and a herbicidally effective amount of clomazone and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component;
- (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and
- (d) maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient.

In an embodiment, the emulsion of said organic phase in said aqueous solution may be preferably heated to a temperature of between 20°C to about 100°C, preferably to about 35 – 85°C to accelerate the self-condensation of the polyisocyanate pre-polymer.

However, irrespective of whether self condensation of the first wall forming component is preferred or condensation between a first and a second wall forming component is preferred, the relative quantities of the organic and the aqueous phases are not critical for the process of the present invention. Typically, the organic phase may comprise upto about 75% by volume of the total emulsion and comprises discrete droplets of an organic solution dispersed in the aqueous solution.

The droplet size in the emulsion was not found critical to the formulation and process of the present invention but may be found between 0.5 microns to about 4000 microns, which may be further adapted using a high shear device to preferably about 1 micron to about 100 microns. It has further been found that the in situ self condensation polymerization reaction is self terminating and is generally allowed to run to completion. The reaction typically runs to completion within the span of a few minutes to a few hours. In a preferred embodiment, the reaction is typically allowed to run for about 2 to 3 hours.

However, the preferred polyurea polymeric shell may be formed by a self-condensation reaction of a preferred polyisocyanate using other preferred methods. In one such preferred embodiment, the formation of the polyurea capsule enclosure around the dispersed organic droplets could be brought about by (a) dispersing the organic phase droplets in the continuous aqueous phase to form an emulsion followed by heating the emulsion resulting therefrom; or (b) heating the continuous aqueous phase and dispersing the organic phase droplets in the heated continuous aqueous phase to form the emulsion thereby effecting the desired self-condensation reaction at the interface between the organic droplets and the aqueous phase.

The alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid as used herein is preferably selected from alkali or alkaline earth metal salt of a weak organic acid selected from acetic acid, propionic acid, citric acid, fumaric acid, tartaric acid, oxalic acid, succinic acid, valeric acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid and phthalic acid.

The preferred alkali metal is selected from sodium and potassium. In a more preferred embodiment, the preferred alkali metal is sodium.

In another preferred embodiment, the alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid is selected from sodium acetate or disodium succinate.

The aqueous solution comprises at least one surfactant. Preferably, the surfactant may be selected from the group comprising ethoxylated lignosulfonic acid salts, lignosulfonic acid salts, oxidized lignins, lignin salts, salts of styrene-maleic anhydride copolymers, polyvinyl alcohol, salts of partial esters of styrene-maleic anhydride copolymers, partial salts of polyacrylic acid and partial salts of polyacrylic acid terpolymers.

Preferably, the surfactant is lignosulfonate of calcium or sodium.

Preferably, the surfactant is present in an amount of about 0.2% to about 5% by weight of the formulation.

The aqueous solution of the present invention includes an alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid or mixtures thereof in an amount of from about 2% to about 55% by weight of the formulation.

The term "**herbicidally effective amount**" of pendimethalin or clomazone is that quantity of pendimethalin or clomazone respectively which when applied in that amount will provide the required control of weeds. The particular amount is dependent upon many factors including, for example, the crop, weeds sought to be controlled and environmental conditions. The selection of the proper quantity of active agent to be applied, however, is within the expertise of one skilled in the art and is not considered particularly limiting.

The microencapsulated formulations according to the present invention comprise from about 5% to about 60% of pendimethalin active ingredient.

In a preferred embodiment, the polymeric shell wall according to the present invention constitutes from about 1% by weight to about 20% by weight of the formulation. In another

preferred embodiment, the polymeric shell wall constitutes about 2.5% by total weight of the formulation.

The microcapsules of the present invention preferably have a particle size of about 2 micrometers to 50 micrometers.

Preferably, the capsule suspension formulations of the present invention comprise an anti-foam in an amount of about 0.01% to about 5% by weight of the formulation. Such suitable anti-foams are conventionally known in the art and are not particularly limiting.

The capsule suspension of the present invention may further include a rheology modifier. The preferred rheology modifier includes xanthan gum and clay, which may be present in an amount of about 0.01% to about 3% by weight of the formulation.

The capsule suspension formulation according to the present invention may further be neutralized with a mineral acid to regulate the pH within the desired range. Accordingly, the formulations according to the present invention additionally comprises from about 0.1% to about 10% of a neutralizing acid, which may be a mineral or an organic acid. Preferably, the mineral acid is hydrochloric acid.

Another advantage of the addition of a neutralizing acid is that the added acid combines with the unreacted amines to form an ammonium salt, which substantially reduces the amount of external salt addition required for achieving an appreciable non-staining property. The addition of a neutralizing acid is particularly beneficial in reducing the level of inorganic salt of the prior art formulations, which has been reported to aggravate the problem of phytotoxicity in various tested plants. In this embodiment of the present invention, a significantly large quantity of amines in excess may be employed to further reduce the external addition of a salt by in situ generation of a larger amount of salt upon reaction with the neutralizing acid.

In a preferred embodiment, the formulations according to the present invention may additionally comprise a biocide in an amount of from about 0.01% to about 3% by weight of the formulation.

In another aspect, the present invention also provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid and optionally heating said aqueous solution;
- (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and a herbicidally effective amount of clomazone and adding a predetermined amount of a first wall component to said organic phase;
- (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion and optionally heating said formed emulsion; and
- (d) adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient.

Preferably, said step of forming an aqueous solution comprises heating tap water to an elevated temperature, preferably about 60°C and adding said surfactant and said alkali or alkaline earth salt of an organic acid. In a preferred embodiment, an anti-foam is also added to said aqueous solution.

In another preferred embodiment, said first wall forming component is preferably added to said molten pendimethalin while stirring. In an embodiment, a herbicidally effective of clomazone, when added to molten pendimethalin, eliminates the need for clomazone to be dissolved in a high boiling inert organic solvent thereby eliminating the use of an organic solvent.

In yet another preferred embodiment, said step of dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion is carried out to a desired particle size.

In another preferred embodiment, subsequent to the addition of the second wall forming component to the emulsion, the reaction is allowed to continue for a predetermined time, preferably one hour under stirring while the reaction is maintained at an elevated temperature.

Subsequently, the reaction mixture is neutralized with an inorganic acid, preferably hydrochloric acid. The neutralization is carried out preferably to attain a formulation pH of from about 6.5 to about 7.5.

Subsequently, xanthan gum is preferably added under stirring.

In a preferred embodiment, a biocide is added to obtain the target formulation.

In a preferred embodiment, the process of the present invention is carried out at an elevated temperature to maintain the pendimethalin active ingredient in a molten state and to enhance the rate of polymeric wall formation. In this embodiment, the process of the present invention is preferably carried out at a temperature of about 35°C to about 85°C, and is more preferably conducted at a temperature of about 50°C to 65°C.

The release rate of the formulations according to the present invention preferably varied from about 100 ng to about 145 ng, while the free active ingredient was measured from about 0% to about 0.2% by weight of the formulation.

In another embodiment of the present invention, clomazone is encapsulated separately and admixed with microencapsulated pendimethalin in a predetermined ratio. In this embodiment, microencapsulated clomazone is separately produced by a microencapsulation process. In this embodiment, a herbicidally effective amount of clomazone is encapsulated within a polymeric shell wall of microcapsules. In this embodiment, clomazone is preferably dissolved in a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes, the organic solution obtained thereby is thereafter encapsulated. In an embodiment, the preferred adjuvant is selected from an epoxidized oleochemical and low molecular weight polymers and copolymers of terpenes. Preferably, an epoxidized oleochemical is selected from epoxidized soybean oil and epoxidized linseed oil although other epoxidized vegetable oils are not excluded.

Preferably, the low molecular weight terpenes includes pinene polymers and homopolymers and copolymers thereof. Still more preferably, the preferred pinene polymers are α – and β –

pinene copolymers and/or Piccolyte AO. Preferably, the aforesaid α – and β – pinene copolymers are manufactured by various processes that include formation of a dimer, trimer or a polymer of α – and β – pinene.

Thus, in another aspect, the present invention provides a storage stable capsule suspension formulation comprising:

microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

microencapsulated clomazone, said microencapsulated clomazone comprising a herbicidally effective amount of clomazone encapsulated within a polymeric shell wall of microcapsules, said microcapsules characterized in comprising a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes;

wherein the storage stable capsule suspension formulation comprises said microencapsulated pendimethalin and microencapsulated clomazone admixed in a predetermined ratio.

In this embodiment, the polymeric wall encapsulating clomazone is formed by an interfacial polymerization reaction occurring between an organic phase dispersed in an aqueous phase. In a preferred embodiment, the organic phase comprises a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes.

In this embodiment, the presence of the aqueous and organic phases for interfacial polymerization encapsulating clomazone are not particularly limiting. The interfacial polymerization reactions suitable for encapsulated clomazone component of the capsule suspension formulations according to the present invention may be prepared by reaction between the wall forming components present in two substantially immiscible liquids, of which said organic and aqueous phases constitute a preferred embodiment. Moreover, the

two walls forming components may be either same or different or these same or different wall forming components may be comprised within the first phase only or in the second phase only or distributed between said first and second immiscible phases.

In another aspect, the present invention provides a process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

- (a) preparing encapsulated pendimethalin component by a process comprising forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component; dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and either maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient or adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient;
- (b) preparing encapsulated clomazone component by a process comprising forming an aqueous solution comprising at least one surfactant; forming an organic phase by adding a herbicidally effective amount of clomazone to a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes and adding a first wall forming component to said organic phase; dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and adding a second wall forming component to said emulsion and allowing said second wall forming component to react with said first wall forming component comprised within said emulsion to form a polymeric wall encapsulating said herbicidally effective amount of clomazone; and

(c) admixing said encapsulated pendimethalin and encapsulated clomazone components in a predetermined ratio.

In an embodiment, the capsule polymeric wall encapsulating the clomazone component of the present invention may be any known shell wall material and is preferably selected from a polyurea, a polyurethane, a polyamide, a polycarbonate, a polysulfonamide, a urea formaldehyde, a melamine formaldehyde resin, a melamine urea resin, a gelatine/gum arabic shell wall or crosslinked or non-crosslinked combinations thereof. Preferably, the capsule polymeric wall is a polyurea wall.

In this embodiment, the polymeric shell wall of the clomazone component may be prepared using substantially the method that is described above for the preparation of the pendimethalin component.

In an embodiment of the process for the preparation of the clomazone component, dispersing said aqueous solution in said organic phase to obtain the emulsion comprises mixing said aqueous solution in the organic phase at high speed agitation in order to obtain an emulsion. Preferably, the emulsion comprises particles between 0.1 microns to 200 microns, preferably between 1 micron and 50 microns and more preferably between 2 microns and 10 microns.

In another embodiment of the process for the preparation of the clomazone component, allowing said wall forming components to react with each other comprises allowing a chemical reaction to occur with or without heat for a predetermined amount of time until complete polymerization occurs. Preferably, complete polymerization of the wall forming components occurs between 15 minutes and 5 hours, preferably between half an hour and 4 hours and more preferably between half an hour and 2 hours.

The interfacial polymerization between the wall forming components can be carried at ambient temperature or at an elevated temperature. Accordingly, the temperature range for the reaction is between 5°C and 90°C, preferably between 10°C and 70°C and more preferably between 15°C and 60°C.

In another embodiment of the process for the preparation of the clomazone component, allowing said wall forming components to react with each other comprises maintaining the emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the polymerization reaction between said wall forming components such that the liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing clomazone active ingredient.

The capsule polymeric wall of the clomazone component of the present invention is formed using interfacial polymerization by contacting said second wall forming component added to the aqueous solution with a first wall forming component present within the organic phase as is conventionally known in the art. The first wall forming component is preferably selected from a polyisocyanate, a polyacid chloride, a polychloroformate and a polysulfonyl chloride. The second wall forming component is preferably selected from a polyamine and/or polyol. Preferably, a polyisocyanate reacts with a polyamine to form a polyurea capsule wall of the present invention.

The preferred polyisocyanates as the first wall forming component may be selected from tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenylene isocyanate, 2,4,4'-diphenyl ether triisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate and 4,4'4"-triphenylmethane triisocyanate. A preferred polyisocyanate first wall forming component is toluene diisocyanate or polymethylene polyphenylisocyanate.

The preferred polyamines as the second wall forming components may be selected from ethylenediamine, propylene-1,3-diamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, 4,9-dioxadodecane-1, 12-diamine, 1,3-phenylenediamine, 2,4- and 2,6-toluenediamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane or acid addition salt thereof. The preferred polyamine according to the present invention is selected from ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine and tetraethylenepentamine.

The first wall forming component present within the organic phase comprises from about 2% to 25% by weight of the organic phase, preferably from 5% to 20 % by weight. The second wall forming component present in the aqueous phase represents from 0.3% to 7% by weight of the total weight of the formulation, preferably 1% to 5% by weight.

The relative quantities of the organic and the aqueous phases are not critical for the process of the present invention. Typically, the organic phase may comprise up to about 75% by volume of the total emulsion and comprises discrete droplets of an organic phase dispersed in the aqueous solution.

The droplet size in the emulsion was not found critical to the formulation and process of the present invention but may be found between 0.1 microns to 200 microns, preferably between 1 micron and 50 microns, which may be further adapted using a high shear device to preferably about 2 microns to about 10 microns.

In an embodiment, the wall forming reaction during the preparation of the clomazone component typically runs to completion within the span of a few minutes to a few hours. In a preferred embodiment, the reaction is typically allowed to run for about half an hour till about 2 to 3 hours.

The aqueous solution comprises at least one surfactant. Preferably, the surfactant may be selected from the group comprising ethoxylated lignosulfonic acid salts, lignosulfonic acid salts, oxidized lignins, lignin salts, salts of styrene-maleic anhydride copolymers, polyvinyl alcohol, salts of partial esters of styrene-maleic anhydride copolymers, partial salts of polyacrylic acid and partial salts of polyacrylic acid terpolymers.

Preferably, the surfactant is lignosulfonate of calcium or sodium or mixtures thereof or a modified kraft lignin with a high sulfonic acid group or a combination thereof in any suitable proportion.

Preferably, the surfactant is present in an amount of about 0.5 % to about 1.5 % by weight of the formulation.

The term "**herbicidally effective amount**" of clomazone is that quantity of clomazone which when applied in that amount will provide the required control of weeds. The particular amount is dependent upon many factors including, for example, the crop, weeds sought to be controlled and environmental conditions. The selection of the proper quantity of active agent to be applied, however, is within the expertise of one skilled in the art and is not considered particularly limiting.

A stabilizing effective amount of a adjuvant for the clomazone component is selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes is an amount sufficient to substantially increase the plasticity of the encapsulating polymeric shell wall and consequently minimize the volatility of clomazone to produce a storage stable agrochemical composition having a commercially reasonable shelf life of at least about 2 years. For example, a stabilizing effective amount of adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes can be upto about 70% by weight of the organic phase in the formulation.

The microencapsulated formulations according to the present invention comprise from about 10 % to about 50 % of clomazone active ingredient by weight of the clomazone component of the capsule suspension formulation of the invention.

In a preferred embodiment, the polymeric shell wall according to the present invention constitutes from about 20 % by weight to about 40 % by weight of the organic phase in the clomazone component in the formulation. In another preferred embodiment, the polymeric shell wall constitutes about 31 % by total weight of the organic phase in the clomazone component of the formulation.

Preferably, the clomazone component of the formulations of the present invention comprises an anti-foam in an amount of about 0.01% to about 5% by weight of the clomazone component. Such suitable anti-foams are conventionally known in the art and are not particularly limiting.

The capsule suspension of the present invention may further include a rheology modifier. The preferred rheology modifier includes xanthan gum and/or clay, which may be present in

an amount of about 0.01 % to about 1 % by weight of the clomazone component of the formulation.

The capsule suspension formulation according to the present invention may further be neutralized with a mineral acid to regulate the pH within the desired range. Accordingly, the formulations according to the present invention additionally comprises from about 0.1% to about 10% of a neutralizing acid, which may be a mineral or an organic acid. Preferably, the mineral acid is hydrochloric acid.

In a preferred embodiment, the formulations according to the present invention may additionally comprise a biocide in an amount of from about 0.01% to about 3% by weight of the formulation.

In a most preferred embodiment, said epoxidized fatty ester is an epoxidized oleochemical and more preferably is epoxidized soybean oil. In a further preferred embodiment, the preferred stabilizing agent may be a polymer or a copolymer of terpenes.

The preferred epoxidized fatty esters according to the present invention may further be selected from epoxidized palm oil, epoxidized rapeseed oil, epoxidized sunflower oil, epoxidized peanut oil, epoxidized cottonseed oil, epoxidized palm kernel oil, epoxidized coconut oil, epoxidized soybean oil, epoxidized olive oil and epoxidized linseed oil. Preferably, epoxidized soybean oil or epoxidized linseed oil may be used. However, it should be understood that the choice of the particular vegetable oil is not particularly limiting.

The preferred polymers and copolymers of terpenes includes low molecular weight saturated or unsaturated polymers and copolymers of terpenes. These polymers and copolymers of terpenes may be preferably selected from α – and β - pinene copolymers, chemically modified terpenes such as terpenoids, rosins, rosin esters, terpene polyamides, styrenated terpenes, terpene phenolics, phenol-modified copolymer of styrene and alpha methyl styrene with terpenes.

In an embodiment, the capsule suspension formulation of the present invention comprises a mixture of the pendimethalin component and the clomazone component in a predetermined

ratio. In an embodiment, the pendimethalin component and the clomazone component are admixed in ratio of from about 1:10 to about 10:1.

In another non-limiting embodiment, the pendimethalin component and the clomazone component are admixed in a ratio of from about 1:2 to about 1:3.

The invention further relates to a method for controlling weeds at a locus by applying to the locus of the weeds a herbicidally effective amount of a microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin either being co-encapsulated with clomazone or being admixed in a predetermined ratio with unencapsulated clomazone or encapsulated clomazone.

Preferably, the present invention provides a method for controlling undesirable plant species which comprises applying to the foliage of the plants or to the soil or water containing seeds or other propagating organs thereof, a herbicidally effective amount of a microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin either being co-encapsulated with clomazone or being admixed in a predetermined ratio with unencapsulated clomazone or encapsulated clomazone.

In an embodiment of the aforesaid aspect of the invention, the method comprises administering encapsulated pendimethalin in the locus of the weeds or to the foliage of the plants or to the soil or to water containing seeds or other propagating organs, wherein said locus or soil or foliage of water is also administered unencapsulated or encapsulated clomazone either concurrently or sequentially in any sequence. Preferably, clomazone is co-microencapsulated with pendimethalin and applied concurrently to the desired site.

In an embodiment, either the encapsulated pendimethalin component or the encapsulated clomazone could be administered first, followed by the sequential administration of the remaining component. Thus, in this embodiment, the method comprises administering a first encapsulated component in the locus of the weeds or to the foliage of the plants or to the soil or to water containing seeds or other propagating organs, wherein said locus or soil or foliage of water is also administered the second encapsulated component either concurrently or sequentially in any sequence. In this embodiment, the first encapsulated

component is encapsulated pendimethalin and the second encapsulated component is encapsulated clomazone.

In another embodiment, the first encapsulated component is encapsulated clomazone and the second encapsulated component is encapsulated pendimethalin.

Therefore, in another aspect, the present invention also provides a combination kit for administration to a locus of the weeds or to the foliage of the plants or to the soil or to water containing seeds or other propagating organs, said combination kit comprising:

- (a) a first encapsulated component;
- (b) a second encapsulated component;
- (c) an instruction manual comprising instructions for administering the two encapsulated components.

In an embodiment of this aspect of the invention, the first encapsulated component is encapsulated pendimethalin and the second encapsulated component is encapsulated clomazone.

In another embodiment of this aspect of the invention, the first encapsulated component is encapsulated clomazone and the second encapsulated component is encapsulated pendimethalin.

Preferably, clomazone is co-microencapsulated with pendimethalin and applied concurrently to the desired site.

In an embodiment, the combination kit of the present invention includes an instruction manual. The instruction manual includes instructions for administering the two encapsulated components.

In an embodiment, the instruction manual includes instructions for administering the encapsulated components at a locus or to a foliage of the plants or to the soil or to water containing seeds or other plant propagating organs.

In another embodiment, the instruction manual includes instructions for admixing the first encapsulated component with a second encapsulated component in a predetermined ratio. In an embodiment, the instruction manual instructs an user to admix the pendimethalin component and the clomazone component in a ratio of from about 1:10 to about 10:1, preferably in a ratio of from about 1:2 to 1:3.

In yet another embodiment, the instruction manual includes instructions for administering the encapsulated components sequentially. In this embodiment, the instructions include administering the first encapsulated component followed by a sequential administration of the second encapsulated component after a predetermined amount of time. In this embodiment, the first encapsulated component is encapsulated pendimethalin and the second encapsulated component is encapsulated clomazone.

In another embodiment, the first encapsulated component is encapsulated clomazone and the second encapsulated component is encapsulated pendimethalin.

In an embodiment, the combination kit is packed in a package or a carton. In another embodiment, the instruction manual may be printed on said package or carton or may be printed on a booklet that may be included within the package or the carton.

Advantageously, the microcapsule formulations prepared according to the present invention or obtainable by the process of the present invention may be used directly as herbicidal compositions or may be diluted with water for use.

Alternatively, additional ingredients such as anti-settling agents, pH-adjusters, anti-freeze agents and the like may be added to the microcapsule compositions prepared by the process of the present invention to form concentrated microcapsule herbicidal compositions without departing from the scope of the present invention.

The invention shall now be described with reference to the following specific examples. It should be noted that the example(s) appended below illustrate rather than limit the invention, and that those skilled in the art will be able to design many alternative embodiments without departing from the scope of the present invention.

Example 1:

An aqueous solution was created by heating tap water to 60°C while adding sodium lignosulfonate and subsequently sodium acetate, then antifoam while stirring. A sufficient quantity of water was separately preserved for the amine and gum preparations. Meanwhile, organic phase was formed by melting pendimethalin technical to 60°C and then adding polymethylene polyphenylisocyanate and a herbicidally effective amount of clomazone while stirring. The aqueous and organic phases were maintained at 60°C throughout reaction. The organic phase was emulsified in the aqueous solution till the desired particle size. DETA (amine) was added to the resultant emulsion. Reaction was allowed to proceed for 1 hour while maintaining heat at 60°C under stirring. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature for 15 minutes before neutralizing with HCl. The formulation was neutralized to pH 8.0 in cold conditions or at a pH of 7 in warmer conditions. The neutralized formulation was filtered through a 60 mesh sieve. A xanthan gum – water slurry was separately prepared and added to the above formulation under strong stirring conditions for at least 15 minutes to have a complete development of the gum. Lastly, a biocide was added and the final product was filtered through a 60-mesh sieve. The particle size was measured using a Horiba LA-910 or CILAS 1064. The resultant formulation was compared to the properties of conventionally marketed formulation.

Table 1 below is the composition of the formulation obtained by the process described in the above process.

Phase	Component	Example 1
Water phase	Water	32.631
	Sodium lignosulfonate	2.5
	Sodium acetate	15.00
Oil phase	Pendimethalin technical 27 @ 96%	28.125
	Polymethylene polyphenylisocyanate	1.853
	Clomazone 11.5 @ 96%	11.917

Amines	DETA (x 2)	0.954
	Water	3.00
Others	Neutralizing acid	1.020
	Xathane 2 % gum	3.00

Staining Measurement

The staining measurements reported above were measured with the help of a Hunter LabScan XE colorimeter. Each reported test was repeated five times to confirm the staining or non-staining nature of the tested samples on different samples and under different testing conditions. In order to conclude the improvement in the non-staining properties of the formulations of the present invention, staining tests were conducted on duct tape and repeated to cloth tape to reconfirm the findings.

In the tests reported above, the colorimeter measured the staining color left on the substrate by assigning three values L^* , a^* and b^* to the stain which corresponded to the lightness/darkness measurement, redness/greenness measurement and the yellowness/blueness measurement respectively. The differences between these measured for each tested sample i.e. that according to the present invention and the conventionally known sample and that of a standard sample were calculated as delta (Δ) values respectively:

$\Delta a^* = a^* (\text{sample}) - a^* (\text{standard})$, wherein $+\Delta a^*$ meant sample was redder than standard and $-\Delta a^*$ meant the sample was greener than the standard;

$\Delta b^* = b^* (\text{sample}) - b^* (\text{standard})$, wherein $+\Delta b^*$ meant the tested sample was yellower than standard and $-\Delta b^*$ meant the sample was bluer than standard;

$\Delta L^* = L^* (\text{sample}) - L^* (\text{standard})$, wherein $+\Delta L^*$ meant the sample was lighter than the standard and $-\Delta L^*$ meant the sample was darker than the standard.

The total color or staining value, ΔE , was thereafter calculated using the following formula:

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

A greater value of ΔE corresponded to a greater degree of staining. The stain samples were prepared on cloth tape (Scotch Glass Cloth Electrical Tape) or duct tape- (Tesa, BDF Beiersdorf White Duct Tape). These tapes were chosen in order to investigate possible differences in staining potential of the formulations on different surfaces. The substrates consisted of 2 inch by 2 inch (5 cm by 5 cm) squares cut from transparent paper with a piece of tape on the center. Enough formulation was applied to the tapes to create a $\frac{3}{4}$ inch (2 cm) diameter circle. The formulations were left on the tape for 15 minutes and then rinsed off completely with a water squirt bottle. Color/stain testing was then performed within 30 minutes of when samples were rinsed. Blank samples of tapes without formulation were tested first on the equipment to subtract out color values inherent to the tapes themselves. Stain samples were prepared in duplicate and each sample was measured twice, once in a horizontal orientation and once in a vertical orientation on the colorimeter to cancel the effects of the tape's directional grain. This yielded four data points for each stain sample. Therefore, the total staining measurement for the sample according to the invention and for the conventional samples was calculated for cloth tape and duct tape using the above formula. Without wishing to be bound by theory, it was believed that pendimethalin having an intense staining property, would tend to adsorb strongly on organic surfaces such as polyester, cloth, paper etc. Hence, it was believed that a comparison of the common surfaces such as first aid tape, cloth tape, duct tape would provide a close reflection of actual staining a farmer would encounter as a daily routine.

It was thus surprisingly found that the capsule suspension formulation of the present invention, and more specifically the encapsulated pendimethalin component thereof, afforded a substantially non-staining activity upon its use. The staining effect was found to have reduced by a fraction of about 5 or at least by a fraction of about 2 comparative to the hitherto known formulation containing encapsulated pendimethalin.

Specifically, it was surprisingly found that the pendimethalin component of the capsule suspension formulation according to the present invention displayed a staining DE of only 2.44 and 1.49 on cloth tape and duct tape respectively, whereas the closest commercial formulation displayed a staining measurement of 11.22 and 2.19 respectively. Without wishing to be bound by theory, it is believed that the presence of an alkali or alkaline earth

metal salt of an organic acid prevented the rupture of the polymeric capsule wall and reduced the staining property of the conventional microencapsulated pendimethalin formulations, and consequently the staining properties of the capsule suspension formulation of the present invention.

Further staining tests were conducted on various substrates comparing the staining property of the encapsulated pendimethalin component of the capsule suspension formulations according to the present invention comprising other organic salts of alkali and alkaline earth metals vis-à-vis the formulations comprising an inorganic salt. Again, greater ΔE represented greater staining.

Table 2 demonstrates the cumulative stain value measurements total for cloth tape and first aid tape for the pendimethalin component of the capsule suspension formulation according to the present invention comprising disodium succinate versus a commercially available encapsulated pendimethalin formulation comprising an inorganic salt, which is further compared to a formulation substantially free of a salt. It was surprisingly found that the formulation comprising disodium succinate (8.600) was only half as staining as the commercially available formulation (16.348).

ΔE	Cloth Tape	First aid tape	Sum
Commercial formulation	7.453	8.895	16.348
No salt	7.735	18.220	25.955
Disodium succinate	4.220	4.380	8.600

($\Delta E_{SD} = 0.5$)

Table 3 demonstrates the stain value measurements total for cloth tape for the encapsulated pendimethalin component of the capsule suspension formulation according to the present invention comprising sodium acetate versus a commercially available encapsulated pendimethalin comprising an inorganic salt, which is further compared to a formulation substantially free of a salt. It was surprisingly found that the formulation comprising sodium acetate (2.780) was only a third as staining as the commercially available formulation (7.453).

ΔE	Cloth tape
Sodium acetate	2.780
Commercial formulation	7.453
No salt	7.735

($\Delta E_{SD} = 0.5$)

Table 4 demonstrates the stain value measurements for first aid tape for the encapsulated pendimethalin component of the capsule suspension formulation according to the present invention comprising disodium succinate versus a commercially available formulation comprising an inorganic salt, which is further compared to a formulation substantially free of a salt. It was surprisingly found that the formulation comprising disodium succinate (4.380) was only half as staining as the commercially available formulation (8.895).

ΔE	First aid tape
Disodium succinate	4.380
Commercial formulation	8.895
No salt	18.220

($\Delta E_{SD} = 0.5$)

Fig 2 depicts a comparison of three separate sodium acetate formulations having the same formulation as the pendimethalin component of the present invention vis-à-vis the staining measured for commercial formulation measured on a duct tape. All three batches comprising sodium acetate exhibited ΔE values of 1.14, 1.60 and 1.84 which was only about half of the ΔE exhibited by the commercial formulation, 3.19.

Fig 3 depicts a comparison of two separate sodium acetate formulations having the same formulation as the pendimethalin component of the present invention vis-à-vis the staining measured for commercial formulation measured on a first aid tape. The two batches comprising sodium acetate exhibited ΔE values of 4.06 and 5.41 which was only about half of the ΔE exhibited by the commercial formulation, 9.01.

Fig 4 depicts a comparison of sodium acetate formulation as the pendimethalin component of the present invention vis-à-vis the staining measured for commercial formulation

measured on a paper tape. The batch comprising sodium acetate exhibited ΔE values of 2.57 which was only about half of the ΔE exhibited by the commercial formulation, 4.84.

Fig 5 depicts a comparison of four separate sodium acetate formulations having the same formulation as the pendimethalin component of the present invention vis-à-vis the staining measured for commercial formulation measured on a cloth tape. The batches comprising sodium acetate exhibited ΔE values of 2.21, 2.67, 2.93 and 6.05 which was only about one-third to about half of the ΔE exhibited by the commercial formulation, 11.22.

Indirect Staining Evaluation:

The relative staining evaluation was performed indirectly by seeding the microcapsulés formulation directly on scotch tape and observing after a time period of 2-3 hours. The pendimethalin stain was seen on the tapes after washing out the applied formulations. The extent of staining on the cloth tapes were determined quantitatively by extracting pendimethalin with methanol and analyzing it on GC.

Scotch Tape – 231 was used for stain evaluation. A 4.8 cm X 4.8 cm (23.04 cm² piece of tape was pasted in a petri-dish. The respective samples in an amount of 0.25 – 0.35 gram were applied on the tape and spread on the tape carefully. The formulations applied tapes were then kept for 2-3 hours at room temperature. The tapes were then washed under water shower without rubbing to remove the applied formulations. The tapes were then observed for pendimethalin stains. The stains were then quantified by extracting the deposited pendimethalin, which is primarily responsible for staining, with methanol. The deposited amount of pendimethalin was quantified by GC using internal standard method against standard pendimethalin solution. The results of the confirmatory pendimethalin staining experiments were tabulated as hereunder:

Sample	Tape	Mg of Pendimethalin stain /cm ² in 3 hr.	average Mg of Pendimethalin stain /cm ² in 3 hr.	Rating of Pendimethalin staining in 3 hr. relative to the EC formulation
Pendimethalin 26.75% + clomazone 11.25% Co-encapsulated CS	scotch-1	0.00000488	0.00000400	0.26
	scotch-2	0.00000312		
UPL -Pendimethalin 38.7 % CS	scotch-1	0.00000480	0.00000464	0.30
	scotch-2	0.00000448		
Commercially available sample comprising encapsulated pendimethalin comprising an inorganic salt 38.7 %	scotch-1	0.00001200	0.00001232	0.79
	scotch-2	0.00001264		
Pendimethalin 30% EC formulation	scotch-1	0.00166104	0.00155108	100.00
	scotch-2	0.00144112		

Conclusion:

1. The encapsulated pendimethalin component comprising an organic acid salt exhibited about 60% reduction in staining when applied alone in comparison to the commercially available encapsulated pendimethalin formulation.
2. The encapsulated pendimethalin component, when co-encapsulated with clomazone, exhibited a further 10-15% reduction in staining.

Example 2

The release rates of the capsule formulations according to the present invention were studied and the results are presented as table 1 appearing hereunder and the accompanying figure 1.

Capsule type	Free active content	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min	300 min
Pendimethalin release rate 3.5% capsule (third graph from top)	0.13	7.01	10.72	16.79	44.9	78.7	87.82	92.8	95.9

Pendimethalin release rate 5.5% capsule (fifth graph from top)	0.09	3.19	9.3	17.54	46.65	75.33	86.72	92.3	95.78
Pendimethalin release rate 3.5% physical admixture of capsule (sixth graph from top)	0.14	2.41	5.26	6.68	10.62	28.32	44.36	56.01	63.74
Clomazone release rate 3.5% capsule (second graph from top)	9.1	31.39	89.4	100	-	-	-	-	-
Clomazone release rate 5.5% capsule (third graph from top)	5.32	16.2	76.07	93.78	-	-	-	-	-
Clomazone release rate 5.5% mixture of capsules (first graph)	49.57	63.36	98.88	100	-	-	-	-	-

Example 3: **Pendimethalin+Clomazone CS admixture:**

A. Pendimethalin 42 % CS component (Concentrate)

Batch size	% w/w
Pendimethalin tech 42 @96	43.750
PMPI	1.262
Water	35.638
Sodium ligno sulphonate	2.500
Na- acetate	15.000
DETA	0.650
Defoamer, Biocide and Neutralizing acid	q.s.
Total	100.000

Organic Phase preparation: A required quantity of pendimethalin, which was either pre-melted or powdered, was charged in a vessel. The technical was melted and the temperature of the active material was maintained at 62-67°C throughout. A required quantity of PMPI was thereafter charged and stirred for homogeneity.

Organic phase preparation: A required quantity of distilled water was charged into a vessel. Thereafter, sodium lignosulfonate was charged and stirred for dissolution. Anhydrous sodium acetate was then charged, stirred and maintained at 62-67 °C.

Amine solution: About 3% water (out of the total calculated water quantity) was taken and charged the calculated quantity of amine. The solution was stirred for homogeneity.

Homogenization: The aqueous phase was homogenized at a temperature of 62-67 °C at slow rpm of about 500rpm. A defoamer was charged to the solution followed by the organic phase at 62-67 °C. The resultant material was again homogenized at 6000 rpm to achieve a desired particle size D_{100} in the range of 18-23 microns and D_{50} in the range of 6-7.5 microns.

Microencapsulation: The homogenized solution was taken at 62-67°C and amine solution was added slowly while stirring. The stirring was continued while the temperature was maintained at 62-67 °C for one hour. The material was then cooled to room temperature at 25-35°C. The cooled material was neutralized to attain a pH of 7.4 to 7.8 using 35.5% hydrochloric acid solution.

B.

Clomazone 35.3% CS concentrate component:

Ingredients	%W/W
Clomazone tech	36.510
PMPI	1.952
Epoxidized soybean oil	8.826
sodium ligno sulphonate	1.099
Water	37.72
DETA	0.987
Neutralizing acid, Biocide, Defoamer and Calcium Chloride	12.90

Organic phase preparation: A required quantity of clomazone technical was charged in a vessel and epoxidized soybean oil was added. The resultant mixture was stirred to homogeneity. A required quantity of PMPI was again added and stirred for homogeneity.

Aqueous phase preparation: A required quantity of distilled water was charged in a vessel and polyvinyl alcohol was added and stirred to obtain a solution. Sodium lignosulfonate was charged and stirred till dissolution.

Amine solution preparation: About 3% of the calculated quantity of water was added to the required quantity of amine and stirred for homogeneity.

Homogenization: The aqueous phase was homogenized at slow RPM (about 500 RPM) and defoamer was charged to the solution. The organic phase was then charged at room temperature and the mixture was homogenized at maximum RPM of about 6000 RPM. The particle size in the range of 18-23 microns and D_{50} in the range of 6-7.5 microns was attained.

Encapsulation: The homogenized solution above was taken to which the amine solution was added while stirring. The temperature was maintained at 50°C for one hour and stirring was continued. The material was cooled after one hour to room temperature to 25-35°C and calcium chloride was added. The mixture was stirred for homogeneity. The resulting material was neutralized to pH 7.4 to 7.8 using 34-37% hydrochloric acid solution.

C. Physical Mixture

Parameter	Quantity	Active % required in formulation
Batch size	100 g	
Encapsulated pendimethalin purity	42g	26.76% w/w Pendimethalin
Encapsulated clomazone purity	35.3g	11.24% w/w Clomazone
Preparation of the final mixed formulation		
Encapsulated pendimethalin 27g @ 42 % purity	64.29	Encapsulated pendimethalin component
Clomazone 11.5 g @ 35.3 % purity	32.12	Encapsulated clomazone component
Gum	1.50	Structuring agent
Biocide	0.12	Biocide
Water	2.09	Diluent
Total	100.00	

Preparation of xanthan gum gel: 98 gram water was taken and warmed to 65-70°C. Added 2 gram of xanthan gum with stirring and mixed further to obtain a homogenous gel.

The required quantity of the admixed encapsulated formulation was taken and stirred till homogeneity was achieved. Water was diluents was added and the mixture was stirred again. The resultant mixture was added to the xanthan gum solution prepared above to obtain the desired viscosity. The final product was analyzed and packed into suitable container.

Statement of one or more advantages of the invention"

1. It was found that the formulation comprising a physical mix of separate microcapsules comprising clomazone and pendimethalin exhibited a fast release of clomazone and a slow release of pendimethalin.
2. It was found that in a formulation comprising clomazone and pendimethalin being co-microencapsulated, the presence of pendimethalin delayed the release of clomazone, which is desirable to achieve significantly lesser off-site injury caused to clomazone.
3. The increasing wall thickness from 3.5% to 5.5% further delayed the release of clomazone while it did not significantly alter the release rate of pendimethalin.
4. The present invention achieves a control of the release rate of both pendimethalin and clomazone, particularly by controlling the percentage wall strength and owing to the simultaneous presence of clomazone and pendimethalin.
5. The present invention achieves a reduced free active ingredient of pendimethalin and clomazone thereby causing substantially reduced staining and off-site injury of unintended plants.
6. The present invention reduces the phytotoxicity occurring due to clomazone by substantially reducing the vapor pressure of clomazone.
7. The present invention substantially reduces the occurrence of staining due to pendimethalin.
8. The present invention achieves a long residual control of both pendimethalin and clomazone.
9. The present invention provides capsule suspension formulation that are substantially free of an organic solvent.

Wherein the foregoing reference has been made to components having known equivalents, then such equivalents are herein incorporated as if individually set forth.

Accordingly, it will be appreciated that changes may be made to the above described aspects and embodiments of the invention without departing from the principles taught herein. Additional advantages of the present invention will become apparent for those skilled in the art after considering the principles in particular form as discussed and illustrated. Thus, it will be understood that the invention is not limited to the particular embodiments described or illustrated, but is intended to cover all alterations or modifications which are within the scope of the invention.

CLAIMS

1. A capsule suspension formulation comprising:
microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and
a herbicidally effective amount of clomazone.
2. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1, wherein said herbicidally effective amount of clomazone is unencapsulated.
3. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1, wherein said herbicidally effective amount of clomazone is co-encapsulated together with pendimethalin within the microcapsules.
4. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1, wherein said herbicidally effective amount of clomazone is separately encapsulated and admixed with a herbicidally effective amount of encapsulated pendimethalin.
5. A capsule suspension formulation comprising;
microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and
a second herbicide.
6. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said second herbicide is unencapsulated.

7. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said second herbicide is co-encapsulated together with pendimethalin within the microcapsules.
8. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said second herbicide is separately encapsulated and admixed with a herbicidally effective amount of encapsulated pendimethalin.
9. The capsule suspension formulation as claimed in claims 5-8, wherein said second herbicide is clomazone.
10. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said first phase is an aqueous phase and said second phase is an organic phase.
11. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said polymeric wall is selected from polyurea, polyurethane, polyamide, polycarbonate, polysulfonamide shell wall and a crosslinked or non-crosslinked combinations thereof.
12. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said first phase comprises a first wall forming component selected from polyisocyanate, a polyacid chloride, a polychloroformate and a polysulfonyl chloride.
13. The capsule suspension formulation as claimed in claim 12, wherein said polyisocyanate is selected from tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethene-4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenylene isocyanate, 2,4,4'-diphenyl ether triisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate and 4,4'4"-triphenylmethane triisocyanate.
14. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said second phase comprises a second wall forming component selected from polyamine and polyol.

15. The capsule suspension formulation as claimed in claim 14, wherein said polyamine is selected from ethylenediamine, propylene-1,3-diamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, 4,9-dioxadodecane-1, 12-diamine, 1,3-phenylenediamine, 2,4- and 2,6-toluenediamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane or acid addition salt thereof.
16. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid is an alkali or alkaline earth metal salt of a weak organic acid selected from acetic acid, propionic acid, citric acid, fumaric acid, tartaric acid, oxalic acid, succinic acid, valeric acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid and phthalic acid.
17. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5 comprising from about 0.1% to about 10% of a neutralizing acid.
18. A process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:
 - (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
 - (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and a herbicidally effective amount of a second herbicide and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component;
 - (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and
 - (d) maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient.

19. The process as claimed in claim 18, wherein said emulsion of said organic phase in said aqueous solution is heated to a temperature of between 20°C to about 100°C.
20. The process as claimed in claim 18 or claim 19, wherein said second herbicide is clomazone.
21. A process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:
- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
 - (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient, at least a second herbicide and adding a predetermined amount of a first wall component to said organic phase;
 - (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and
 - (d) adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient.
22. The process as claimed in claim 21, wherein said second herbicide is clomazone.
23. A capsule suspension formulation comprising:
- microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

microencapsulated clomazone, said microencapsulated clomazone comprising a herbicidally effective amount of clomazone encapsulated within a polymeric shell wall of microcapsules, said microcapsules characterized in comprising a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes;

wherein the capsule suspension formulation comprises said microencapsulated pendimethalin and microencapsulated clomazone admixed in a predetermined ratio.

24. The capsule suspension formulation as claimed in claim 23, wherein said adjuvant for the encapsulated clomazone component is an epoxidized fatty ester or a polymer or copolymer of terpenes, wherein said epoxidized fatty ester is selected from epoxidized palm oil, epoxidized rapeseed oil, epoxidized sunflower oil, epoxidized peanut oil, epoxidized cottonseed oil, epoxidized palm kernel oil, epoxidized coconut oil, epoxidized soybean oil, epoxidized olive oil and epoxidized linseed oil and wherein said polymer or copolymer of terpenes is selected from α – and β - pinene copolymers, chemically modified terpenes such as terpenoids, rosins, rosin esters, terpene polyamides, styrenated terpenes, terpene phenolics, phenol-modified copolymer of styrene and alpha methyl styrene with terpenes.
25. A process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:
- (a) preparing encapsulated pendimethalin component by a process comprising forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component; dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and either maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-

polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient or adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient;

- (b) preparing encapsulated clomazone component by a process comprising forming an aqueous solution comprising at least one surfactant; forming an organic phase by adding a herbicidally effective amount of clomazone to a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes and adding a first wall forming component to said organic phase; dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and adding a second wall forming component to said emulsion and allowing said second wall forming component to react with said first wall forming component comprised within said emulsion to form a polymeric wall encapsulating said herbicidally effective amount of clomazone; and
- (c) admixing said encapsulated pendimethalin and encapsulated clomazone components in a predetermined ratio.

- 26. A method for controlling weeds at a locus by applying to the locus of the weeds a herbicidally effective amount of a microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin either being co-encapsulated with clomazone or being admixed in a predetermined ratio with unencapsulated clomazone or encapsulated clomazone.
- 27. A method for controlling undesirable plant species which comprises applying to the foliage of the plants or to the soil or water containing seeds or other propagating organs thereof, a herbicidally effective amount of a microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin either being co-encapsulated

with clomazone or being admixed in a predetermined ratio with unencapsulated clomazone or encapsulated clomazone.

28. The method as claimed in claims 26 or 27, wherein said microencapsulated pendimethalin and microencapsulated clomazone are administered concurrently or sequentially.
29. The method as claimed in claim 28, wherein said encapsulated pendimethalin and clomazone are administered sequentially with either of these encapsulated components being administered first followed by the administration of the remaining component.
30. A combination kit for administration to a locus of the weeds or to the foliage of the plants or to the soil or to water containing seeds or other propagating organs, said combination kit comprising:
 - (a) a first encapsulated pendimethalin component;
 - (b) a second encapsulated clomazone component; and
 - (c) an instruction manual comprising instructions for administering the two encapsulated components.

AMENDED CLAIMS

received by the International Bureau on 14 February 2012 (14.02.2012)

1. A capsule suspension formulation comprising:
microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and
a herbicidally effective amount of clomazone.
2. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1, wherein said herbicidally effective amount of clomazone is unencapsulated.
3. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1, wherein said herbicidally effective amount of clomazone is co-encapsulated together with pendimethalin within the microcapsules.
4. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1, wherein said herbicidally effective amount of clomazone is separately encapsulated and admixed with a herbicidally effective amount of encapsulated pendimethalin.
5. A capsule suspension formulation comprising;
microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and
a second herbicide.

6. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said second herbicide is unencapsulated.
7. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said second herbicide is co-encapsulated together with pendimethalin within the microcapsules.
8. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said second herbicide is separately encapsulated and admixed with a herbicidally effective amount of encapsulated pendimethalin.
9. The capsule suspension formulation as claimed in claims 5-8, wherein said second herbicide is clomazone.
10. The capsule suspension formulation as claimed in claim 5, wherein said first phase is an aqueous phase and said second phase is an organic phase.
11. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said polymeric wall is selected from polyurea, polyurethane, polyamide, polycarbonate, polysulfonamide shell wall and a crosslinked or non-crosslinked combinations thereof.
12. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said first phase comprises a first wall forming component selected from polyisocyanate, a polyacid chloride, a polychloroformate and a polysulfonyl chloride.
13. The capsule suspension formulation as claimed in claim 12, wherein said polyisocyanate is selected from tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethene-4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenylene isocyanate, 2,4,4'-diphenyl ether triisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyl diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate and 4,4'4"-triphenylmethane triisocyanate.

14. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said second phase comprises a second wall forming component selected from polyamine and polyol.
15. The capsule suspension formulation as claimed in claim 14, wherein said polyamine is selected from ethylenediamine, propylene-1,3-diamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, 4,9-dioxadodecane-1, 12-diamine, 1,3-phenylenediamine, 2,4- and 2,6-toluenediamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane or acid addition salt thereof.
16. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5, wherein said alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid is an alkali or alkaline earth metal salt of a weak organic acid selected from acetic acid, propionic acid, citric acid, fumaric acid, tartaric acid, oxalic acid, succinic acid, valeric acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid and phthalic acid.
17. The capsule suspension formulation as claimed in claim 1 or claim 5 comprising from about 0.1% to about 10% of a neutralizing acid.
18. A process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:
 - (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
 - (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and a herbicidally effective amount of a second herbicide and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component;
 - (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and

- (d) maintaining said emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient.
19. The process as claimed in claim 18, wherein said emulsion of said organic phase in said aqueous solution is heated to a temperature of between 20°C to about 100°C.
20. The process as claimed in claim 18 or claim 19, wherein said second herbicide is clomazone.
21. A process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:
- (a) forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
 - (b) forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient, at least a second herbicide and adding a predetermined amount of a first wall component to said organic phase;
 - (c) dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and
 - (d) adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient.
22. The process as claimed in claim 21, wherein said second herbicide is clomazone.
23. A capsule suspension formulation comprising:
microencapsulated pendimethalin, said microencapsulated pendimethalin comprising a herbicidally effective amount of pendimethalin being encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second

phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and

microencapsulated clomazone, said microencapsulated clomazone comprising a herbicidally effective amount of clomazone encapsulated within a polymeric shell wall of microcapsules, said microcapsules characterized in comprising a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes;

wherein the capsule suspension formulation comprises said microencapsulated pendimethalin and microencapsulated clomazone admixed in a predetermined ratio.

24. The capsule suspension formulation as claimed in claim 23, wherein said adjuvant for the encapsulated clomazone component is an epoxidized fatty ester or a polymer or copolymer of terpenes, wherein said epoxidized fatty ester is selected from epoxidized palm oil, epoxidized rapeseed oil, epoxidized sunflower oil, epoxidized peanut oil, epoxidized cottonseed oil, epoxidized palm kernel oil, epoxidized coconut oil, epoxidized soybean oil, epoxidized olive oil and epoxidized linseed oil and wherein said polymer or copolymer of terpenes is selected from α - and β - pinene copolymers, chemically modified terpenes such as terpenoids, rosins, rosin esters, terpene polyamides, styrenated terpenes, terpene phenolics, phenol-modified copolymer of styrene and alpha methyl styrene with terpenes.

25. A process for the preparation of a capsule suspension formulation, said process comprising:

(a) preparing encapsulated pendimethalin component by a process comprising forming an aqueous solution comprising at least one surfactant and a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; forming an organic phase by melting a herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient and adding a predetermined amount of polyisocyanate wall forming component; dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion to form an interface between the discrete droplets of organic phase and the aqueous phase; and either maintaining said

emulsion for a sufficient period of time to allow substantial completion of the self-polymerization reaction of polyisocyanate such that said liquid droplets in the organic phase are converted to capsules comprising polyurea shells enclosing pendimethalin active ingredient or adding a second wall forming component to said emulsion such that said second wall forming component reacts with said first wall forming component comprised within said emulsion to polymeric wall encapsulating at least said herbicidally effective amount of pendimethalin active ingredient;

- (b) preparing encapsulated clomazone component by a process comprising forming an aqueous solution comprising at least one surfactant; forming an organic phase by adding a herbicidally effective amount of clomazone to a stabilizing effective amount of at least one adjuvant selected from epoxidized derivatives of fatty acids or esters thereof and polymers and copolymers of terpenes and adding a first wall forming component to said organic phase; dispersing said organic phase in said aqueous solution to obtain an emulsion; and adding a second wall forming component to said emulsion and allowing said second wall forming component to react with said first wall forming component comprised within said emulsion to form a polymeric wall encapsulating said herbicidally effective amount of clomazone; and
- (c) admixing said encapsulated pendimethalin and encapsulated clomazone components in a predetermined ratio.

26. A method for controlling weeds at a locus by applying to the locus of the weeds a herbicidally effective amount of a microencapsulated pendimethalin characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid, wherein said microencapsulated pendimethalin either being co-encapsulated with clomazone or being admixed in a predetermined ratio with unencapsulated clomazone or encapsulated clomazone.

27. A method for controlling undesirable plant species which comprises applying to the foliage of the plants or to the soil or water containing seeds or other propagating organs thereof, a herbicidally effective amount of a microencapsulated pendimethalin

characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid, wherein said microencapsulated pendimethalin either being co-encapsulated with clomazone or being admixed in a predetermined ratio with unencapsulated clomazone or encapsulated clomazone.

28. The method as claimed in claims 26 or 27, wherein said microencapsulated pendimethalin and microencapsulated clomazone are administered concurrently or sequentially.
29. The method as claimed in claim 28, wherein said encapsulated pendimethalin and clomazone are administered sequentially with either of these encapsulated components being administered first followed by the administration of the remaining component.
30. A combination kit for administration to a locus of the weeds or to the foliage of the plants or to the soil or to water containing seeds or other propagating organs, said combination kit comprising:
 - (a) a first encapsulated pendimethalin component characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid;
 - (b) a second encapsulated clomazone component; and
 - (c) an instruction manual comprising instructions for administering the two encapsulated components.

STATEMENT UNDER ARTICLE 19

Re : PCT International Application No. PCT/IB2011/002280
International Filing Date: September 29, 2011
Applicant: UNITED PHOSPHORUS LIMITED
Title: "AN IMPROVED HERBICIDAL FORMULATION"
Priority: 2251/MUM/2011 dated 10-08-2011
Agents' File Ref.: FPAA2598PCT/MB/Y/261011

Present invention relates to capsule suspension formulation comprising herbicidally effective amount of Pendimethalin encapsulated within a polymeric wall, said polymeric wall being in-situ formed by an interfacial polymerization reaction occurring between a first phase dispersed in a second phase, at least one of said first and second phases being characterized in comprising a pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid; and a herbicidally effective amount of Clomazone. Example 1 of present application shows encapsulated Pendimethalin component comprising organic acid salt exhibited about 60% reduction in staining when applied alone in comparison to the commercially available encapsulated Pendimethalin formulation and also exhibited surprising 10-15% reduction in staining when encapsulated Pendimethalin component is co-encapsulated with Clomazone.

WO/2011/095859 (D1) is published after the priority date of the present application, hence, not a prior art to the present invention.

US5461027 (D2) discloses storage stable pesticidal composition having improved wetting and dispersion properties comprising Pendimethalin and crystallization initiating compound microencapsulated in microcapsule of water-soluble, film-forming polymer. The crystallization initiator is present in an amount sufficient to enhance solidification of said pendimethalin and improve wetting and dispersion properties. D2 fails to recognize combination of second herbicide in encapsulated Pendimethalin formulation which eliminates requirement of organic solvent from the formulation as in present invention. The present invention further does not require the presence of a crystallization initiator compound. Also unlike D2 where microencapsulated Pendimethalin is in dry, free flowing powder, present invention provides it in microemulsion capsule suspension form.

US5583090 (D3) discloses a sprayable herbicidal formulation comprising aqueous liquid with suspended solid microcapsules having capsule wall of porous polymer encapsulating

clomazone dissolved in high boiling inert organic solvent where about 3 to 15 percent by weight of microcapsules being composed of polymer and about 10 to 90 percent by weight of encapsulated solution being comprised of organic solvent. D3 fails to recognize that clomazone could be combined with second herbicide and that such a combination would eliminate presence of organic solvent from the formulation. The formulation of D3 comprises 20% by weight to 35% percent by weight of organic solvent in the encapsulated material (claim 3 of D3) while present invention eliminates use of organic solvent.

D2 and D3 fails to disclose capsule suspension formulation of microencapsulated Pendimethalin combined with Clomazone with pre-defined amount of at least one alkali or alkaline earth metal salt of organic acid.

CN101057582 (D4) discloses the combination of Pendimethalin and Clomazone in form of suspo-emulsion microcapsules, however, does not teach inclusion of alkali or alkaline earth metal salt of an organic acid.

Therefore, the present invention is novel and inventive over cited prior art D1 to D4. Claims 26, 27 and 30 have been amended without prejudice. The amendments may be regarded as amendments with Statement under Article 19.

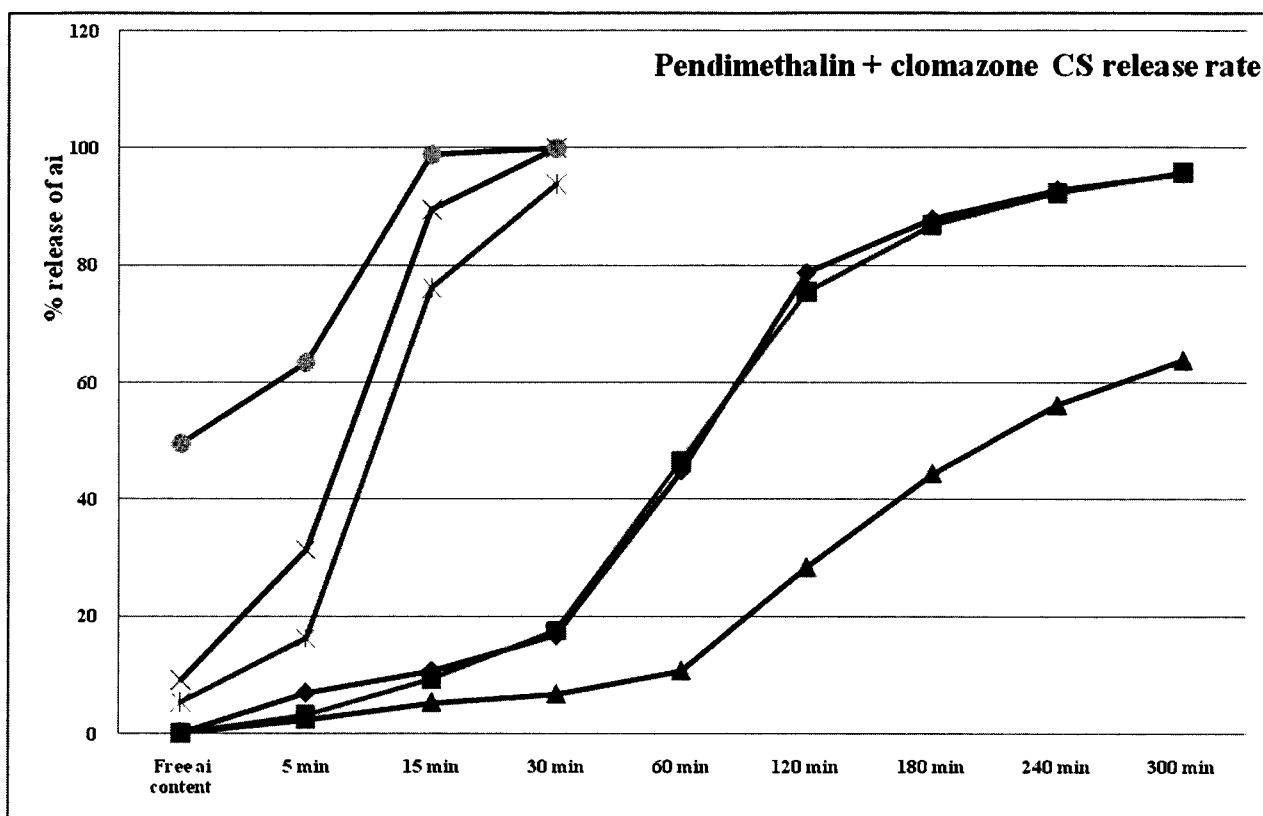


Fig. 1

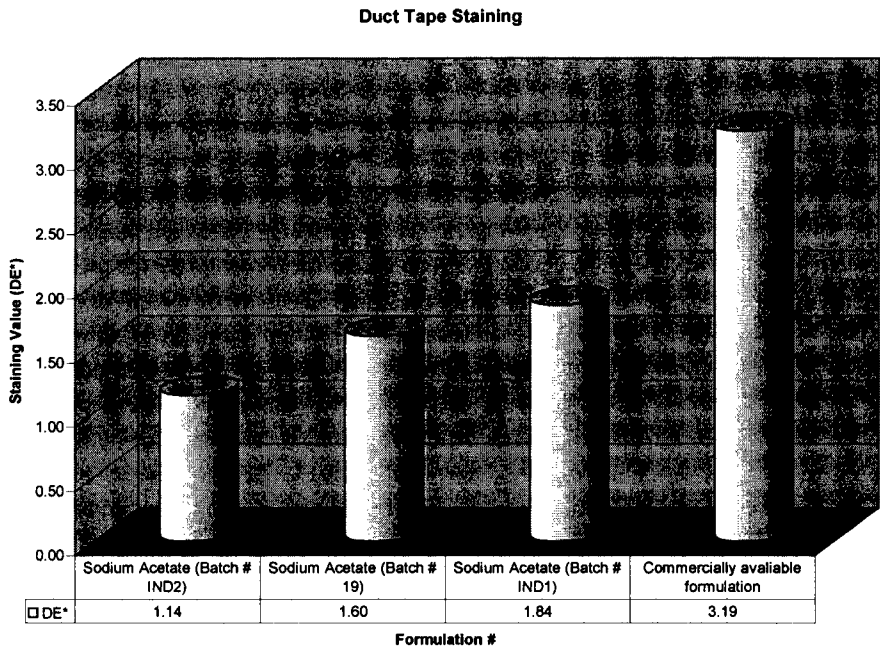


Fig 2

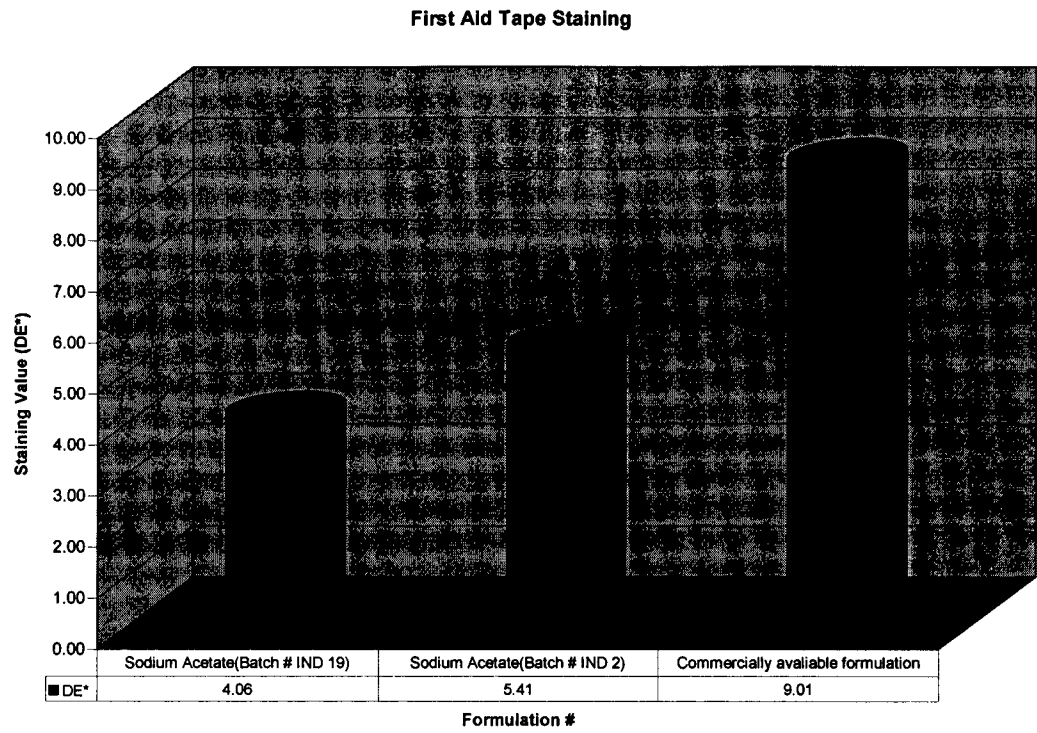


Fig 3

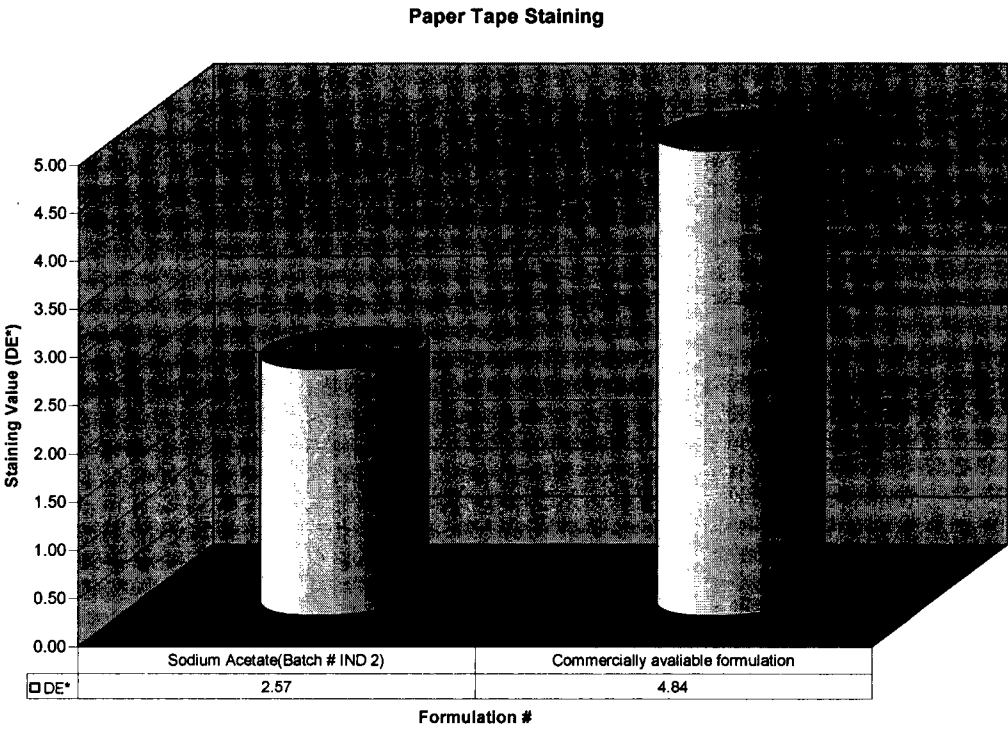
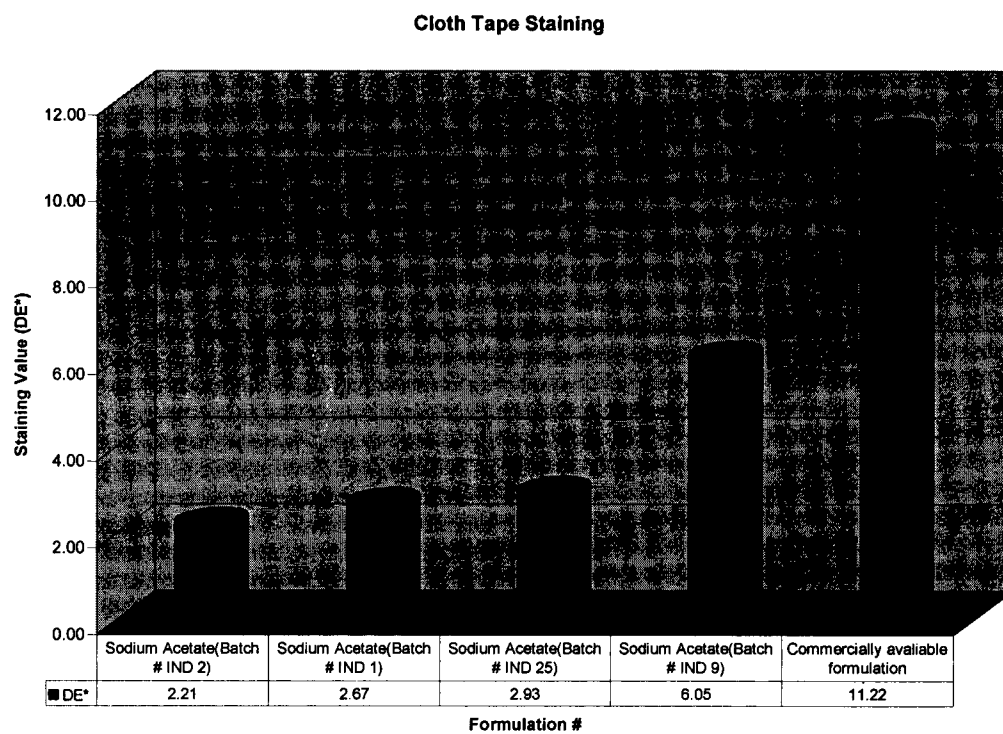


Fig 4

**Fig 5**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/002280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.

A01N 33/18 (2006.01) *A01N 25/28* (2006.01)*A01N 25/22* (2006.01) *A01N 43/80* (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

WPI, EPODOC, CAPLUS, AGRICOLA, Keywords: pendimethalin+, +capsul+, clomazon+, dimethazon+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2011/095859 A1 (UNITED PHOSPHOROUS LIMITED) 11 August 2011 (whole document)	1-30
P, Y	(whole document)	1-30
Y	US 5461027 A (BERGMAN) 24 October 1995 (column 4, lines 47-50 and 62-65; column 5, line 51 – column 6, line 17)	1-25, 30
Y	US 5583090 A (STERN et al.) 10 December 1996 (whole document)	1-30
X	CN 101057582 A (HU HONGYUN) 24 October 2007 (abstract; claims 1, 2, 4 on page 2; page 4)	26-29
Y	(abstract; claims 1, 2, 4 on page 2; page 4)	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C☒ See patent family annex

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
3 January 2012Date of mailing of the international search report
5 JANUARY 2012Name and mailing address of the ISA/AU
AUSTRALIAN PATENT OFFICE
PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA
E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au
Facsimile No. +61 2 6283 7999Authorized officer
GIUSEPPE ZAGARI
AUSTRALIAN PATENT OFFICE
(ISO 9001 Quality Certified Service)
Telephone No : +61 2 6283 3130

Information on patent family members

PCT/IB2011/002280

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report			Patent Family Member				
WO	2011095859	NONE					
US	5461027	AU	47913/90	BR	9000271	CA	2007320
		CN	1045330	DD	297761	EP	0380325
		HU	T53771	IN	170673	JP	2288805
		NZ	232208	PL	283412	PL	287257
		PL	287258	PT	92951	US	5073191
		US	5160530	US	5317004	YU	12590
		ZA	9000201				
US	5583090	AR	002588	AU	61583/96	AU	54540/98
		BR	9609387	CA	2225052	EP	0854675
		EP	1652433	MX	9800196	NZ	310734
		US	5783520	WO	9701274	WO	9824317
		ZA	9605380	ZA	9710660		
CN	101057582	NONE					
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

FORMULACIÓN HERBICIDA MEJORADA

Campo de la invención:

La presente invención se relaciona con una formulación de suspensión en cápsula
5 que comprende pendimetalina en combinación con clomazona. Más particularmente, la presente invención se relaciona con una formulación de suspensión en cápsula mejorada, no volátil y que no mancha, estable al almacenamiento, que comprende pendimetalina en combinación con clomazona.

10 Antecedentes y materia anterior:

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

La pendimetalina es un sólido cristalino naranja amarillo con un punto de fusión de 54 – 58 °C. Es soluble en hidrocarburos clorados y solventes aromáticos
20 tales como cloruro de metileno, acetona y xileno. La pendimetalina es estable bajo condiciones ácidas y alcalinas.

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

Las diferentes formulaciones aplicables a un producto agroquímico difieren en su eficacia sobre las malezas deseadas, los efectos de la tolerancia del césped y plantas ornamentales al herbicida, difieren en sus ventajas de costos, difieren en el potencial de desplazamiento del herbicida y, además, difieren en la facilidad de aplicación y compatibilidad con el equipo de aplicación. Otro reto para el formulador experto es la selección de un surfactante adecuado. Se conoce que los surfactantes incrementan la velocidad de absorción del herbicida en las especies de maleza pero, además, aumentan el potencial de lesión a la planta en las plantas deseables durante el desplazamiento del herbicida. Aun otro reto que un formulador experto enfrenta en la obtención de la formulación que contiene pendimetalina es seleccionar una formulación rociable o una granular.

20

La pendimetalina ha estado convencionalmente disponible en ambas formas granulares y rociables, las que pueden diferir en el grado de control de malezas. Sin embargo, frecuentemente, es ventajoso obtener una formulación

rociable que contenga ciertos herbicidas debido a las ventajas inherentes de una formulación rociable.

Las formulaciones granulares exhiben una absorción foliar relativamente baja porque la mayoría de los gránulos aplicados caen a través de la cubierta de
5 hojas en el suelo más abajo. En contraste, los productos rociables logran una buena cobertura y se adhieren mejor al follaje, lo que proporciona un control de malezas relativamente bueno. Además, se ha observado que un producto granular comprende una cantidad relativa mayor de ingredientes inertes en
10 comparación con una formulación rociable. Así, la cantidad de producto formulado para entregar la misma dosis del ingrediente activo es mucho mayor con gránulos, lo que resulta en mayores costos de envío y embalaje.

Una ventaja de la formulación rociable sobre los gránulos es que se logra una
15 aplicación más uniforme con las formulaciones rociables. Las formulaciones granulares suelen ser difíciles de aplicar de manera uniforme, especialmente las que contienen una concentración relativamente alta de ingrediente activo. Así, frecuentemente, es más ventajoso formular formulaciones rociables de ciertos agroquímicos.

20

Sin embargo, se reportó fitotoxicidad de algunas de las formulaciones rociables que incluyen pendimetalina. Se prefiere proporcionar formulaciones que contengan pendimetalina que no exhiban o reduzcan la extensión de la fitotoxicidad.

Otro de los retos que se relaciona con los herbicidas de dinitroanilina, y pendimetalina particularmente, es el potencial de manchar las aceras y otros lugares en donde se aplica el herbicida. Los herbicidas con ingrediente activo de la clase de dinitroanilina tienen un color amarillento o amarillo-naranja. Se conoce, además, que las formulaciones granulares, frecuentemente, no manchan demasiado, mientras que una formulación líquida puede causar manchas más graves. Además, los gránulos son fáciles de barrer o soplar de las superficies de concreto, mientras que es necesario lavar el exceso de rociado antes de que se seque. Así, se prefiere proporcionar formulaciones rociables que contengan pendimetalina, que reduce sustancialmente la incidencia de manchas.

La patente de los EE. UU. núm. US 4 871 392 describe en los antecedentes de esta, que se conoce que la pendimetalina existe en formas polimórficas como cristales naranja y amarillos. Esta patente describe, además, que la pendimetalina es un pesticida que es difícil de formular debido, en parte, a los problemas de manchas únicas asociadas con ella. Esta patente describe, además, que la presencia de pendimetalina en la forma de macrocristal naranja resulta en grandes cristales alargados en las formulaciones finales. Además, cuando la pendimetalina en la forma de macrocristal naranja se encuentra en las composiciones, aparecen cristales alargados, muy grandes (aproximadamente 3000 micras de longitud) en el producto final, lo que provoca inestabilidad, dificultad en el procesamiento y falta de fiabilidad de uso, además, de manchas severas aún más agravadas por una obstrucción severa de boquillas.

La patente de los EE. UU. núm. US 5 705 174 describe formulaciones de pendimetalina microencapsuladas, es decir, una composición concentrada acuosa de partículas de pendimetalina que se encapsulan por un material de pared polimérica, que muestra una tendencia reducida a formar cristales grandes. Estas composiciones tienen, además, una estabilidad mejorada durante el almacenamiento. Desafortunadamente, se observó que la microencapsulación de pendimetalina tiende a retardar la liberación del ingrediente activo. La patente de los EE. UU. núm. US'174 enseña una formulación acuosa de suspensión en cápsula de pendimetalina, que contiene aproximadamente 456 gramos de ingrediente activo por litro. La encapsulación de pendimetalina permite la eliminación de los solventes orgánicos en el producto. La eliminación de los solventes orgánicos reduce el olor, el manchado en cierta medida, volatilidad y adhesión del residuo a la superficie comparado con las formulaciones de pendimetalina emulsionables concentradas existentes. Además, la formulación de pendimetalina microencapsulada es estable bajo 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 adecuadamente en la divulgación de la patente de los EE. UU. núm. US 5 705 174.

Por otra parte, esta patente enseña, esencialmente, una formulación microencapsulada de pendimetalina que contiene una sal inorgánica, que se añade antes de la formación de la microcápsula. Se describe que la adición de una sal inorgánica o mezclas de estas antes de la formación de la microcápsula

proporciona una microcápsula visiblemente más limpia, debido a que se encapsula más del ingrediente activo coloreado, el cual, por lo tanto, es incapaz de manchar las superficies externas de la microcápsulas. Se establece, además, que estas microcápsulas son menos propensas a la rotura que las microcápsulas preparadas por los métodos convencionales. Los ejemplos de sales inorgánicas que enseña esta patente son cloruro sódico, cloruro cálcico, cloruro potásico, nitrato sódico, sulfato magnésico y/o sulfato sódico.

Sin embargo, estas sales inorgánicas no carecen de desventajas adicionales. El uso de una sal inorgánica tal como cloruro sódico, incluso hasta el punto de 0,1 – 0,5 %, se demostró que agrava la fitotoxicidad de la pendimetalina ya existente, lo que resulta evidente de “**Sodium and chloride ions contribute synergistically to salt toxicity in wheat,**” *Biologia Plantarum*, 37 (2); 265 – 271, 1995. Aquí, Martin y otros estudiaron los efectos de suministrar sales minerales en exceso, al involucrar sodio como un catión y un intervalo de contra-aniones, que incluye el cloruro, en el crecimiento y capacidad fotosintética de una sal susceptible en el pan de trigo. Se encontró que el efecto sinérgico del sodio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos con cloro muestra que ninguno de estos iones es el único responsable del daño inducido por la tensión de la sal en las plantas.

20

Por otra parte, estas sales inorgánicas se disocian y/o disuelven en agua y aumentan la dureza del agua. El aumento de la dureza del agua reduce más aún la temperatura y estabilidad en suspensión de la pendimetalina

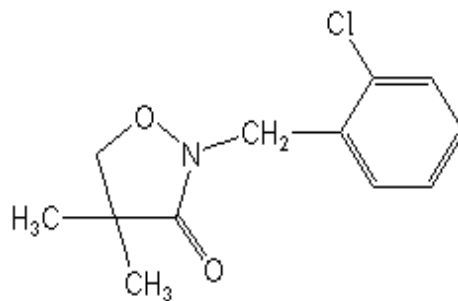
microencapsulada. Por otra parte, la pared de la cápsula polimérica de la pendimetalina microencapsulada descrita permanece susceptible a la rotura en un grado apreciable. Así, el problema del manchado continua afectando al estado de la técnica existente.

5

Permanece una necesidad en la materia de formulaciones microencapsuladas de pendimetalina que tengan una propiedad de no manchado mejorada con reducción de los problemas de fitotoxicidad.

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

- 15 La clomazona tiene la siguiente estructura química:



20

La clomazona es un herbicida muy eficaz pero, desafortunadamente, es, además, muy volátil. La cantidad de clomazona aplicada al suelo en un área objetivo puede

moverse a áreas adyacentes y causa la decoloración. Esta decoloración se encuentra, típicamente, en forma de aclarado o algún grado de blanqueo, de una variedad de cultivos, árboles, o plantas decorativas. Esta decoloración, que es, además, indicativa del modo de acción del herbicida, puede ser temporal cuando
5 las plantas se exponen a concentraciones suficientemente bajas. Sin embargo, la decoloración de los cultivos, árboles o plantas decorativas no es deseable incluso cuando no resulta en la destrucción de la planta.

La clomazona es un herbicida de amplio espectro que se usa en el control de
10 gramíneas anuales y malezas de hoja ancha en algodón, chícharos, calabazas, verduras, camotes, tabaco, calabaza de invierno y campos de trigo en barbecho. Se puede aplicar antes de la siembra temprana, preemergencia o incorporar antes de la siembra, dependiendo del cultivo, área geográfica y el momento. Debido a que la clomazona es un inhibidor de los pigmentos de la planta, los
15 usuarios deben extremar las precauciones para evitar el desplazamiento o vapores que pueden provocar daños de decoloración al follaje no objetivo.

La clomazona es relativamente estable a la degradación por luz UV. Es muy volátil y puede desplazarse durante o después de la aplicación, lo que causa
20 daño a las plantas no objetivo, sensibles, tal como árboles y arbustos ornamentales, rosas, granos pequeños, alfalfa, girasol y hortalizas. La clomazona es ligeramente soluble en agua, pero tiene una tendencia moderada

para adsorber 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 emulsionable concentrada no encapsulada de clomazona. Sin embargo, con la aplicación de la formulación emulsionable concentrada convencional, las plantas sensibles alrededor de los objetivos previstos de aplicación mostraron diversos grados de blanqueamiento debido a la alta volatilidad de la clomazona. Por lo tanto, es deseable una formulación encapsulada de clomazona que sea capaz de reducir la volatilidad de la clomazona y mejorar el suministro del componente activo a las plantas objetivo.

Los intentos de preparar formulaciones de clomazona encapsulada mediante la encapsulación de la clomazona en capas poliméricas de poliurea y poliamida resultaron, frecuentemente, en formulaciones que no solo tenían poca o ninguna reducción en la volatilidad, sino que tenían características físicas pobres tales como aglomeración indeseable de las cápsulas o separación de fases o rotura de la pared de la cápsula en aplicación por rociado lo que resulta en fallo para lograr la reducción de la volatilidad. Fue, por lo tanto, deseable, proporcionar una formulación herbicida que tuviera una plasticidad mejorada de la pared de la capa polimérica para alcanzar una velocidad de liberación aceptable del ingrediente activo clomazona. Se cree que una mejora en la plasticidad de la pared de la capa polimérica reduciría sustancialmente la permeación de la pared de la capa al ingrediente activo y limitaría, posiblemente, la rotura de la pared de

la cápsula en la aplicación por rociado, con lo que, en consecuencia, se lograría una reducción sustancial en la volatilidad de la formulación.

Otro desafío durante la encapsulación de la clomazona ha sido su solubilidad al
5 agua relativamente más alta. Los métodos conocidos de encapsulación involucran una reacción entre una fase acuosa y una fase orgánica. Se encontró que la baja/leve solubilidad de clomazona en agua dio como resultado gotitas mal definidas y, además, aumentó la cantidad del ingrediente activo libre en la fase acuosa. Una mayor cantidad de clomazona en la fase acuosa
10 podría contribuir a una administración con mayor “efecto de estallido” inicial de la clomazona agravando así el riesgo de fitotoxicidad de la planta y lesiones fuera del objetivo debido a la volatilidad de la clomazona libre.

La patente de los EE. UU. núm. US 5.583.090 se dirige a una formulación
15 herbicida rociable que comprende un líquido acuoso que tiene suspendido en el mismo una multitud de microcápsulas sólidas que tienen una pared de la cápsula de un polímero poroso que encapsula la clomazona disuelta en un solvente orgánico inerte de alto punto de ebullición.

20 La patente de los EE. UU. núm. US 5.597.780 enseña un proceso para preparar formulaciones de clomazona con eficacia herbicida mediante la microencapsulación de la clomazona por reacción de polimerización interfacial

entre una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica comprende esencialmente un solvente hidrocarburo.

Estas patentes describen que cuando las formulaciones que se enseñan en las mismas se pulverizan sobre una parcela que contiene vegetación, la transferencia de vapor del herbicida a una parcela cercana que contiene vegetación se suprime de manera efectiva y sin sacrificio sustancial de la eficacia herbicida del herbicida en la parcela a la que se aplica el aerosol. Sin embargo, el problema de reducir la permeabilidad de la pared de la capa polimérica al ingrediente activo que limita en consecuencia la rotura de la pared de la cápsula en la aplicación por rociado y reduce sustancialmente la volatilidad de la formulación microencapsulada de clomazona todavía permanece un problema. Adicionalmente, este problema sigue existiendo independientemente de la naturaleza química de la pared de la capa polimérica tal como una poliamida, poliurea, poliuretano, policarbonato, resina de melamina, resina de melamina urea, gelatina/goma arábica o combinaciones reticuladas o no reticuladas de estos. Por otra parte, el uso de un solvente orgánico no es siempre deseable.

Los organismos reguladores en el mundo están imponiendo poco a poco estrictas restricciones en la cantidad y elección de los solventes en una formulación. Los solventes orgánicos típicos usados en formulaciones pesticidas tienen usualmente un bajo punto de ebullición y se evaporan fácilmente o pueden eliminarse por

destilación, dejando la sustancia disuelta detrás. Los solventes son usualmente líquidos incoloros y claros y muchos tienen un olor característico.

La baja presión de vapor de los solventes tradicionales generalmente los hace
5 peligrosos debido a que estos solventes se evaporan fácilmente en el aire exponiendo a los trabajadores de la fábrica a riesgos de inhalación. Además, algunos solventes se añaden a los daños de la atmósfera de la tierra, ya que eventualmente se oxidan y crean el dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero con un potencial impacto sobre el calentamiento global.

10

La mayoría de los solventes orgánicos tienen una densidad inferior que el agua, lo cual significa que son más ligeros y formarán una capa separada sobre la parte superior del agua. Adicionalmente, la mayoría de los solventes orgánicos son inflamables o altamente inflamables, en dependencia de su volatilidad. Las
15 mezclas de vapores del solvente y aire pueden explotar. Los vapores del solvente son más pesados que el aire, se hundirán hasta el fondo y pueden viajar grandes distancias casi sin diluir. Muchos solventes pueden llevar a una pérdida repentina de la conciencia si se inhalan en grandes cantidades.

20 Una importante vía que conduce a efectos adversos para la salud surge de los derrames o fugas de los solventes que llegan hasta el suelo subyacente. Debido a que los solventes migran fácilmente distancias significativas, la creación de la contaminación del suelo generalizada no es rara. Esto es

particularmente un riesgo para la salud si se contaminan los acuíferos. Algunos solventes que incluyen cloroformo y benceno son carcinogénicos. Muchos otros pueden dañar órganos internos como el hígado, los riñones, o el cerebro.

- 5 En las formulaciones agroquímicas, los solventes orgánicos están presentes usualmente en la cantidad más pequeña y/o mayor en dependencia del tipo de formulación y agroquímicos. El uso de solventes orgánicos rutinarios plantea problemas mientras se usan, producen, almacenan, transportan los solventes y los productos que los comprenden.

10

- En general, las formulaciones agroquímicas especialmente en forma líquida comprenden solventes orgánicos o inorgánicos. La mayoría de los solventes orgánicos conocidos en la técnica son altamente inflamables y no biodegradables. Las formulaciones agroquímicas basadas en solventes orgánicos usan
- 15 generalmente un solvente que es preferentemente inmisible en agua para disolver completamente el componente activo y produce un líquido homogéneo claro libre de materia extraña. Alternativamente, los solventes orgánicos típicamente tienen un bajo punto de inflamación, no son biodegradables, provocan irritación de la piel y poseen una velocidad de evaporación media o alta etc., pero proporcionan un
- 20 líquido homogéneo claro. Las composiciones agroquímicas conocidas incluyen, además, un surfactante en donde el rendimiento y dosificación del surfactante incluido se basa en el contenido activo y el solvente en la formulación, tipo de ingrediente activo, y solubilidad del ingrediente activo en el solvente y el rendimiento

requerido de la emulsión del producto final. En muchos casos, el rendimiento de la emulsión mostrado por el solvente orgánico puede ser superior al de los solventes inorgánicos. Sin embargo, existen algunos retos con el uso del solvente debido a que los solventes usados son no biodegradables y requieren, además, una gran cantidad del surfactante para emulsionar la formulación durante la dilución, antes de la aplicación en los cultivos. Con solventes orgánicos, durante la producción, embalaje, almacenamiento, transporte y uso existe riesgo de irritación de la piel, no biodegradabilidad, peligro de incendio, contaminación del aire y el suelo.

10 Por otra parte, los organismos reguladores alrededor del mundo están considerando ahora la divulgación pública de todos los ingredientes inertes de los pesticidas, incluso los solventes. Estos organismos reguladores están haciendo que sea obligatorio identificar todos los ingredientes inertes incluyendo solventes, etc. en la etiqueta del producto. Así, una formulación que reduce sustancialmente o elimina completamente la necesidad de que un solvente orgánico esté presente en la formulación y sea así completamente biodegradable, sería una formulación altamente deseable desde el punto de vista regulatorio y de aceptación de los consumidores.

20 En consecuencia, hay una necesidad en la técnica de una formulación agroquímica que carezca de un solvente orgánico o que incluya un solvente orgánico en las cantidades mínimas requeridas. La presente invención descrita en la presente descripción proporciona tal formulación agroquímica.

Es generalmente deseable preparar formulaciones de agroquímicos que tengan una volatilidad mínima para reducir la incidencia de lesiones fuera del sitio a fin de evitar cualquier actividad pesticida no intencionada. Se conoce que la volatilidad de las formulaciones agroquímicas provoca varias lesiones no intencionadas fuera del sitio. Por lo tanto, es otro reto en la técnica preparar formulaciones de agroquímicos estables al almacenamiento que tengan una volatilidad sustancialmente reducida sin comprometer las otras propiedades deseables de la formulación.

El uso de combinaciones de herbicidas es una práctica generalizada y documentada en la comunidad agrícola. Las combinaciones de herbicidas ofrecen ventajas significativas sobre las aplicaciones individuales que incluyen un control de las malezas mejorado y extendido, reducción de las tasas de herbicidas y los costos de aplicación, tiempos de contacto más cortos para la mejora de los resultados en el agua que fluye, restricciones de uso menos estrictas, selectividad mejorada, espectro mejorado de las malezas controladas, reducción de los costos y reducción de los problemas con los residuos. Sin embargo, identificar las tasas y combinaciones adecuadas de aplicación de herbicidas es esencial para lograr el control de malezas sinérgico. Los diferentes problemas individuales mencionados anteriormente para la pendimetalina y clomazona hacen que sea más difícil para un formulador experto formular conjuntamente los dos herbicidas de manera de reducir simultáneamente el manchado de la pendimetalina y la volatilidad de la clomazona.

El artículo **Effect of 18 % pendimetalina + clomazona WP against weeds in transplanted Rice**, XU Xiu-jie, Zhang Xiang-quan (Jilin Yiheng Pesticide Co. Ltd., Jilin Gongzhuling 136100, China; Jilin Ruiye Pesticide Co. Ltd., Jilin Gongzhuling 136100, China) evaluó el control de 18 % pendimetalina +
 5 clomazona WP contra malezas en arroz trasplantado. Se encontró que un excelente control de malezas se logró cuando se aplicó 18 % pendimetalina + Clomazona WP a los 5 a 7 días después del trasplante y con la dosificación de 0,175 – 0,351 kg/hm². Esta referencia no aborda el problema de manchas asociado con la pendimetalina y volatilidad y lesión fuera del sitio asociado con
 10 la clomazona, particularmente cuando los dos herbicidas se encapsulan juntos.

Existe así una necesidad en la técnica de una formulación encapsulada de pendimetalina y clomazona que supere los problemas antes mencionados en la técnica.

15

Ventajas de la invención

Así, una ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsula de pendimetalina en combinación con clomazona.

20 Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsula mejorada que no mancha y no es volátil, estable al almacenamiento que comprende pendimetalina en combinación con clomazona.

Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsula que no mancha, no fitotóxica, que comprende pendimetalina en combinación con clomazona, en donde la volatilidad de la clomazona está sustancialmente reducida.

- 5 Otra ventaja de la presente invención es una formulación de suspensión en cápsula no corrosiva que comprende pendimetalina y clomazona encapsuladas.

Existe así una necesidad en la técnica de una formulación encapsulada de pendimetalina y clomazona que supere los problemas antes mencionados en la
10 técnica. La porción restante de la descripción ofrece por lo menos una de estas y/o cualquier otra ventaja.

Breve descripción de la invención

Así, en un aspecto, la presente invención proporciona una formulación de
15 suspensión en cápsula que comprende;

pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida encapsulada dentro de una pared polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una
20 segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y
un segundo herbicida.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsula de pendimetalina microencapsulada y un segundo herbicida que es clomazona;

dicha pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de
5 pendimetalina con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal
10 de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y

dicho segundo herbicida de clomazona se microencapsula junto con la pendimetalina o no se encapsula o se microencapsula por separado y se mezcla con pendimetalina microencapsulada en una relación predeterminada.

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

- (a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;
- 20 (b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y un segundo herbicida y añadir una cantidad predeterminada de componente formador de la pared de poliisocianato;

(c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión para formar una interfase entre las gotitas distintas de la fase orgánica y la fase acuosa; y

5 (d) mantener dicha emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que dichas gotitas de líquido en la fase orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden capas de poliurea que encierran el ingrediente activo de pendimetalina y dicho segundo herbicida.

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

(a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;

15 (b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida, por lo menos un segundo herbicida y añadir una cantidad predeterminada de un primer componente de la pared a dicha fase orgánica;

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

(d) añadir un segundo componente formador de la pared a dicha emulsión de manera que dicho segundo componente formador de la pared reaccione con dicho primer componente formador de la pared

comprendido dentro de dicha emulsión de la pared polimérica que encapsula por lo menos dicha cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y dicho segundo herbicida.

5 Descripción de la invención

Se encontró, sorprendentemente, que la presencia de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico dentro de la formulación microencapsulada de pendimetalina proporciona una formulación que prácticamente no mancha. El término “prácticamente no mancha” en la presente descripción denota que tales formulaciones que comprenden una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico demuestra sorprendentemente una propiedad de manchado reducida en una fracción de por lo menos dos a aproximadamente cinco veces en comparación con las formulaciones convencionales que comprenden una sal inorgánica.

15

Se encontró, además, que las formulaciones microencapsuladas de acuerdo con la presente invención que comprenden una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico reducen o eliminan, además, la fitotoxicidad que se observó con las formulaciones convencionales que comprenden una sal inorgánica. Por otra parte, la adición de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico no aumenta la dureza del agua lo que se observó con las formulaciones convencionales y, de esa manera, mejora la estabilidad de la suspensión de las formulaciones resultantes. Fue sorprendente que el uso de

20

una sal orgánica de un metal alcalino o alcalinotérreo condujera a una mejora drástica en la estabilidad de la suspensión de las formulaciones de acuerdo con la presente invención. Los presentes inventores encontraron, además, que la presencia de una sal inorgánica corroe el recipiente, mientras que una sal orgánica no corroe el recipiente en el que se coloca y/o prepara. Se encontró
5 que las formulaciones de acuerdo con la presente son estables al almacenamiento. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que la presencia de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico previene adicionalmente la ruptura temprana de la pared de cápsula polimérica.

10

En una modalidad, las formulaciones microencapsuladas de la presente invención comprenden por lo menos otro herbicida, que puede microencapsularse conjuntamente con la pendimetalina o puede no microencapsularse o puede microencapsularse por separado y mezclarse con
15 pendimetalina microencapsulada en una relación predeterminada. En una modalidad, el coherbicida preferido es clomazona.

Se conoce que la clomazona se usa con un solvente orgánico inerte de alto punto de ebullición para reducir su volatilidad, tal como en las patentes de los EE. UU.
20 núm. US 5583090 o US 5597780. Se descubrió, sorprendentemente, que la pendimetalina encapsulada, cuando se formula junto con la clomazona, elimina la necesidad de disolver la clomazona en un solvente orgánico y, sin embargo, no da lugar a un aumento de la volatilidad y, por lo tanto, daño no intencionado a las

plantas debido a la volatilidad de la clomazona. Así, se observó una reducción sustancial en la volatilidad de la clomazona cuando esta se formuló con pendimetalina encapsulada sin requerir la presencia de un solvente orgánico.

- 5 En una modalidad, la clomazona puede microencapsularse conjuntamente con pendimetalina, en donde los dos herbicidas se encapsulan conjuntamente dentro de las microcápsulas.

En otra modalidad, clomazona no encapsulada se formula conjuntamente con
10 pendimetalina encapsulada para proporcionar la formulación de suspensión en cápsulas de acuerdo con la presente invención.

En otra modalidad, la clomazona encapsulada se mezcla con la pendimetalina encapsulada en una relación predeterminada.

15

Así, en un aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsula que comprende;

pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida que se encapsula dentro de una pared
20 polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda fases se

caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y

un segundo herbicida.

5 Preferentemente, el segundo herbicida puede microencapsularse conjuntamente con la pendimetalina o puede no estar microencapsulado o puede encapsularse por separado y mezclarse con pendimetalina encapsulada en una relación predeterminada.

10 Por lo tanto, en este aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsula de pendimetalina microencapsulada y un segundo herbicida;

dicha pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared

15 polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y

20 dicho segundo herbicida se microencapsula junto con la pendimetalina o no se encapsula o se microencapsula por separado y se mezcla con pendimetalina microencapsulada en una relación predeterminada.

En una modalidad, la selección del segundo herbicida no es particularmente limitante. El segundo herbicida puede ser cualquier herbicida que se conozca en la técnica. Preferentemente, el segundo herbicida es un herbicida volátil, es decir, un herbicida que se conoce por ser volátil. Usualmente, se desea en la materia reducir o suprimir la volatilidad de estos herbicidas notoriamente volátiles. La presente invención resulta sorprendentemente en la supresión de la volatilidad del segundo herbicida.

En una modalidad, el segundo herbicida es un herbicida que es susceptible al arrastre del vapor. Típicamente tales herbicidas son herbicidas de éster de cadena corta tales como 2,4-D ésteres, ésteres de MCPA, triclopir y picloram.

Preferentemente, el segundo herbicida es clomazona.

En otra modalidad, el segundo herbicida es clomazona. Se descubrió, sorprendentemente, que la presencia de pendimetalina encapsulada, dentro de la misma microcápsula o presente como microcápsulas separadas, reduce la volatilidad de la clomazona y, de esa manera, reduce, sorprendentemente, la lesión fuera del sitio mientras reduce simultáneamente el problema de las manchas de la pendimetalina. Adicionalmente, la reducción sorprendente de la volatilidad de la clomazona en presencia de pendimetalina microencapsulada se observó independientemente de si la clomazona estaba o no encapsulada, y cuando estaba encapsulada, independientemente de si estaba

microencapsulada conjuntamente con la misma microcápsula o estaba microencapsulada por separado. Especialmente, se encontró que la microencapsulación de la clomazona conjuntamente con la pendimetalina dentro de la misma microcápsula condujo a un contenido libre de clomazona
5 sustancialmente reducido y una velocidad de liberación controlada de clomazona con reducción de la presión de vapor lo que causa de esa manera reducción de las lesiones fuera del sitio causadas debido a la clomazona.

Así, en este aspecto, la presente invención proporciona una formulación de
10 suspensión en cápsula de pendimetalina microencapsulada y un segundo herbicida que es clomazona;

dicha pendimetalina microencapsulada, que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida, se encapsula dentro de una pared polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción de
15 polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y

dicho segundo herbicida de clomazona se microencapsula junto con la
20 pendimetalina o no se encapsula o se microencapsula por separado y se mezcla con pendimetalina microencapsulada en una relación predeterminada.

Se consideró sorprendente, ya que el uso de un solvente orgánico, particularmente un solvente orgánico inerte de alto punto de ebullición, se conoce para reducir la volatilidad de la clomazona. Se encontró que la microencapsulación de la clomazona conjuntamente con la pendimetalina dentro de la misma microcápsula o la mezcla de pendimetalina microencapsulada con clomazona no encapsulada o clomazona microencapsulada elimina la necesidad de disolver la clomazona en un solvente orgánico inerte de alto punto de ebullición antes de ser encapsulada.

En una modalidad preferida, dicha primera y segunda fases son, preferentemente, una fase acuosa y una fase orgánica. Debe entenderse, sin embargo, que dichas fases acuosa y orgánica no son particularmente limitantes. Las reacciones de polimerización interfaciales adecuadas para las formulaciones encapsuladas de acuerdo con la presente invención pueden prepararse por reacción entre los componentes formadores de la pared presentes es dos líquidos sustancialmente inmiscibles, de los cuales dichas fases acuosa y orgánica constituyen una modalidad preferida. Además, los dos componentes formadores de la pared pueden ser iguales o diferentes.

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

- (a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;
- 5 (b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y un segundo herbicida y añadir una cantidad predeterminada de componente formador de la pared de poliisocianato;
- (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión para formar una interfase entre las gotitas distintas de la
10 fase orgánica y la fase acuosa; y
- (d) mantener dicha emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que dichas gotitas de líquido en la fase orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden capas de poliurea
15 que encierran el ingrediente activo de pendimetalina.

En una modalidad, el segundo herbicida es, preferentemente, clomazona. Sin embargo, no es esencial microencapsular conjuntamente la clomazona ya que se observa una reducción beneficiosa de la volatilidad de la clomazona cuando

- 20 (a) la clomazona no encapsulada se mezcla con pendimetalina microencapsulada; y cuando (b) la clomazona encapsulada por separado se mezcla con pendimetalina encapsulada por separado y las microcápsulas se mezclan en una relación predeterminada.

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

- 5 (a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;
- (b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida, por lo menos un segundo herbicida y añadir una cantidad predeterminada de un
10 primer componente de la 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 la pared a dicha emulsión de manera que dicho segundo componente formador de la pared reaccione
15 con dicho primer componente formador de la pared comprendido dentro de dicha emulsión de la pared polimérica que encapsula por lo menos dicha cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida.

La pared polimérica de la cápsula de la presente invención puede ser cualquier
20 material para la pared de la capa conocido y se selecciona, preferentemente, de una pared de la capa de poliurea, un poliuretano, una poliamida, un policarbonato, una polisulfonamida o combinaciones reticuladas o no reticuladas de estos. Preferentemente, la pared polimérica de la cápsula es una pared de poliurea.

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

5

El primer componente formador de la pared se selecciona, preferentemente, de un poliisocianato, un cloruro poliácido, un policloroformato y un cloruro de polisulfonilo.

El segundo componente formador de la pared se selecciona, preferentemente, de una poliamina y poliol. Preferentemente, un poliisocianato reacciona con una

10

poliamina para formar una pared de la cápsula de la presente invención.

Los poliisocianatos preferidos como el primer componente formador de la pared pueden seleccionarse de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, difenilmeteno-4,4'-diisocianato, isocianato de polimetileno polifenileno, triisocianato de 2,4,4'-difetil éter, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difetil, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difetil, diisocianato de 1,5-naftileno y triisocianato de 4,4'4"-trifenilmetano. Un primer componente formador de la pared de poliisocianato preferido es polifenilisocianato de polimetileno.

20

Las poliaminas preferidas como el segundo componente formador de la pared pueden seleccionarse de etilendiamina, propileno-1,3-diamina, tetrametilendiamina, penitametilenodiamina, 1,6-hexametilendiamina,

dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, 4,9-dioxadodecano-1, 12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano o sal de adición ácida de estos. La poliamina preferida de acuerdo con la presente invención es dietilentriamina.

5

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

10

En una modalidad preferida adicional, la pared de la capa polimérica de poliurea preferida puede formarse por una reacción de autocondensación de un componente formador de la pared de poliisocianato. En esta modalidad, el proceso para la preparación de la formulación de suspensión en cápsula de acuerdo con la presente invención comprende establecer una dispersión física de una fase orgánica en la fase acuosa. En esta modalidad, la fase orgánica comprende el intermedio de isocianato orgánico tal como el descrito anteriormente junto con el ingrediente activo de pendimetalina.

15

20

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

- (a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;
- 5 (b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y una cantidad de clomazona con eficacia herbicida y añadir una cantidad predeterminada de componente formador de la pared de poliisocianato;
- (c) dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión para formar una interfase entre las gotitas distintas de la
10 fase orgánica y la fase acuosa; y
- (d) mantener dicha emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que dichas gotitas de líquido en la fase orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden capas de poliurea
15 que encierran el ingrediente activo de pendimetalina.

En una modalidad, la emulsión de dicha fase orgánica en dicha solución acuosa puede calentarse, preferentemente, hasta una temperatura de entre 20 °C a aproximadamente 100 °C, preferentemente, a aproximadamente 35 –
20 85 °C para acelerar la autocondensación del prepolímero de poliisocianato.

Sin embargo, independientemente si se prefiere la autocondensación del primer componente formador de la pared o si se prefiere la condensación entre

un primer y un segundo componente formador de la pared, las cantidades relativas de las fases orgánicas y acuosas no son críticas para el proceso de la presente invención. Típicamente, la fase orgánica puede comprender hasta aproximadamente 75 % en volumen de la emulsión total y comprende gotitas
5 distintas de una solución orgánica dispersada en la solución acuosa.

El tamaño de la gotita en la emulsión no se encontró crítico para la formulación y proceso de la presente invención pero puede encontrarse entre 0,5 micras a aproximadamente 4000 micras, que puede adaptarse, además, mediante el
10 uso de un dispositivo de alto cizallamiento a, preferentemente, aproximadamente 1 micra a aproximadamente 100 micras. Se encontró, además, que la reacción de polimerización por autocondensación in situ es de autoterminación y, generalmente, se deja proceder hasta la finalización. La reacción procede, típicamente, hasta la finalización dentro del lapso de unos
15 pocos minutos a unas pocas horas. En una modalidad preferida, la reacción se deja proceder, típicamente, por aproximadamente 2 a 3 horas.

Sin embargo, la capa polimérica de poliurea preferida puede formarse por una reacción de autocondensación de un poliisocianato preferido mediante el uso de
20 otros métodos preferidos. En dicha modalidad preferida, la formación de la carcasa de la cápsula de poliurea alrededor de las gotitas orgánicas dispersas podría ser provocada aproximadamente por (a) la dispersión de las gotitas de la fase orgánica en la fase acuosa continua para formar una emulsión seguido por el calentamiento

de la emulsión resultante de ahí; o (b) el calentamiento de la fase acuosa continua y la dispersión de las gotitas de la fase orgánica en la fase acuosa caliente continua para formar la emulsión y efectuar así la reacción de autocondensación deseada en la interfase entre las gotitas orgánicas y la fase acuosa.

5

La sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico, como se usa en la presente invención, se selecciona, preferentemente, de sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico débil seleccionado de 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.

15

El metal alcalino preferido se selecciona de sodio y potasio. En una modalidad más preferida, el metal alcalino preferido es sodio.

En otra modalidad preferida, la sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico se selecciona de acetato sódico o succinato disódico.

20

La solución acuosa comprende por lo menos un surfactante. Preferentemente, el surfactante puede ser seleccionado del grupo que comprende sales del ácido lignosulfónico etoxilado, sales del 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 surfactante es lignosulfonato de calcio o sodio.

5

Preferentemente, el surfactante 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
10 alcalinotérreo de un ácido orgánico o mezclas de estos en una cantidad de aproximadamente 2 % a aproximadamente 55 % en peso de la formulación.

El término “**cantidad con eficacia herbicida**” de pendimetalina o clomazona es la cantidad de pendimetalina o clomazona respectivamente que cuando se
15 aplica en esa cantidad proporcionará el control de malezas requerido. La cantidad particular es dependiente de muchos factores que incluyen, por ejemplo, el cultivo, malezas que se tratan de controlar y las condiciones ambientales. La selección de la cantidad adecuada de agente activo a aplicar; sin embargo, está dentro de la experiencia de una persona con experiencia en
20 la técnica y no se considera particularmente limitante.

Las formulaciones microencapsuladas de acuerdo con la presente invención comprenden de aproximadamente 5 % a aproximadamente 60 % de ingrediente activo de pendimetalina.

- 5 En una modalidad preferida, la pared de la capa polimérica de acuerdo con la presente invención constituye de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de la formulación. En otra modalidad preferida, la pared de la capa polimérica constituye aproximadamente 2,5 % en peso total de la formulación.

10

Las microcápsulas de la presente invención tienen, preferentemente, un tamaño de partícula de aproximadamente 2 micrómetros a 50 micrómetros.

- Preferentemente, la formulación de suspensión en cápsulas de la presente
15 invención comprende una antiespuma en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 % en peso de la formulación. Tales antiespumas adecuadas se conocen convencionalmente en la técnica y no son particularmente limitantes.

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

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

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, que
10 reduce sustancialmente la cantidad de adición de sal externa requerida para alcanzar una propiedad de no manchado apreciable. La adición de un ácido neutralizante es particularmente beneficiosa para reducir el nivel de sal inorgánica de las formulaciones de la técnica anterior, las cuales se reportaron como agravantes del problema de fitotoxicidad en varias plantas ensayadas.
15 En esta modalidad de la presente invención, una cantidad significativamente grande de aminas en exceso puede emplearse para reducir más aún la adición externa de una sal por la generación in situ de una cantidad mayor de sal tras la reacción con el ácido neutralizante.

20 En una modalidad preferida, las formulaciones de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, un biocida en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 3 % en peso de la formulación.

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

- (a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante
5 y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico y, opcionalmente, calentar dicha solución acuosa;
 - (b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y una cantidad de
10 clomazona con eficacia herbicida y añadir una cantidad predeterminada de un primer componente de la pared a dicha fase orgánica;
 - (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 formador de la pared a dicha emulsión de
15 manera que dicho segundo componente formador de la pared reaccione con dicho primer componente formador de la pared comprendido dentro de dicha emulsión de la pared polimérica que encapsula por lo menos dicha cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida.
- 20 Preferentemente, dicha etapa de formar una solución acuosa comprende calentar agua del grifo a una temperatura elevada, preferentemente, aproximadamente 60 °C y añadir dicho surfactante y dicha sal alcalina o

alcalinotérrea de un ácido orgánico. En una modalidad preferida, se añade, además, una antiespuma a dicha solución acuosa.

En otra modalidad preferida, dicho primer componente formador de la pared se
5 añade, preferentemente, a dicha pendimetalina fundida mientras se agita. En una modalidad, una cantidad con eficacia herbicida de clomazona, cuando se añade a la pendimetalina fundida, elimina la necesidad de disolver la clomazona en un solvente orgánico inerte de alto punto de ebullición y, de esa manera, elimina el uso de un solvente orgánico.

10

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

15 En otra modalidad preferida, después de la adición del segundo componente formador de la pared a la emulsión, la reacción se deja continuar por un tiempo predeterminado, preferentemente, una hora bajo agitación mientras que la reacción se mantiene a una temperatura elevada.

20 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.

Posteriormente, se añade, preferentemente, goma xantana bajo agitación.

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

5

En una modalidad preferida, el proceso de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura elevada para mantener el ingrediente activo de pendimetalina en un estado fundido y para mejorar la velocidad de la formación de la pared polimérica. En esta modalidad, el proceso de la presente invención
10 se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 85 °C, y se realiza, con mayor preferencia, a una temperatura de aproximadamente 50 °C a 65 °C.

La velocidad de liberación de las formulaciones de acuerdo con la presente
15 invención varía, preferentemente, de aproximadamente 100 ng a aproximadamente 145 ng, mientras que el ingrediente activo libre se midió de aproximadamente 0 % a aproximadamente 0,2 % en peso de la formulación.

En otra modalidad de la presente invención, la clomazona se encapsula por
20 separado y se mezcla con pendimetalina microencapsulada en una relación predeterminada. En esta modalidad, la clomazona microencapsulada se produce por separado por un proceso de microencapsulación. En esta modalidad, una cantidad de clomazona con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared

de la capa polimérica de microcápsulas. En esta modalidad, la clomazona se disuelve, preferentemente, en una cantidad eficaz estabilizante de por lo menos un adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos, la solución orgánica obtenida
5 así se encapsula después de eso. En una modalidad, el adyuvante preferido se selecciona de un oleoquímico epoxidado y polímeros y copolímeros de terpenos de bajo peso molecular. Preferentemente, un oleoquímico epoxidado se selecciona de aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado aunque no se excluyen los aceites vegetales epoxidados.

10

Preferentemente, los terpenos de bajo peso molecular incluyen polímeros de pineno y homopolímeros y copolímeros de estos. Aún con mayor preferencia, los polímeros de pineno preferidos son los copolímeros α – y β – pineno y/o Piccolyte AO. Preferentemente, los copolímeros α – y β – pineno antes
15 mencionados se fabrican por varios procesos que incluyen la formación de un dímero, trímero o un polímero de α – y β – pineno.

Así, en otro aspecto, la presente invención proporciona una formulación de suspensión en cápsula estable al almacenamiento que comprende:

20

pendimetalina microencapsulada, dicha pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase

dispersada en una segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y

clomazona microencapsulada, dicha clomazona microencapsulada
5 comprende una cantidad de clomazona con eficacia herbicida encapsulada dentro de una pared de la capa polimérica de microcápsulas, dichas microcápsulas caracterizadas porque comprenden una cantidad eficaz estabilizante de por lo menos un adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos;

10 en donde la formulación de suspensión en cápsula estable al almacenamiento comprende dicha pendimetalina microencapsulada y clomazona microencapsulada mezclada en una relación predeterminada.

En esta modalidad, la pared polimérica que encapsula la clomazona se forma
15 por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una fase orgánica dispersada en una fase acuosa. En una modalidad preferida, la fase orgánica comprende una cantidad eficaz estabilizante de por lo menos un adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos.

20

En esta modalidad, la presencia de las fases acuosa y orgánica para la polimerización interfacial que encapsula la clomazona no es particularmente limitante. Las reacciones de polimerización interfaciales adecuadas para el

componente de clomazona encapsulada de la formulación de suspensión en cápsulas de acuerdo con la presente invención pueden prepararse por la reacción entre los componentes formadores de la pared presentes en dos líquidos sustancialmente inmiscibles, de los cuales dichas fases acuosa y orgánica constituyen una modalidad preferida. Por otra parte, las dos paredes que forman los componentes pueden ser iguales o diferentes o estos mismos o diferentes componentes formador de la pared pueden estar comprendidas dentro de la primera fase solamente o en la segunda fase solamente o distribuidas entre dichas primera y segunda fases inmiscibles.

10

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

- (a) preparar el componente de pendimetalina encapsulada por un proceso que comprende formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y añadir una cantidad predeterminada del componente formador de la pared de poliisocianato; dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión para formar una interfase entre las gotitas distintas de la fase orgánica y la fase acuosa; y mantener dicha emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de autopolimerización del

15

20

poliisocianato de manera que dichas gotitas de líquido en la fase orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden capas de poliurea que encierran el ingrediente activo de pendimetalina o añadir un segundo componente formador de la pared a dicha emulsión de manera que dicho

5 segundo componente formador de la pared reaccione con dicho primer componente formador de la pared comprendido dentro de dicha emulsión para pared polimérica que encapsula por lo menos dicha cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida;

- (b) preparar el componente de clomazona encapsulado por un proceso que
- 10 comprende formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante; formar una fase orgánica mediante la adición de una cantidad de clomazona con eficacia herbicida a una cantidad eficaz estabilizante de por lo menos un adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos y
- 15 añadir un primer componente formador de la pared a dicha fase orgánica; dispersar dicha fase orgánica en dicha solución acuosa para obtener una emulsión; y añadir un segundo componente formador de la pared a dicha emulsión y dejar que dicho segundo componente formador de la pared reaccione con dicho primer componente formador de la pared
- 20 comprendido dentro de dicha emulsión para formar una pared polimérica que encapsula dicha cantidad de clomazona con eficacia herbicida; y
- (c) mezclar dicha pendimetalina encapsulada y el componente de clomazona encapsulado en una relación predeterminada.

En una modalidad, la pared polimérica de la cápsula que encapsula el componente de clomazona de la presente invención puede ser cualquier material de la pared de la capa conocido y se selecciona, preferentemente, de 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 capa de gelatina/goma arábica o combinaciones reticuladas o no reticuladas de estos. Preferentemente, la pared polimérica de la cápsula es una pared de poliurea.

En esta modalidad, la pared de la capa polimérica del componente de clomazona puede prepararse mediante el uso sustancialmente del método que se describió anteriormente para la preparación del componente de pendimetalina.

En una modalidad del proceso para la preparación del componente de clomazona, dispersar dicha solución acuosa en dicha fase orgánica para obtener la emulsión comprende mezclar dicha solución acuosa en la fase orgánica a alta velocidad de agitación para obtener una emulsión. Preferentemente, la emulsión comprende partículas entre 0,1 micras a 200 micras, preferentemente, entre 1 micra y 50 micras, y con mayor preferencia, entre 2 micras y 10 micras.

En otra modalidad del proceso para la preparación del componente de clomazona, permitir que dichos componentes formadores de la pared reaccionen entre sí comprende dejar que ocurra la reacción química con o sin calor por una cantidad predeterminada de tiempo hasta que ocurra la polimerización completa.

Preferentemente, la polimerización completa de los componentes formadores de la pared ocurre entre 15 minutos y 5 horas, preferentemente, entre media hora y 4 horas y con mayor preferencia entre media hora y 2 horas.

- 5 La polimerización interfacial entre los componentes formadores de la pared puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura elevada. En consecuencia, el intervalo de temperatura para la reacción está entre 5 °C y 90 °C, preferentemente, entre 10 °C y 70 °C y, con mayor preferencia, entre 15 °C y 60 °C.
- 10 En otra modalidad del proceso para la preparación del componente de clomazona, dejar que dichos componentes formadores de la pared reaccionen entre sí comprende mantener la emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de polimerización entre dichos componentes formadores de la pared de manera que las gotitas de
- 15 líquido en la fase orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden capas de poliurea que encierran el ingrediente activo de clomazona.

- La pared polimérica de la cápsula del componente de clomazona de la presente invención se forma mediante el uso de polimerización interfacial mediante el
- 20 contacto de dicho segundo componente formador de la pared añadido a la solución acuosa con un primer componente formador de la pared presente dentro de la fase orgánica como se conoce convencionalmente en la técnica. El primer componente formador de la pared se selecciona, preferentemente, de un poliisocianato, un

cloruro poliácido, un policloroformato y un cloruro de polisulfonilo. El segundo componente formador de la pared se selecciona, preferentemente, de una poliamina y/o poliol. Preferentemente, un poliisocianato reacciona con una poliamina para formar una pared de la cápsula de la presente invención.

5

Los poliisocianatos preferidos como el primer componente formador de la pared puede ser seleccionado de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, difenilmeteno-4,4'-diisocianato, isocianato de polimetileno polifenileno, triisocianato de 2,4,4'-difetil éter, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilo, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilo, diisocianato de 1,5-naftileno y triisocianato de 4,4'4"-trifenilmetano. Un primer componente formador de la pared de poliisocianato preferido es diisocianato de tolueno o polifenilisocianato de polimetileno.

15 Las poliaminas preferidas como el segundo componente formador de la pared pueden ser seleccionadas de etilendiamina, propileno-1,3-diamina, tetrametilendiamina, penitametilenodiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, 4,9-dioxadodecano-1, 12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 20 4,4'-diaminodifenilmetano o sal de adición ácida de estos. La poliamina preferida de acuerdo con la presente invención se selecciona de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenopentamina.

El primer componente formador de la pared presente dentro de la fase orgánica comprende de aproximadamente 2 % a 25 % en peso de la fase orgánica, preferentemente, de 5 % a 20 % en peso. El segundo componente formador de la pared presente en la fase acuosa representa de 0,3 % a 7 % en peso del peso total de la formulación, preferentemente, 1 % a 5 % en peso.

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

El tamaño de la gotita en la emulsión no se encontró crítico para la formulación y proceso de la presente invención pero puede encontrarse entre 0,1 micras a 200 micras, preferentemente, entre 1 micra y 50 micras, que puede adaptarse, además, mediante el uso de un dispositivo de alto cizallamiento a, preferentemente, aproximadamente 2 micras a aproximadamente 10 micras.

En una modalidad, la reacción de formación de la pared durante la preparación del componente de clomazona procede, típicamente, hasta la finalización dentro del lapso de unos pocos minutos a unas pocas horas. En una modalidad preferida, la reacción típicamente se deja proceder por aproximadamente media hora hasta aproximadamente 2 a 3 horas.

La solución acuosa comprende por lo menos un surfactante. Preferentemente, el surfactante puede ser seleccionado del grupo que comprende sales del ácido lignosulfónico etoxilado, sales del 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 surfactante es lignosulfonato de calcio o sodio o mezclas de estos o una lignina kraft modificada con un grupo de ácido sulfónico superior o una combinación de estos en cualquier proporción adecuada.

Preferentemente, el surfactante está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 1,5 % en peso de la formulación.

El término “**cantidad con eficacia herbicida**” de clomazona es la cantidad de clomazona que cuando se aplica en esa cantidad proporcionará el control de malezas requerido. La cantidad particular es dependiente de muchos factores que incluyen, por ejemplo, el cultivo, malezas que se tratan de controlar y las condiciones ambientales. La selección de la cantidad adecuada de agente activo a aplicar; sin embargo, está dentro de la experiencia de una persona con experiencia en la técnica y no se considera particularmente limitante.

Una cantidad eficaz estabilizante de un adyuvante para el componente de clomazona se selecciona de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos es una cantidad suficiente para aumentar sustancialmente la plasticidad de la pared de la capa polimérica de encapsulación y por consiguiente minimiza la volatilidad de la clomazona para producir una composición agroquímica estable al almacenamiento que tiene una vida en estante comercialmente razonable de por lo menos aproximadamente 2 años. Por ejemplo, una cantidad eficaz estabilizante de adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos puede ser hasta aproximadamente 70 % en peso de la fase orgánica en la formulación.

Las formulaciones microencapsuladas de acuerdo con la presente invención comprender de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % de ingrediente activo de clomazona en peso del componente de clomazona de la formulación de suspensión en cápsula de la invención.

En una modalidad preferida, la pared de la capa polimérica de acuerdo con la presente invención constituye de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso de la fase orgánica en el componente de clomazona de la formulación. En otra modalidad preferida, la pared de la capa polimérica constituye aproximadamente 31 % en peso total de la fase orgánica en el componente de clomazona de la formulación.

Preferentemente, el componente de clomazona de las formulaciones de la presente invención comprende una antiespuma en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 % en peso del componente de clomazona. Tales antiespumas adecuadas se conocen convencionalmente en la técnica y no son particularmente limitantes.

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

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

En una modalidad preferida, las formulaciones de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, un biocida en una cantidad de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 3 % en peso de la formulación.

En una modalidad más preferida, dicho éster graso epoxidado es un oleoquímico epoxidado y, con mayor preferencia, es aceite de soja epoxidado. En una modalidad preferida adicional, el agente estabilizante preferido puede ser un polímero o un copolímero de terpenos.

5

Los ésteres grasos epoxidados preferidos de acuerdo con la presente invención puede seleccionarse, además, de aceite de palma epoxidado, aceite de semilla de colza epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceite de cacahuete epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de almendra de palma epoxidado, 10 aceite de nuez de coco epoxidado, aceite de soja epoxidado, aceite de oliva epoxidado y aceite de linaza epoxidado. Preferentemente, pueden usarse el aceite de soja epoxidado o el aceite de linaza epoxidado. Sin embargo, se entenderá que la selección del aceite vegetal particular no es particularmente limitante.

15 Los polímeros y copolímeros de terpenos preferidos incluyen polímeros y copolímeros de terpenos saturados o insaturados de bajo peso molecular. Estos polímeros y copolímeros de terpenos pueden seleccionarse, preferentemente, de copolímeros de α – y β - pineno, terpenos químicamente modificados tales como terpenoides, colofonias, ésteres de colofonia, 20 poliamidas de terpeno, terpenos estirenados, fenoles terpénicos, copolímero de estireno modificado con fenol y alfa metil estireno con terpenos.

En una modalidad, la formulación de suspensión en cápsula de la presente invención comprende una mezcla del componente de pendimetalina y el componente de clomazona en una relación predeterminada. En una modalidad, el componente de pendimetalina y el componente de clomazona se mezclan en una relación de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

En otra modalidad no limitante, el componente de pendimetalina y el componente de clomazona se mezclan en una relación de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:3.

10

La invención se relaciona, además, con un método para controlar malezas en un locus mediante la aplicación en el locus de las malezas de una cantidad de una pendimetalina microencapsulada con eficacia herbicida, dicha pendimetalina microencapsulada se encapsula conjuntamente con clomazona o se mezcla en una relación predeterminada con clomazona no encapsulada o clomazona encapsulada.

15

Preferentemente, la presente invención proporciona un método para controlar especies de plantas indeseables que comprende aplicar al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las semillas u otros órganos de propagación de estos, una cantidad de una pendimetalina microencapsulada con eficacia herbicida, dicha pendimetalina microencapsulada se encapsula conjuntamente con clomazona o se mezcla en una relación predeterminada con clomazona no encapsulada o clomazona encapsulada.

20

En una modalidad del aspecto de la invención antes mencionado, el método comprende administrar pendimetalina encapsulada en el locus de las malezas o al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las semillas u otros órganos de propagación, en donde dicho locus o suelo o follaje de agua se
5 administra, además, clomazona encapsulada o no encapsulada concurrentemente o secuencialmente en cualquier secuencia. Preferentemente, la clomazona se microencapsula conjuntamente con pendimetalina y se aplica concurrentemente al sitio deseado.

10 En una modalidad, el componente de pendimetalina encapsulada o la clomazona encapsulada podría administrarse primero, seguido por la administración secuencial del componente restante. Así, en esta modalidad, el método comprende administrar un primer componente encapsulado en el locus de las malezas o al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las
15 semillas u otros órganos de propagación, en donde dicho locus o suelo o follaje de agua se administra, además, el segundo componente encapsulado concurrentemente o secuencialmente en cualquier secuencia. En esta modalidad, el primer componente encapsulado es pendimetalina encapsulada y el segundo componente encapsulado es clomazona encapsulada.

20

En otra modalidad, el primer componente encapsulado es clomazona encapsulada y el segundo componente encapsulado es pendimetalina encapsulada.

Por lo tanto, en otro aspecto, la presente invención proporciona, además, un kit de combinación para la administración a un locus de las malezas o al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las semillas u otros órganos de propagación, dicho kit de combinación que comprende:

- 5 (a) un primer componente encapsulado;
- (b) un segundo componente encapsulado;
- (c) un manual de instrucción que comprende instrucciones para administrar los dos componente encapsulados.

- 10 En una modalidad de este aspecto de la invención, el primer componente encapsulado es pendimetalina encapsulada y el segundo componente encapsulado es clomazona encapsulada.

- 15 En otra modalidad de este aspecto de la invención, el primer componente encapsulado es clomazona encapsulada y el segundo componente encapsulado es pendimetalina encapsulada.

Preferentemente, la clomazona se microencapsula conjuntamente con pendimetalina y se aplica concurrentemente al sitio deseado.

20

En una modalidad, el kit de combinación de la presente invención incluye un manual de instrucción. El manual de instrucción incluye instrucciones para administrar los dos componentes encapsulados.

En una modalidad, el manual de instrucción incluye instrucciones para administrar los componente encapsulados en un locus o en el follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las semillas u otros órganos de propagación de la planta.

- 5 En otra modalidad, el manual de instrucción incluye instrucciones para administrar el primer componente encapsulado con un segundo componente encapsulado en una relación predeterminada. En una modalidad, el manual de instrucción instruye a un usuario para mezclar el componente de pendimetalina y el componente de clomazona en una relación de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1,
10 preferentemente, en una relación de aproximadamente 1:2 a 1:3.

- Aun en otra modalidad, el manual de instrucción incluye instrucciones para administrar los componentes encapsulados secuencialmente. En esta modalidad, las instrucciones incluyen administrar el primer componente
15 encapsulado seguido por una administración secuencial del segundo componente encapsulado después de una cantidad predeterminada de tiempo. En esta modalidad, el primer componente encapsulado es pendimetalina encapsulada y el segundo componente encapsulado es clomazona encapsulada.
- 20 En otra modalidad, el primer componente encapsulado es clomazona encapsulada y el segundo componente encapsulado es pendimetalina encapsulada.

En una modalidad, el kit de combinación se empaca en un en un paquete o una caja de cartón. En otra modalidad, el manual de instrucción puede ser impreso en dicho paquete o caja de cartón o puede ser impreso en un folleto que puede incluirse dentro del paquete o la caja de cartón.

5

Ventajosamente, las formulaciones de microcápsula preparadas de acuerdo con la presente invención o que se obtienen por el proceso de la presente invención pueden usarse directamente como composiciones herbicidas o pueden diluirse con agua para el uso.

10

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

15

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos específicos. Cabe señalar que el(los) ejemplo(s) adjuntos más abajo ilustran en lugar de limitar la invención, y que aquellos con experiencia en la materia serán capaces de diseñar muchas modalidades alternativas sin apartarse del alcance de la presente invención.

20

Ejemplo 1:

Se creó una solución acuosa mediante el calentamiento del agua del grifo a 60 °C mientras se añadía lignosulfonato sódico y posteriormente acetato sódico y, después, antiespumantes mientras se agita. Una cantidad suficiente de agua se conservó por separado para las preparaciones de la amina y la goma. Mientras tanto, la fase orgánica se forma mediante la fusión de la pendimetalina técnica a 60 °C y después mediante la adición de polifenilisocianato de polimetileno y una cantidad de clomazona con eficacia herbicida mientras se agita. Las fases orgánicas y acuosa se mantuvieron a 60 °C a lo largo de la reacción. La fase orgánica se emulsionó en la solución acuosa hasta el tamaño de partícula deseado. DETA (amina) se añadió a la emulsión resultante. La reacción dejó proceder durante 1 hora mientras se mantenía el calor a 60 °C bajo agitación. La mezcla de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente durante 15 minutos antes de la neutralización 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 a través de un tamiz de malla 60. Una suspensión de goma xantana - agua se preparó por separado y se añadió a la formulación anterior bajo fuertes condiciones de agitación durante por lo menos 15 minutos para tener un desarrollo completo de la goma. Por último, se añadió un biocida y el producto final se filtró a través de un tamiz de malla 60. El tamaño de partícula se midió mediante el uso de un Horiba LA-910 o CILAS 1064. La formulación resultante se comparó con las propiedades de la formulación convencional comercializada.

La Tabla 1 más abajo es la composición de la formulación obtenida por los procesos descritos en el proceso anteriormente.

Fase	Componente	Ejemplo 1
Fase agua	Agua	32,631
	Lignosulfonato sódico	2,5
	Acetato sódico	15,00
Fase aceite	Pendimetalina técnica 27 al 96 %	28,125
	Polifenilisocianato de polimetileno	1,853
	Clomazona 11,5 al 96 %	11,917
Aminas	DETA (x 2)	0,954
	Agua	3,00
Otros	Ácido neutralizante	1,020
	Goma xantana al 2 %	3,00

5 Medición de las manchas

Las mediciones de las manchas reportadas anteriormente se midieron con la ayuda de un colorímetro Hunter Labscan XE. Cada prueba reportada se repitió cinco veces para confirmar la naturaleza del manchado o no manchado de las muestras probadas en diferentes muestras y bajo diferentes condiciones de prueba. Para concluir la mejora en las propiedades de no manchado de las formulaciones de la presente invención, se realizaron pruebas de manchado en cinta adhesiva y se repitieron para cinta de tela para confirmar los hallazgos.

En las pruebas indicadas anteriormente, el colorímetro midió el color de la mancha a la izquierda en el sustrato mediante la asignación de tres valores L^* , a^* y b^* a la mancha que corresponden a la medición de luminosidad/oscuridad, medición de enrojecimiento/verdor y la medición de amarillez/azulado respectivamente. Las

5 diferencias entre estas mediciones para cada muestra probada, es decir, aquella de acuerdo con la presente invención y la muestra conocida convencionalmente y la de una muestra estándar se calcularon como valores delta (Δ) respectivamente:

$\Delta a^* = a^* (\text{muestra}) - a^* (\text{estándar})$, en donde $+ \Delta a^*$ significa que la muestra

10 era más roja que el estándar y $- \Delta a^*$ significa que la muestra era más verde que el estándar;

$\Delta b^* = b^* (\text{muestra}) - b^* (\text{estándar})$, en donde $+ \Delta b^*$ significa que la muestra probada era más amarilla que el estándar y $- \Delta b^*$ significa que la muestra era

15 más azul que el estándar;

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

20

El valor de las manchas o color total o, ΔE , se calculó después de eso mediante el uso de la siguiente fórmula:

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

Un mayor valor de ΔE correspondió a un mayor grado de manchado. Las muestras de la mancha se prepararon en cinta de tela (Scotch Glass Cloth Electrical Tape) o cinta adhesiva- (Tesa, BDF Beiersdorf White Duct Tape). Estas cintas se seleccionaron para investigar las posibles diferencias en el potencial de manchado de las formulaciones en diferentes superficies. Los sustratos consistieron de cuadrados de 2 pulgadas por 2 pulgadas (5 cm por 5 cm) cortados de papel transparente con una pieza de cinta en el centro. Se aplicó suficiente formulación a las cintas para crear un círculo de $\frac{3}{4}$ pulgadas de (2 cm) diámetro. Las formulaciones se dejaron sobre la cinta por 15 minutos y, después, se enjuagaron completamente con una botella con rociador de agua. Después se realizó la prueba de color/manchado dentro de los 30 minutos después que las muestras se enjuagaron. Muestras en blanco de cintas sin formulación se ensayaron primero en el equipo para restar los valores de color inherentes a las propias cintas. Las muestras con manchas se prepararon por duplicado y cada muestra se midió dos veces, una vez en una orientación horizontal y una vez en una orientación vertical en el colorímetro para cancelar los efectos de grano direccional de la cinta. Esto produjo cuatro puntos de datos para cada muestra con mancha. Por lo tanto, la medición total de manchado para la muestra de acuerdo con la invención y para las muestras convencionales se calculó para la cinta de tela y la cinta adhesiva mediante el uso de la fórmula anterior. Sin desear estar limitados por la teoría, se creía que

la pendimetalina que tiene una propiedad de tinción intensa, tendería a absorberse fuertemente en las superficies orgánicas tales como poliéster, tela, papel, etc. Por lo tanto, se creía que una comparación de las superficies comunes, tales como cinta de primeros auxilios, cinta de tela, cinta adhesiva
5 proporcionaría un fiel reflejo de las manchas reales que un agricultor se encontraría como una rutina diaria.

Así, se descubrió sorprendentemente que la formulación de suspensión en cápsula de la presente invención, y más específicamente el componente de
10 pendimetalina encapsulada de esta, proporcionó una actividad sustancialmente sin manchado después de su uso. Se encontró que el efecto de manchado se redujo en una fracción de aproximadamente 5 o por lo menos en una fracción de aproximadamente 2 en comparación con la formulación hasta ahora conocida que contiene pendimetalina encapsulada.

15

Específicamente, se descubrió, sorprendentemente, que el componente de pendimetalina de la formulación de suspensión en cápsula de acuerdo con la presente invención muestra un DE de manchado de solamente 2,44 y 1,49 en la cinta de tela y la cinta adhesiva respectivamente, mientras que la
20 formulación comercial más cercana mostró una medición de manchado de 11,22 y 2,19 respectivamente. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que la presencia de una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico evitó la ruptura de la pared de la cápsula polimérica y redujo la

propiedad de manchado de las formulaciones convencionales de pendimetalina microencapsuladas y, por lo tanto, las propiedades de manchado de la formulación de suspensión en cápsula de la presente invención.

- 5 Se realizaron pruebas de manchado adicionales en varios sustratos mediante la comparación de la propiedad de manchado del componente de pendimetalina encapsulado de la formulación de suspensión en cápsulas de acuerdo con la presente invención que comprende otras sales orgánicas de metales alcalinos y alcalinotérreos frente a las formulaciones que comprenden
- 10 una sal inorgánica. Una vez más, mayor ΔE representó mayor manchado.

La Tabla 2 muestra las mediciones del valor de mancha acumulativo total para la cinta de tela y cinta de primeros auxilios por el componente de pendimetalina de la formulación de suspensión en cápsula de acuerdo con la presente

15 invención que comprende succinato disódico contra una formulación de pendimetalina encapsulada comercialmente disponible que comprende una sal inorgánica, que se comparó, además, con una formulación sustancialmente libre de una sal. Se descubrió, sorprendentemente, que la formulación que comprende succinato disódico (8,600) manchaba solamente la mitad de lo que

20 manchaba la formulación comercialmente disponible (16,348).

ΔE	Cinta de tela	Cinta de primeros auxilios	Suma
Formulación comercial	7,453	8,895	16,348

Sin sal	7,735	18,220	25,955
Succinato disódico	4,220	4,380	8,600

($\Delta E_{SD} = 0,5$)

La Tabla 3 muestra las mediciones del valor de mancha total para la cinta de tela para el componente de pendimetalina encapsulado de la formulación de suspensión en cápsula de acuerdo con la presente invención que comprende acetato sódico contra una pendimetalina encapsulada comercialmente disponible que comprende una sal inorgánica, que se comparó, además, con una formulación sustancialmente libre de una sal. Se descubrió, sorprendentemente, que la formulación que comprende acetato sódico (2,780) manchaba solamente un tercio de lo que manchaba la formulación comercialmente disponible (7,453).

ΔE	Cinta de tela
Acetato sódico	2,780
Formulación comercial	7,453
Sin sal	7,735

($\Delta E_{SD} = 0,5$)

La Tabla 4 muestra las mediciones del valor de mancha para la cinta de primeros auxilios por el componente de pendimetalina encapsulado de la formulación de suspensión en cápsula de acuerdo con la presente invención, que comprende succinato disódico contra una formulación comercialmente disponible que comprende una sal inorgánica que se comparó, además, con una formulación sustancialmente libre de una sal. Se descubrió, sorprendentemente, que la

formulación que comprende succinato disódico (4,380) manchaba solamente la mitad de lo que manchaba la formulación comercialmente disponible (8,895).

ΔE	Cinta de primeros auxilios
Succinato disódico	4,380
Formulación comercial	8,895
Sin sal	18,220

($\Delta E_{SD} = 0,5$)

5

La **Fig 2** representa una comparación de tres formulaciones de acetato sódico separadas con la misma formulación que el componente de pendimetalina de la presente invención frente al manchado medido para la formulación comercial medido en una cinta adhesiva. Los tres lotes que comprenden acetato sódico exhibieron valores ΔE de 1,14, 1,60 y 1,84 los que fueron solo aproximadamente la mitad del ΔE exhibido por la formulación comercial, 3,19.

10

La **Fig 3** representa una comparación de dos formulaciones de acetato sódico separadas con la misma formulación que el componente de pendimetalina de la presente invención frente al manchado medido para la formulación comercial medido en una cinta de primeros auxilios. Los dos lotes que comprenden acetato sódico exhibieron valores ΔE de 4,06 y 5,41, los que fueron solo aproximadamente la mitad del ΔE exhibido por la formulación comercial, 9,01.

15

La **Fig 4** representa una comparación de la formulación de acetato sódico como el componente de pendimetalina de la presente invención frente al

20

manchado medido para la formulación comercial medido en una cinta de papel. El lote que comprende acetato sódico exhibió valores ΔE de 2,57 que fue solo aproximadamente la mitad del ΔE exhibido por la formulación comercial, 4,84.

- 5 La **Fig 5** representa una comparación de cuatro formulaciones de acetato sódico separadas con la misma formulación que el componente de pendimetalina de la presente invención frente al manchado medido para la formulación comercial medido en una cinta de tela. Los lotes que comprenden acetato sódico exhibieron valores ΔE de 2,21, 2,67, 2,93 y 6,05 que fue solo aproximadamente un tercio a
- 10 aproximadamente la mitad del ΔE exhibido por la formulación comercial, 11,22.

Evaluación de manchado indirecto.

La evaluación del manchado relativo se realizó indirectamente mediante la siembra de la formulación en microcápsulas directamente sobre la cinta

15 adhesiva y mediante la observación después de un periodo de tiempo de 2-3 horas. La mancha de pendimetalina se observó en las cintas después de lavar las formulaciones aplicadas. La extensión de la mancha en las cintas de tela se determinaron cuantitativamente mediante la extracción de pendimetalina con metanol y el análisis en GC.

20

La cinta adhesiva 231 se usó para la evaluación de la mancha. Un pedazo de cinta de 4,8 cm X 4,8 cm (23,04 cm²) se pegó en una placa petri. Las muestras respectivas en una cantidad de 0,25 – 0,35 gramos se aplicaron sobre la cinta

y se extendieron sobre la cinta cuidadosamente. Las cintas con las formulaciones aplicadas se mantuvieron después por 2-3 horas a temperatura ambiente. Las cintas se lavaron después bajo una ducha de agua sin frotar para eliminar las formulaciones aplicadas. Las cintas se observaron después

5 para las manchas de pendimetalina. Las manchas se cuantificaron mediante la extracción de la pendimetalina depositada, que es la principal responsable de las manchas, con metanol. La cantidad de pendimetalina depositada se cuantificó por GC mediante el uso del método del estándar interno contra la solución de pendimetalina. Los resultados de los experimentos confirmatorios

10 de manchado de pendimetalina se tabularon como a continuación:

Muestra	Cinta	Mg de mancha de pendimetalina/cm ² en 3 h.	Promedio de Mg de mancha de pendimetalina /cm ² en 3 h.	Clasificación del manchado de la pendimetalina en 3 h con relación a la formulación de EC
Encapsulado conjunto CS de pendimetalina 26,75 % + clomazona 11,25 %	scotch-1	0,00000488	0,00000400	0,26
	scotch-2	0,00000312		
UPL -pendimetalina 38,7 % CS	scotch-1	0,00000480	0,00000464	0,30
	scotch-2	0,00000448		
Muestra comercialmente disponible que comprende pendimetalina encapsulada que comprende una sal inorgánica 38,7%	scotch-1	0,00001200	0,00001232	0,79
	scotch-2	0,00001264		
Formulación EC de pendimetalina 30 %	scotch-1	0,00166104	0,00155108	100,00
	scotch-2	0,00144112		

Conclusión

1. El componente de pendimetalina encapsulado, que comprende una sal de ácido orgánico, exhibió una reducción de aproximadamente 60 % en el manchado cuando se aplica solo en comparación con la formulación de pendimetalina encapsulada comercialmente disponible.
2. El componente de pendimetalina encapsulado, cuando se encapsuló conjuntamente con clomazona, exhibió una reducción adicional de 10-15 % de las manchas.

Ejemplo 2

Las velocidades de liberación de las formulaciones en cápsula de acuerdo con la presente invención se estudiaron y los resultados se presentan como la Tabla 1 que aparece a continuación y de la Figura 1 que se acompaña.

Tipo de cápsula	Contenido activo libre	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min	300 min
Índice de liberación de pendimetalina al 3,5 % de la cápsula (tercer gráfico desde arriba)	0,13	7,01	10,72	16,79	44,9	78,7	87,82	92,8	95,9
Índice de liberación de pendimetalina	0,09	3,19	9,3	17,54	46,65	75,33	86,72	92,3	95,78

al 5,5 % de la cápsula (quinto gráfico desde arriba)									
Índice de liberación de la pendimetalina al 3,5 % mezcla física de la cápsula (sexto gráfico desde arriba)	0,14	2,41	5,26	6,68	10,62	28,32	44,36	56,01	63,74
Índice de liberación de la clomazona al 3,5 % de la cápsula (segundo gráfico arriba)	9,1	31,39	89,4	100	-	-	-	-	-
Índice de liberación de la clomazona al 5,5 % de la cápsula (tercer gráfico desde arriba)	5,32	16,2	76,07	93,78	-	-	-	-	-
Índice asa de liberación de la clomazona al 5,5 % de la mezcla de cápsulas (primer gráfico)	49,57	63,36	98,88	100	-	-	-	-	-

Ejemplo 3. **Mezcla CS pendimetalina+clomazona:**

A. Componente CS de pendimetalina 42 % (Concentrado)

Tamaño del lote	% p/p
Pendimetalina técnica 42 a 96	43,750
PMPI	1,262
Agua	35,638

Ligno sulfonato sódico	2,500
Acetato de Na	15,000
DETA	0,650
Desespumante, biocida y ácido neutralizante	csp
Total	100,000

Preparación de la fase orgánica. Una cantidad requerida de pendimetalina, que se fundió previamente o en polvo, se cargó en un recipiente. La técnica se fundió y se mantuvo la temperatura del material activo en 62-67 °C todo el tiempo. Una cantidad requerida de PMPI se cargó después de eso y se agitó para la homogeneidad.

Preparación de la fase orgánica. Una cantidad requerida de agua destilada se cargó en un recipiente. Después de eso, se cargó lignosulfonato sódico y se agitó para la disolución. Acetato sódico anhidro se cargó después, se agitó y se mantuvo a 62-67 °C.

Solución de amina. Aproximadamente 3 % de agua (de la cantidad total de agua calculada) se tomó y se cargó a la cantidad calculada de amina. La solución se agitó para la homogeneidad.

Homogeneización. La fase acuosa se homogeneizó a una temperatura de 62-67 °C a rpm lenta de aproximadamente 500 rpm. Se cargó un desespumante en la solución seguido por la fase orgánica a 62-67 °C. El material resultante se

homogeneizó otra vez a 6000 rpm para alcanzar el tamaño de partícula D_{100} deseado en el intervalo de 18-23 micras y D_{50} en el intervalo de 6-7,5 micras.

Microencapsulación. La solución homogeneizada se tomó a 62-67 °C y la solución de amina se añadió lentamente mientras se agitaba. La agitación se continuó mientras la temperatura se mantuvo a 62-67 °C por una hora. El material se enfrió después a temperatura ambiente a 25-35 °C. El material frío se neutralizó para alcanzar un pH de 7,4 a 7,8 mediante el uso de 35,5 % de solución de ácido clorhídrico.

10

B.

Componente concentrado CS de Clomazona 35,3 %:

Ingredientes	% p/p
Clomazona técnica	36,510
PMPI	1,952
Aceite de soja epoxidado	8,826
Ligno sulfonato sódico	1,099
Agua	37,72
DETA	0,987
Ácido neutralizante, biocida, desespumante y cloruro cálcico	12,90

Preparación de la fase orgánica. Una cantidad requerida de clomazona técnica se cargó en un recipiente y se añadió aceite de soja epoxidado. La mezcla resultante se agitó hasta la homogeneidad. Una cantidad requerida de PMPI se añadió otra vez y se agitó para la homogeneidad.

15

Preparación de la fase acuosa. Una cantidad requerida de agua destilada se cargó en un recipiente y se añadió alcohol polivinílico y se agitó para obtener una solución. Se cargó lignosulfonato sódico y se agitó hasta la disolución.

- 5 Preparación de la solución de amina. Aproximadamente 3 % de la cantidad de agua calculada se añadió a la cantidad de amina requerida y se agitó para la homogeneidad.

- 10 Homogeneización. La fase acuosa se homogeneizó a RPM lenta (aproximadamente 500 RPM) y se cargó desespumante a la solución. La fase orgánica se cargó después a temperatura ambiente y la mezcla se homogeneizó a RPM máxima de aproximadamente 6000 RPM. Se alcanzó un tamaño de partículas en el intervalo de 18-23 micras y D_{50} en el intervalo de 6-7,5 micras.

- 15 Encapsulación. Se tomó la solución homogeneizada anteriormente y se añadió la solución de amina mientras se agitaba. La temperatura se mantuvo a 50 °C por una hora y se continuó la agitación. El material se enfrió después de una hora a temperatura ambiente a 25-35 °C y se añadió cloruro cálcico. La mezcla se agitó para la homogeneidad. El material resultante se neutralizó a pH 7,4 a
20 7,8 mediante el uso de 34-37 % de solución de ácido clorhídrico.

C. Mezcla física

Parámetro	Cantidad	% activo requerido en la formulación
Tamaño del lote	100 g	

Pureza de la pendimetalina encapsulada	42 g	26,76 % p/p de pendimetalina
Pureza de la clomazona encapsulada	35,3 g	11,24 % p/p de clomazona
Preparación de la formulación mezclada final		
Pendimetalina encapsulada 27 g a 42 % de pureza	64,29	Componente de pendimetalina encapsulado
Clomazona 11,5 g a 35,3 % de pureza	32,12	Componente de clomazona encapsulado
Goma	1,50	Agente estructurante
Biocida	0,12	Biocida
Agua	2,09	Diluyente
Total	100,00	

Preparación de gel de goma xantana. Se tomó 98 gramos de agua y se calentaron hasta 65-70 °C. Se añadieron 2 gramos de goma xantana con agitación y se mezcló adicionalmente para obtener un gel homogéneo.

- 5 La cantidad requerida de la formulación encapsulada mezclada se tomó y se agitó hasta que se alcanzó la homogeneidad. Se añadió agua como diluyente y la mezcla se agitó otra vez. La mezcla resultante se añadió a una solución de goma xantana preparada anteriormente para obtener la viscosidad deseada. El producto final se analizó y empacó en un contenedor adecuado.

10

Declaración de una o más ventajas de la invención

1. Se descubrió que la formulación que comprende una mezcla física de microcápsulas separadas que comprenden clomazona y pendimetalina

exhibieron una liberación rápida de clomazona y una liberación lenta de pendimetalina.

2. Se descubrió que en una formulación que comprende clomazona y pendimetalina, que se microencapsulan conjuntamente, la presencia de pendimetalina retardó la liberación de clomazona, lo que es deseable para lograr significativamente menos lesiones fuera del sitio causadas por la clomazona.
3. El aumento del espesor de pared de 3,5 % a 5,5 % retardó más aún la liberación de clomazona mientras que no alteró significativamente la velocidad de liberación de pendimetalina.
4. La presente invención logra un control de la velocidad de liberación de la pendimetalina y la clomazona, particularmente mediante el control del porcentaje de resistencia de la pared y debido a la presencia simultánea de clomazona y pendimetalina.
5. La presente invención logra una reducción del ingrediente activo libre de pendimetalina y clomazona lo que causa una reducción sustancial del manchado y de la lesión fuera del sitio de las plantas no intencionado.
6. La presente invención reduce la fitotoxicidad que ocurre debido a la clomazona mediante la reducción sustancial de la presión de vapor de la clomazona.
7. La presente invención reduce sustancialmente la ocurrencia de manchado debido a la pendimetalina.

8. La presente invención logra un control residual prolongado de la pendimetalina y la clomazona.
9. La presente invención proporciona formulaciones de suspensión en cápsula que están sustancialmente libres de un solvente orgánico.

5

En donde se haya hecho la referencia precedente a componentes que tienen equivalentes conocidos, entonces tales equivalentes se incorporan en la presente como si se expusieran individualmente.

- 10 En consecuencia, se apreciará que pueden realizarse cambios a los aspectos y modalidades de la invención descritos anteriormente sin apartarse de los principios que se enseñan en la presente descripción. Las ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidentes para aquellos con experiencia en la materia después de considerar los principios particularmente como se
15 discuten e ilustran. Así, se debe entender que la invención no se limita a las modalidades particulares descritas o ilustradas, sino que pretende cubrir todas las alteraciones o modificaciones que están dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de suspensión en cápsula que comprende:

pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de
5 pendimetalina con eficacia herbicida que se encapsula dentro de una
pared polimérica, dicha pared polimérica se forma in-situ por una reacción
de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada
en una segunda fase, por lo menos una de dichas primera y segunda
fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo
10 menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y
una cantidad de clomazona con eficacia herbicida.

2. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
reivindicación 1, en donde dicha cantidad de clomazona con eficacia
15 herbicida no está encapsulada.

3. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
reivindicación 1, en donde la cantidad de clomazona con eficacia herbicida se
encapsula conjuntamente con pendimetalina dentro de las microcápsulas.

20

4. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
reivindicación 1, en donde la cantidad de clomazona con eficacia

herbicida se encapsula por separado y se mezcla con una cantidad con eficacia herbicida de pendimetalina encapsulada.

5. Una formulación de suspensión en cápsula que comprende:

5 pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad con
eficacia herbicida de pendimetalina encapsulada dentro de una pared
polimérica, la pared polimérica se forma in-situ por una reacción de
polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en
una segunda fase, por lo menos una de las primera y segunda fases se
10 caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos
una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y
un segundo herbicida.

6. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
15 reivindicación 5, en donde el segundo herbicida no está encapsulado.

7. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
reivindicación 5, en donde el segundo herbicida se encapsula
conjuntamente con pendimetalina dentro de las microcápsulas.

20

8. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
reivindicación 5, en donde el segundo herbicida se encapsula por

separado y se mezcla con una cantidad de pendimetalina encapsulada con eficacia herbicida.

5 9. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicaciones 5-8, en donde el segundo herbicida es clomazona.

10. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 5, en donde la primera fase es una fase acuosa y la segunda fase es una fase orgánica.

10

11. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 1 o reivindicación 5, en donde la pared polimérica se selecciona de una pared de la capa de poliurea, poliuretano, poliamida, policarbonato, polisulfonamida y combinaciones reticuladas y no reticuladas de estos.

15

12. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 1 o reivindicación 5, en donde la primera fase comprende un primer componente formador de la pared seleccionado de poliisocianato, un cloruro de poliácido, un policloroformato y un cloruro de polisulfonilo.

20

13. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 12, en donde el poliisocianato se selecciona de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de

hexametileno, diisocianato de tolueno, difenilmeteno-4,4'-diisocianato, isocianato de polimetileno polifenileno, triisocianato de 2,4,4'-difenil éter, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilo, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilo, diisocianato de 1,5-naftileno y triisocianato de 4,4'4"-trifenilmetano.

5

14. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 1 o reivindicación 5, en donde la segunda fase comprende un segundo componente formador de la pared seleccionado de poliamina y poliol.

10

15. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 14, en donde la poliamina se selecciona de etilendiamina, propileno-1,3-diamina, tetrametilendiamina, penitametilenodiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, 4,9-dioxadodecano-1, 12-diamina, 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano o sal de adición ácida de estos.

15

16. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 1 o reivindicación 5, en donde la sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico es una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico débil seleccionado de ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido

20

oxálico, ácido succínico, ácido valérico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido ftálico.

17. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la
5 reivindicación 1 o reivindicación 5, que comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 % de un ácido neutralizante.

18. Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, el proceso comprende:

10

(a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;

15

(b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y una cantidad de un segundo herbicida con eficacia herbicida, y añadir una cantidad predeterminada de componente formador de la pared de poliisocianato;

20

(c) dispersar la fase orgánica en la solución acuosa para obtener una emulsión para formar una interfase entre las gotitas distintas de la fase orgánica y la fase acuosa; y

(d) mantener la emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que las gotitas de líquido en la fase

orgánica se conviertan en cápsulas que comprenden capas de poliurea que encierran el ingrediente activo de pendimetalina.

19. El proceso como se reivindica en la reivindicación 18, en donde la emulsión de la fase orgánica en la solución acuosa se calienta a una temperatura de entre 20 °C a aproximadamente 100 °C.

20. El proceso como se reivindica en la reivindicación 18 o reivindicación 19, en donde el segundo herbicida es clomazona.

21. Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, el proceso comprende:

(a) formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico;

(b) formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida, por lo menos un segundo herbicida y añadir una cantidad predeterminada de un primer componente de la pared a la fase orgánica;

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

(d) añadir un segundo componente formador de la pared a la emulsión de manera que el segundo componente formador de la pared reaccione con

el primer componente formador de la pared comprendido dentro de la emulsión de la pared polimérica que encapsula por lo menos la cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida.

5 22. El proceso como se reivindica en la reivindicación 21, en donde el segundo herbicida es clomazona.

23. Una formulación de suspensión en cápsula que comprende:

pendimetalina microencapsulada, la pendimetalina microencapsulada
10 que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared polimérica, la pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de las primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de
15 por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y
clomazona microencapsulada, la clomazona microencapsulada que comprende una cantidad de clomazona con eficacia herbicida encapsulada dentro de una pared de la capa polimérica de microcápsulas, las microcápsulas caracterizadas porque comprenden una cantidad eficaz
20 estabilizante de por lo menos un adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos;

en donde la formulación de suspensión en cápsula comprende la pendimetalina microencapsulada y clomazona microencapsulada mezclada en una relación predeterminada.

- 5 24. La formulación de suspensión en cápsula como se reivindica en la reivindicación 23, en donde el adyuvante para el componente de clomazona encapsulado es un éster graso epoxidado o un polímero o copolímero de terpenos, en donde el éster graso epoxidado se selecciona de aceite de palma epoxidado, aceite de semilla de colza epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceite de maní epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de almendra de palma epoxidado, aceite de nuez de coco epoxidado, aceite de soja epoxidado, aceite de oliva epoxidado y aceite de linaza epoxidado, y en donde el polímero o copolímero de terpenos se selecciona de copolímeros de α – y β - pineno, terpenos químicamente modificados tales como terpenoides, colofonias, ésteres de colofonia, poliamidas de terpeno, terpenos estirenados, fenoles terpénicos, copolímero de estireno modificado con fenol y alfa metil estireno con terpenos.
- 10
- 15
- 20 25. Un proceso para la preparación de una formulación de suspensión en cápsula, el proceso comprende:
- (a) preparar el componente de pendimetalina encapsulada por un proceso que comprende formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante y una cantidad predefinida de por lo menos una

sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; formar una fase orgánica mediante la fusión de una cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida y añadir una cantidad predeterminada del componente formador de la pared de poliisocianato;

5 dispersar la fase orgánica en la solución acuosa para obtener una emulsión para formar una interfase entre las gotitas distintas de la fase orgánica y la fase acuosa; y mantener la emulsión por un periodo de tiempo suficiente para permitir la finalización sustancial de la reacción de autopolimerización del poliisocianato de manera que las gotitas de

10 líquido en la fase orgánica se convierten en cápsulas que comprenden capas de poliurea que encierran el ingrediente activo de pendimetalina o añadir un segundo componente formador de la pared a la emulsión de manera que el segundo componente formador de la pared reacciona con el primer componente formador de la pared comprendido dentro de la

15 emulsión a la pared polimérica que encapsula por lo menos la cantidad de ingrediente activo de pendimetalina con eficacia herbicida;

(b) preparar el componente de clomazona encapsulado por un proceso que comprende formar una solución acuosa que comprende por lo menos un surfactante; formar una fase orgánica mediante la adición de una cantidad

20 de clomazona con eficacia herbicida a una cantidad eficaz estabilizante de por lo menos un adyuvante seleccionado de derivados epoxidados de ácidos grasos o ésteres de estos y polímeros y copolímeros de terpenos y añadir un primer componente formador de la pared a la fase orgánica;

dispersar la fase orgánica en la solución acuosa para obtener una emulsión; y añadir un segundo componente formador de la pared a la emulsión y dejar que el segundo componente formador de la pared reaccione con el primer componente formador de la pared comprendido dentro de la emulsión para formar una pared polimérica que encapsula la cantidad de clomazona con eficacia herbicida; y

(c) mezclar la pendimetalina encapsulada y el componente de clomazona encapsulados en una relación predeterminada.

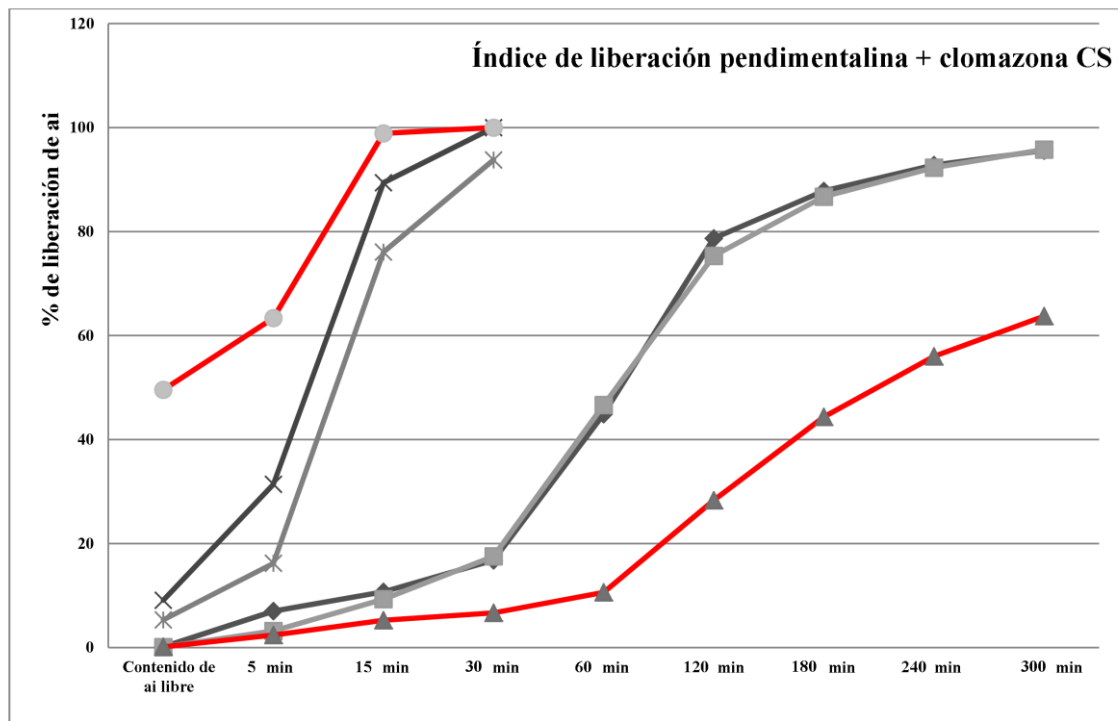
26. Un método para controlar malezas en un locus mediante la aplicación en el locus de las malezas una cantidad de una pendimetalina microencapsulada con eficacia herbicida, la pendimetalina microencapsulada se encapsula conjuntamente con clomazona o se mezcla en una relación predeterminada con clomazona no encapsulada o clomazona encapsulada.

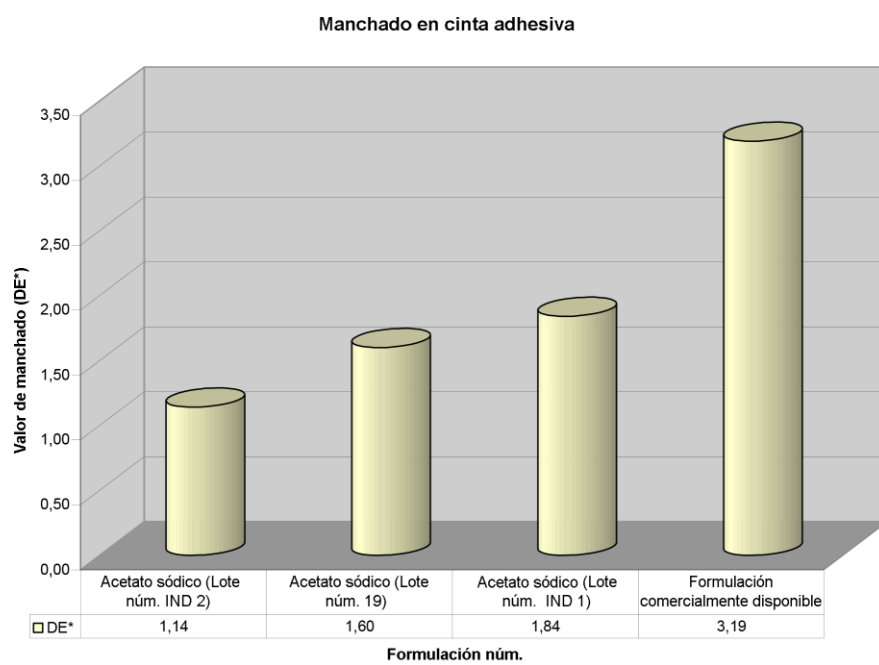
27. Un método para controlar especies de plantas indeseables que comprende aplicar al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las semillas u otros órganos de propagación de estos, una cantidad de una pendimetalina microencapsulada con eficacia herbicida, la pendimetalina microencapsulada se encapsula conjuntamente con clomazona o se mezcla en una relación predeterminada con clomazona no encapsulada o clomazona encapsulada.

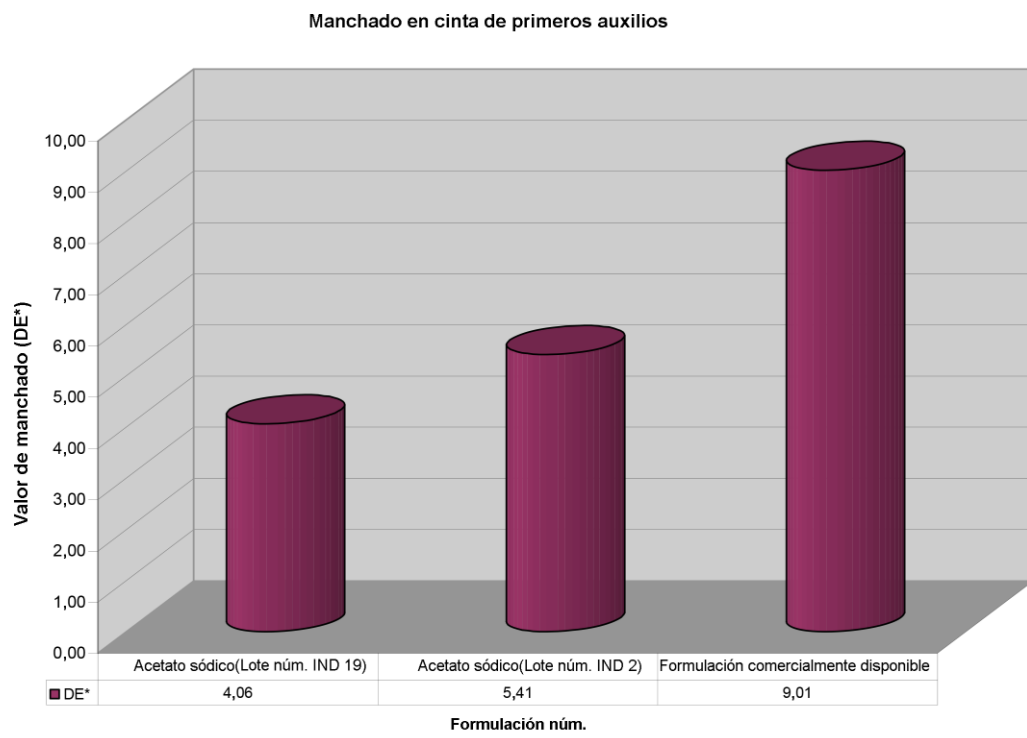
28. El método como se reivindica en la reivindicaciones 26 o 27, en donde la pendimetalina microencapsulada y clomazona microencapsulada se administran concurrentemente o secuencialmente.
- 5 29. El método como se reivindica en la reivindicación 28, en donde la pendimetalina y clomazona encapsulada se administran secuencialmente, en donde cualquiera de estos componentes encapsulados se administra primero seguido de la administración del componente restante.
- 10 30. Un kit de combinación para la administración a un locus de las malezas o al follaje de las plantas o al suelo o al agua que contiene las semillas u otros órganos de propagación, el kit de combinación comprende:
- (a) un primer componente de pendimetalina encapsulado;
- (b) un segundo componente de clomazona encapsulado; y
- 15 (c) un manual de instrucción que comprende instrucciones para administrar los dos componente encapsulados.

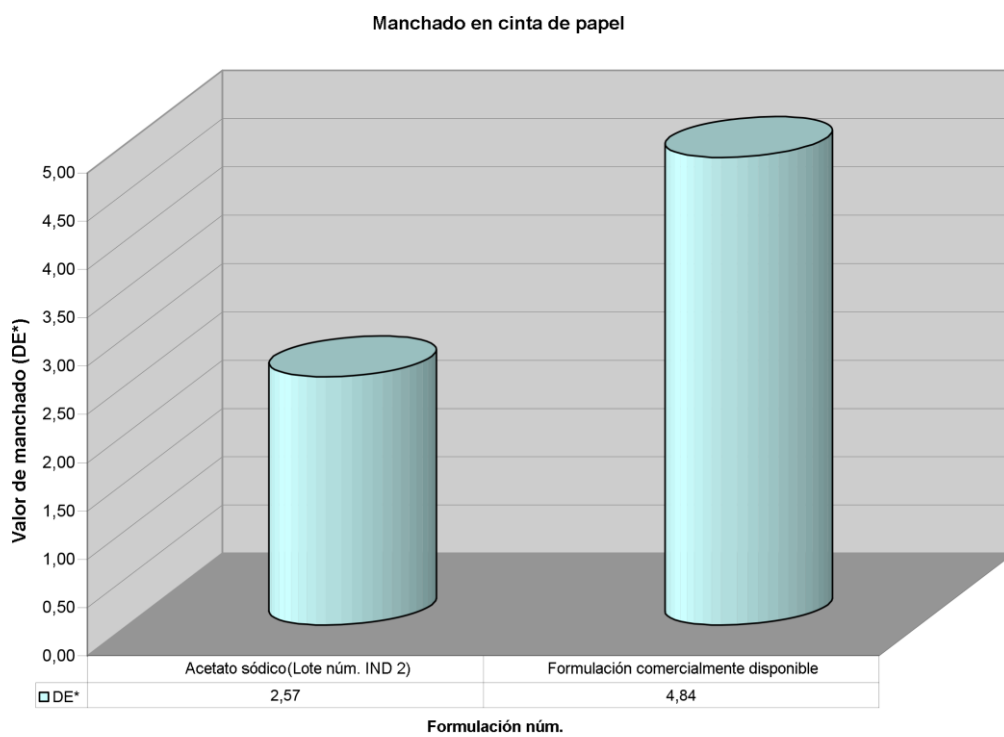
RESUMEN DE LA INVENCION

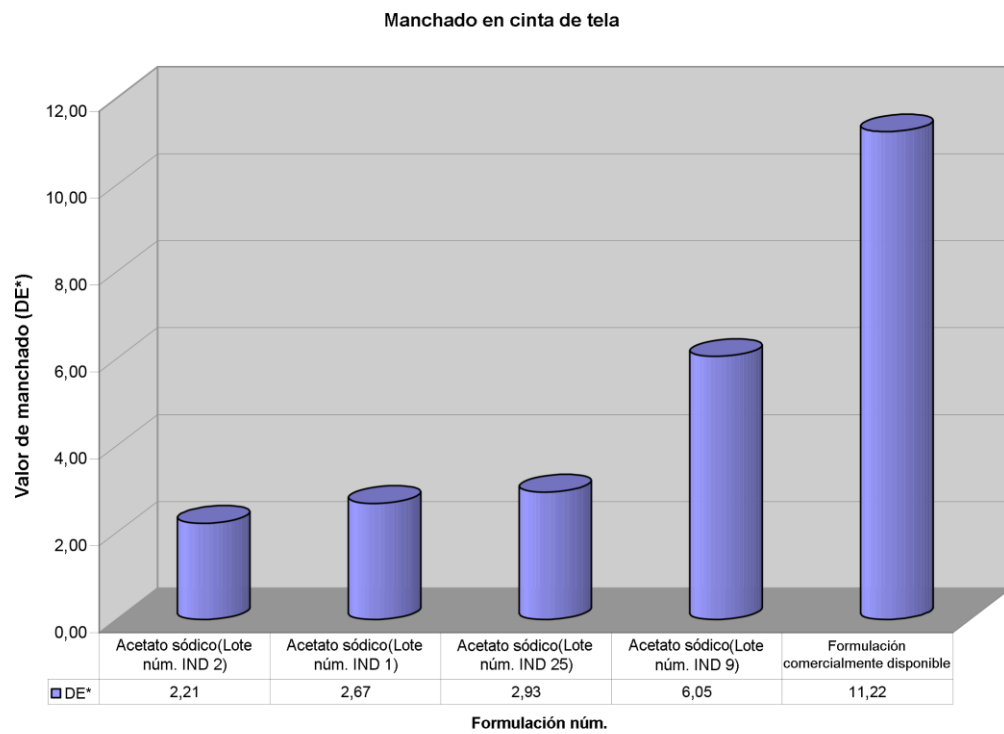
Una formulación de suspensión en cápsula que comprende pendimetalina microencapsulada que comprende una cantidad de pendimetalina con eficacia herbicida se encapsula dentro de una pared polimérica, la pared polimérica se forma in-situ por una reacción de polimerización interfacial que ocurre entre una primera fase dispersada en una segunda fase, por lo menos una de las primera y segunda fases se caracteriza porque comprende una cantidad predefinida de por lo menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido orgánico; y una cantidad de un segundo herbicida con eficacia herbicida.

**Fig 1**

**Fig 2**

**Fig 3**

**Fig 4**

**Fig 5**

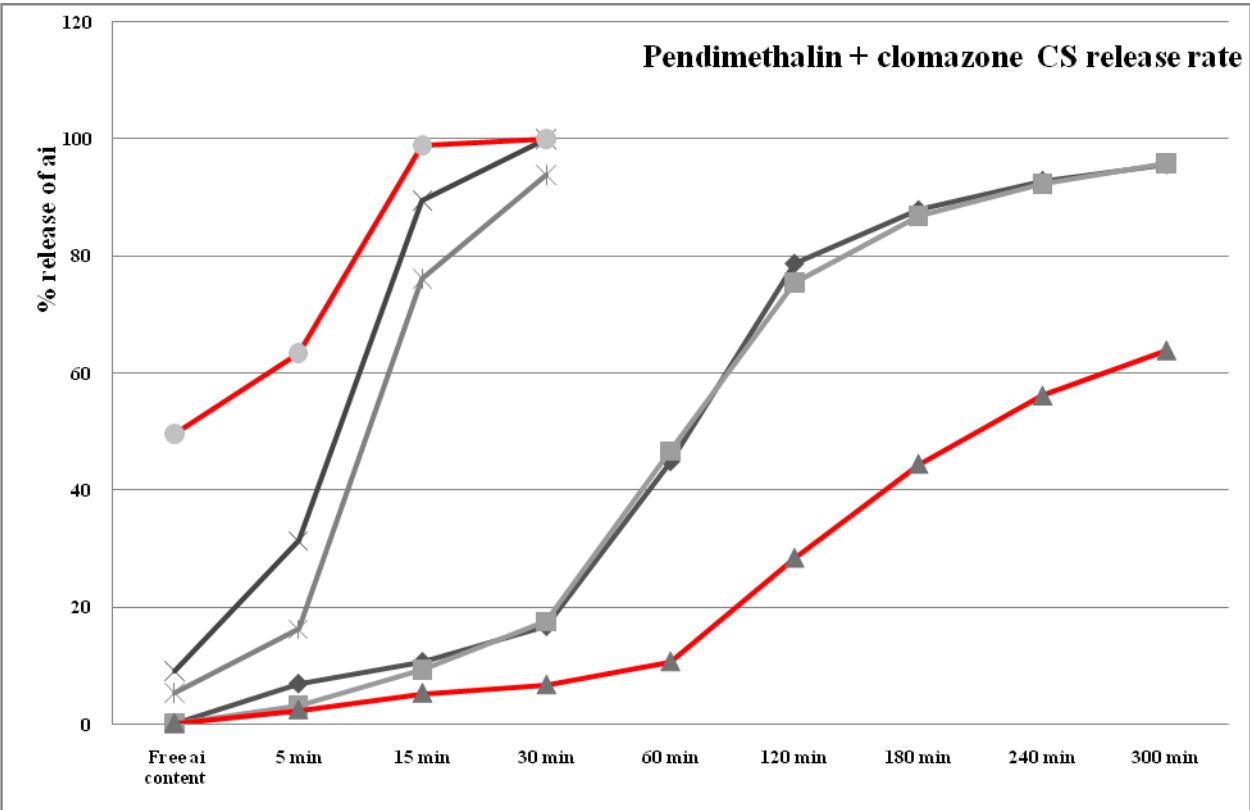


Fig. 1

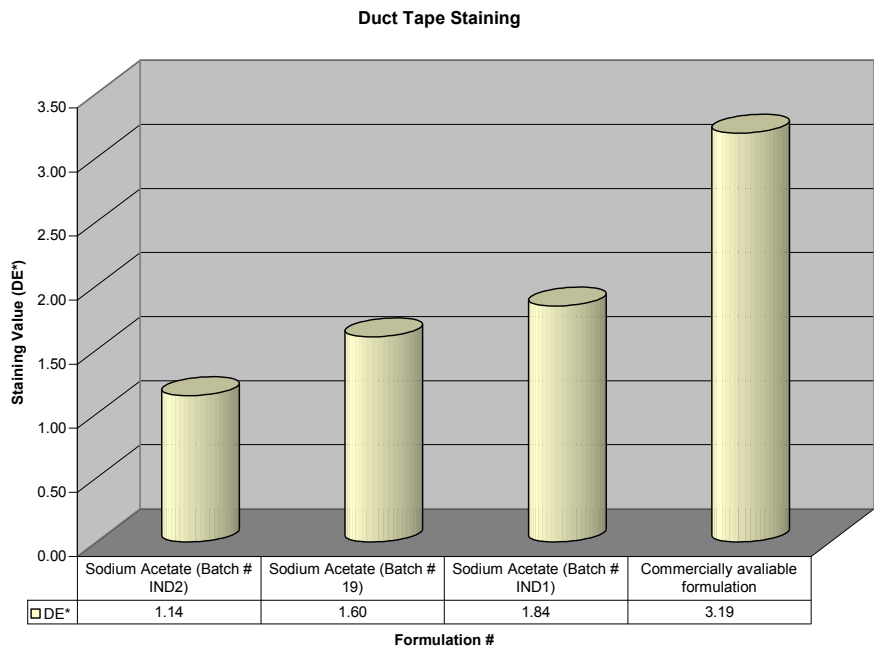


Fig 2

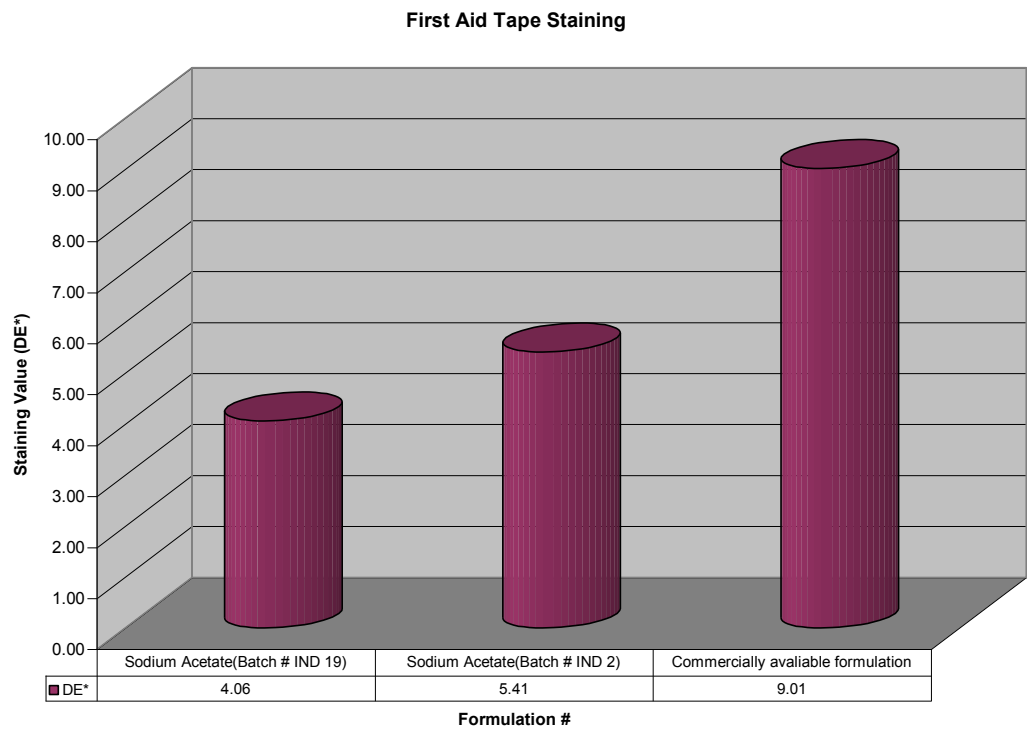


Fig 3

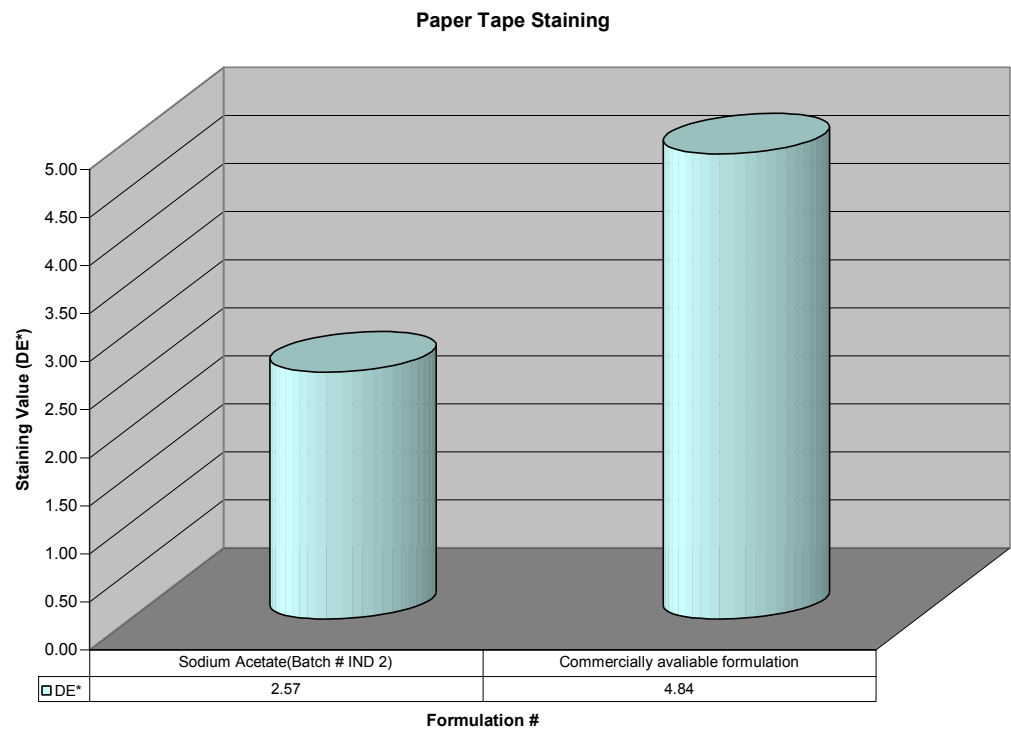


Fig 4

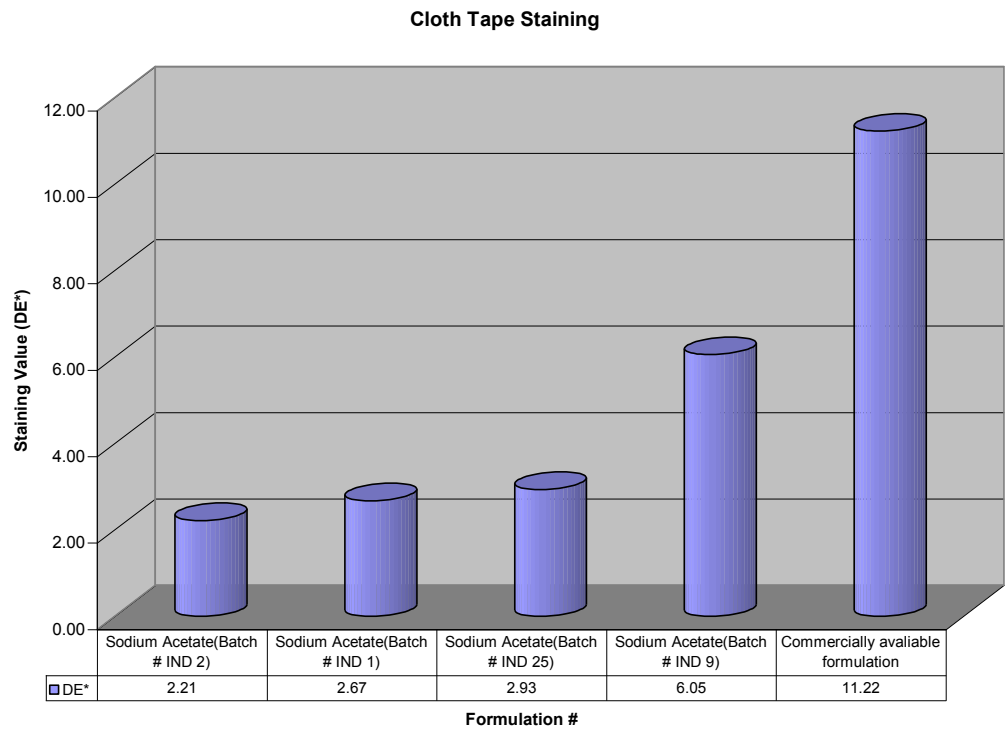


Fig 5

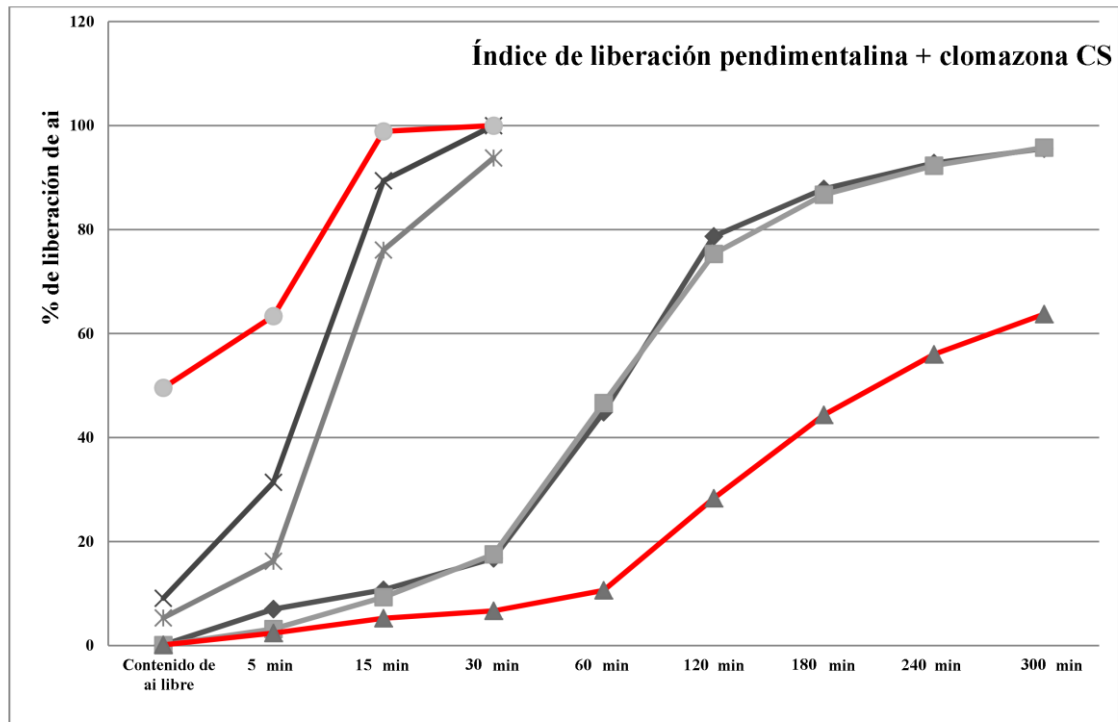
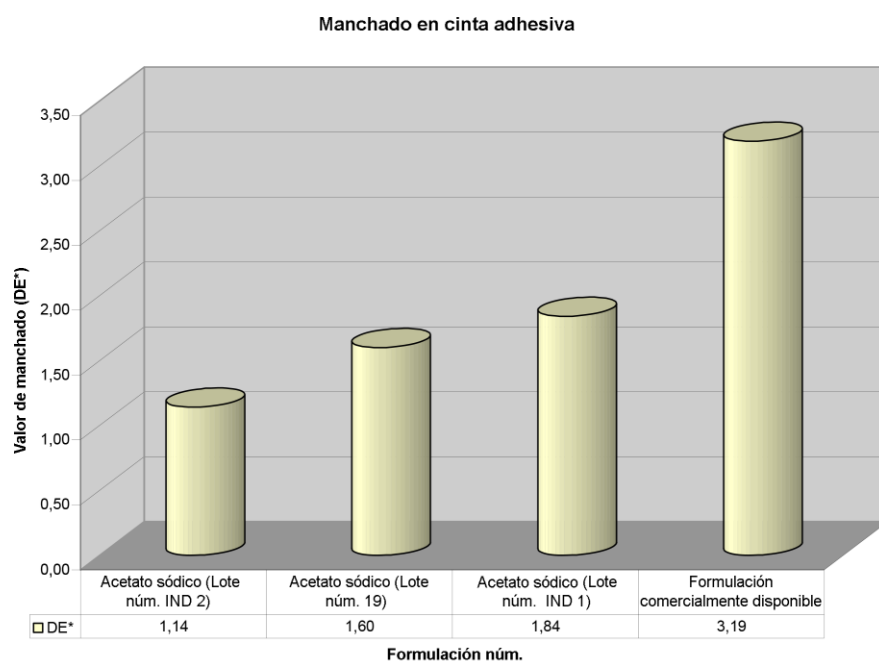
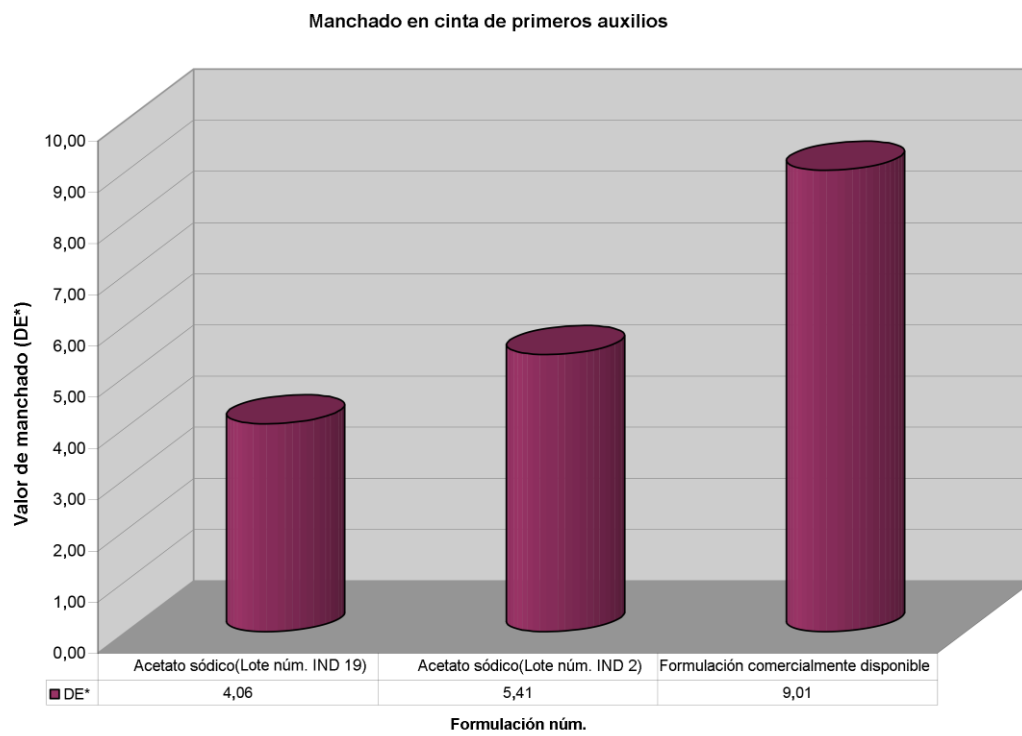
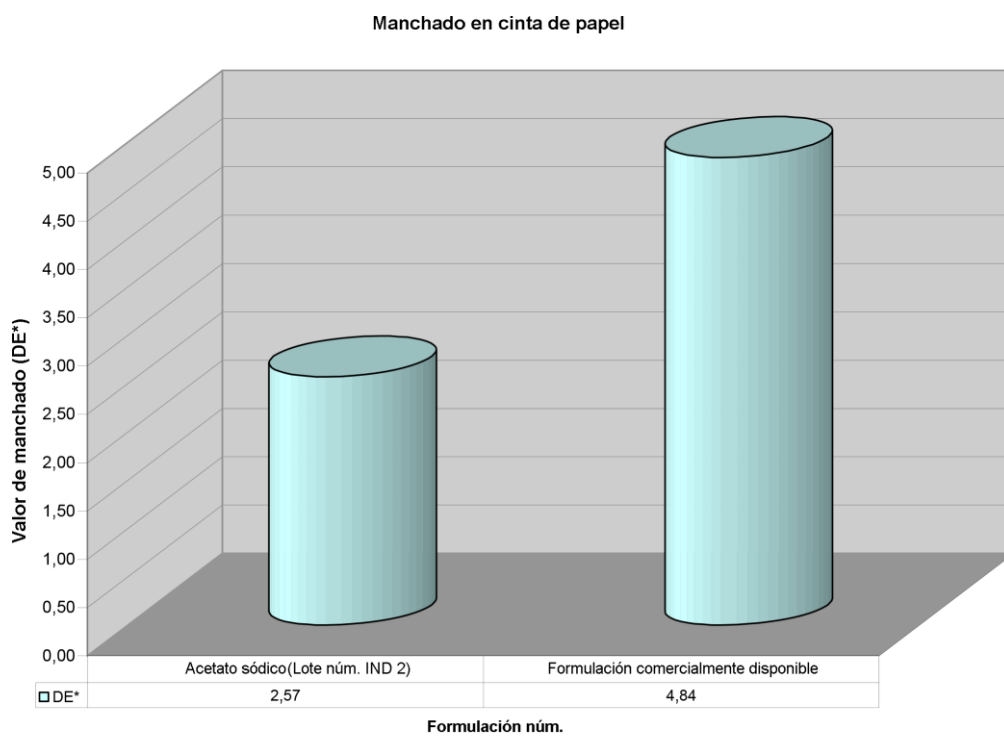
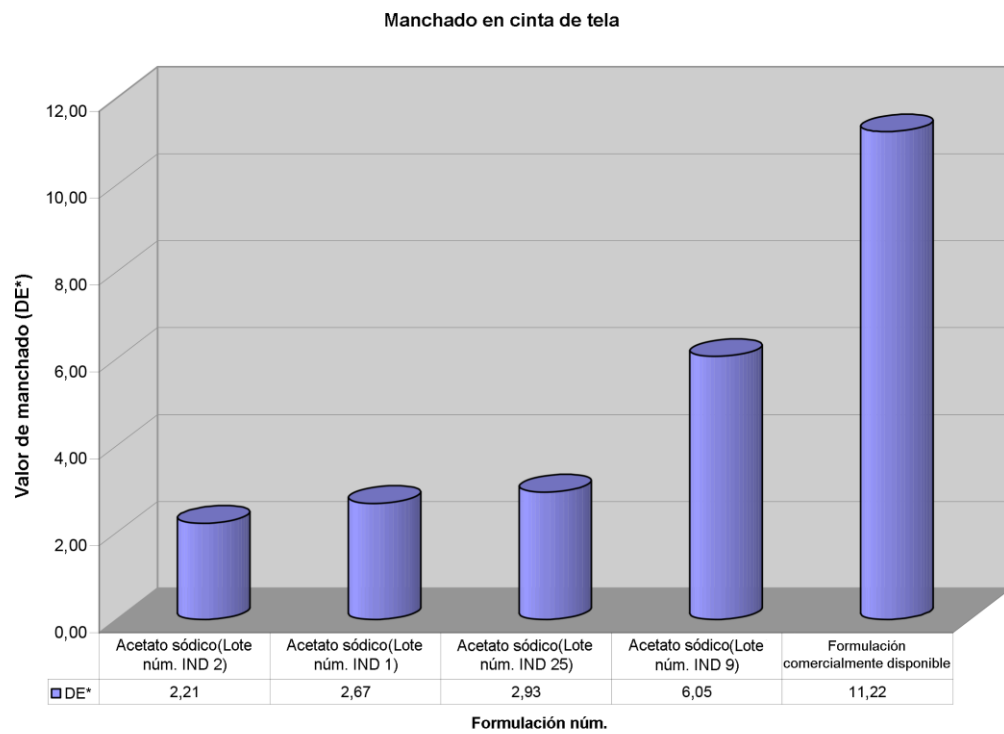


Fig 1

**Fig 2**

**Fig 3**

**Fig 4**

**Fig 5**

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

MAJUMDAR, Subhatosh
S. Majumdar & Co.
5, Harish Mukherjee Road
Calcutta 700 025
INDE

Date of mailing (day/month/year) 04 December 2013 (04.12.2013)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FPAA2598PCT	
International application No. PCT/IB2011/002280	International filing date (day/month/year) 29 September 2011 (29.09.2011)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address UNITED PHOSPHORUS LIMITED Uniphos House 11th Road, C.D. Marg, Khar (West) State of Maharashtra 400 052 Mumbai India	State of Nationality IN	State of Residence IN
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☒ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address UPL LIMITED Uniphos House Madhu Park 11th Road, Khar (West) 400 052 Mumbai State of Maharashtra India	State of Nationality IN	State of Residence IN
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☐ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 910 06 10	Authorized officer Santiago Hortensia e-mail ro.ib@wipo.int Telephone No. +4122 338 9588
---	--

PCT

Original (for SUBMISSION)

VIII-2-1	Declaration: Entitlement to apply for and be granted a patent Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate: Name (LAST, First)	In relation to the international application No. PCT/IB2011/002280 UNITED PHOSPHORUS LIMITED is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:
VIII-2-1(i) v)		an assignment from SHROFF, Jaidev, Rajnikant to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 29 September 2011 (29.09.2011)
VIII-2-1(i) v)		an assignment from SHROFF, Vikram, Rajnikant to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 29 September 2011 (29.09.2011)
VIII-2-1(i) v)		an assignment from JADHAV, Prakash, Mahadev to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 29 September 2011 (29.09.2011)
VIII-2-1(i) v)		an assignment from BECKER, Christian to UNITED PHOSPHORUS LIMITED, dated 29 September 2011 (29.09.2011)

BAKER & MCKENZIE

Baker & McKenzie S.A.S.
NIT: 900.532.339-9

Av. 82 No. 10-62 6th Floor
Bogota
Colombia

Tel: +57 1 634 1500
Fax: +57 1 376 2211
www.bakermckenzie.com

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

UPL LIMITED

located at

**Uniphos House, Madhu Park, 11th Road,
Khar (West), State of Maharashtra, Mumbai
400 052, India**

declares that it hereby grants to

**ÁLVARO CORREA-ORDÓÑEZ and/or
RICARDO METKE MENDEZ and/or JUAN PABLO
CONCHA-DELGADO**

of the firm Baker & McKenzie S.A.S. members of Baker & McKenzie, domiciled at Av. 82 No. 10-62, 6th floor, of Bogotá D.C., Colombia, full and sufficient power of attorney to pursue before the competent authorities the following matters:

Trademark registrations and renewals; deposit and registration of commercial names and commercial ensigns; registration and renewal of domain names; Prosecution and obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits layout-designs and vegetal varieties; records of mergers, changes of name, assignments, changes of domicile and address; security interests; liens and other acts that affect or limit the mentioned industrial property rights; filing and prosecution of oppositions; recordal of license of use agreements; filing and prosecution of cancellation actions, annulment actions, annulment and reinstatement of right action, and all judicial actions available for the prosecution of proceedings related to intellectual property matters, unfair competition, and protection of consumers.

to which end it empowers them to file requests, petitions and lawsuits, appeals and objections, pay taxes, receive, including faculties to enter into settlement agreements, conciliations and transactions, abandon applications and renounce rights and, in general, to take all the actions before the competent authorities in order to duly protect our intellectual property. To the said mandatories sufficient power is granted hereby to receive notifications for and on behalf of the Company, to confer powers on those who are to represent the Company judicially and extrajudicially, to answer in court in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the marks and other intellectual property rights, and to do everything that may be required before administrative or judicial officers of any class to comply this power, giving them likewise faculty to substitute these presents and revoke such substitutions if necessary.

Done and subscribed in **MUMBAI**

On the **13TH** day of **Nov** of 20**13**

Signature of the person Issuing the Power



La abajo firmada,

PODER

UPL LIMITED

domiciliada en

**Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar
(West), State of Maharashtra, Mumbai 400 052,
India**

declara por el presente que otorga a

**ÁLVARO CORREA-ORDÓÑEZ y/o RICARDO METKE
MÉNDEZ y/o JUAN PABLO CONCHA-DELGADO**

de la firma Baker & McKenzie S.A.S., miembros de Baker & McKenzie, domiciliada en la Av. 82 No. 10-62 Piso 6 en Bogotá D.C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para adelantar ante las autoridades competentes los siguientes asuntos:

Registro y renovación de marcas; depósito y registro de nombres comerciales y enseñanzas comerciales; registro y renovación de nombres de dominio; trámite y obtención de solicitudes de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; inscripción de fusiones, cambios de nombre, traspasos, cambios de domicilio y de dirección; inscripción de contratos de prenda, embargos y otros actos que afecten o limiten los mencionados derechos de propiedad industrial; presentación y tramitación de oposiciones; inscripción de licencias de uso; presentación y tramitación de acciones de cancelación; acciones de nulidad, acciones de nulidad y restablecimiento del derecho y demás acciones judiciales, relacionadas con procesos de propiedad industrial, competencia desleal y protección al consumidor.

a cuyo efecto los faculta para presentar solicitudes, peticiones y demandas, interponer recursos, reclamos, pagar impuestos y tasas, recibir, transigir y desistir, incluyendo facultades para entrar en acuerdos amigables, conciliaciones y transacciones, abandonar solicitudes y renunciar a derechos, y en general, a dar ante las autoridades competentes todos los pasos necesarios para la debida protección de nuestra propiedad industrial. Asimismo se concede a los expresados mandatarios poder suficiente para recibir notificaciones a nombre de la compañía, otorgar poderes a quienes vayan a representar a la compañía judicial y extrajudicialmente, responder en juicio a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de marcas y otros derechos de propiedad industrial se presentaren y hacer cuanto fuere necesario ante las autoridades administrativas o judiciales de cualquier orden para el cumplimiento de este mandato, dándoles igualmente facultad para sustituir el presente poder y en caso necesario, revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado en

A los

días del mes de de 20

Firma de la persona que firma el Poder

BAKER & MCKENZIE



2

NOTARIAL CERTIFICATION

On this _____ day of _____
20____, the undersigned Notary

CERTIFIES

1. That _____
of legal age and domiciled in _____
set his hand on the foregoing document.
2. That the grantor is to me personally known and that he/she has legal capacity to execute the instrument.
3. That the grantor has executed the foregoing document as _____
of the corporate person
4. That the corporate person _____
having its home office in _____
is duly organized, has present legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. That the grantor has in fact the referred to authority and that his/her representation is legal.
6. That I have based certifications 3, 4 and 5 above on the following authentic documents for such purpose exhibited to me and which I mention specifically, giving their dates and their origin or source:

(Please indicate here the documents such as the articles of incorporation, by laws or resolution from the Board of Directors and their dates, on which the notary relied to grant the certification)

ATTESTED BY ME

G. S. SONKAR
B.A. LL.B.
NOTARY GR. MUMBAI
(GOVT. OF INDIA)

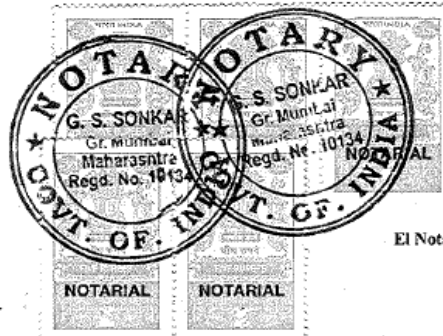
14 NOV 2013 Notary Public

CERTIFICACION NOTARIAL

A los _____ días del mes de _____
de 20____, el suscrito Notario

DA FE

1. Que _____
mayor y domiciliado en _____
suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica
4. Que la persona jurídica _____
con sede en _____
está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:



El Notario Público