

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-091009- -00000-0000

Fecha: 2013-04-08 16:28:01

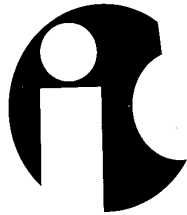
Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 101



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** Gránulos.

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** United Phosphorus Limited.

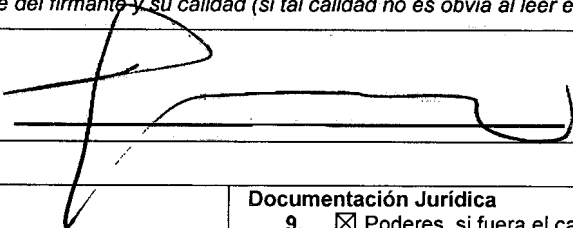
DOMICILIO Uniphos House, Madhu Park 11th Road Khar
State of Maharashtra 400 052 MUMBAI.

74. **APODERADO** ALVARO CORREA OROZCO.

22. **BOGOTÁ, D.C.,** 08 de Abril, 2013.

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/IB2011/000272	Fecha 14/02/2011
Publicación Internacional No.		WO/2012/042316	Fecha 05/04/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
GRÁNULOS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
A01N 47/36, A01N 25/12, A01N 37/22			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
1. APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
UNITED PHOSPHORUS LIMITED			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Uniphos House, Madhu Park 11th Road, Khar (West) State of Maharashtra 400 052 Mumbai (IN)	
CIUDAD		Mumbai	
DEPARTAMENTO/ESTADO		Estado de Maharashtra	
PAÍS DE RESIDENCIA		India	
No. TELÉFONO			
CORREO ELECTRÓNICO			
NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN			
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
1. SHROFF		Jaidev, Rajnikant	India
2. SHROFF		Vikram, Rajnikant	India
3. SHIRSAT		Rajan, Ramakant	India
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
1. India	Estado de Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park 11th Road, Khar (West) State of Maharashtra 400 052 Mumbai (IN)
2. India	Estado de Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park 11th Road, Khar (West) State of Maharashtra 400 052 Mumbai (IN)
3. India	Estado de Maharashtra	Mumbai	Uniphos House, Madhu Park 11th Road, Khar (West) State of Maharashtra 400 052 Mumbai (IN)
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		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
Correa Ordoñez		Alvaro	C.C. 79.143.366 T.P. 20.281
DIRECCIÓN		AV. 82 No. 10 - 62 Piso 5	
CIUDAD		Bogotá	
PAÍS		Colombia	
No. TELÉFONO		6341500	
CORREO ELECTRÓNICO		alvaro.correa@bakermckenzie.com	
No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL		N/A	

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. India			2672/MUM/2010	27/09/2010
2.				
3.				
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
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.				
☐ 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			
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.				
☐ 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			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.				
☐ 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°	Fecha	
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		Documentación Jurídica		
Solicitud Internacional en castellano				
1. ☒ Descripción N° de folios: 43		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.		
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 8		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas		
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas		
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.		
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ 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
-/-

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0015883
		Bogotá D.C., Febrero 18 de 2013 - 09:33:08

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	197970975	15/02/2013	93.623.000.00	
*** Conceptos Pagados ***						
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO		Vr. CONCEPTO	
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1	TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
					\$500.000.00	

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-091009- -00000-0000

Fecha: 2013-04-08 16:28:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101

Extractos

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES			
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS			
PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD _____ DISEÑO INDUSTRIAL _____			
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71)Solicitante(s) UNITED PHOSPHORUS LIMITED			
(72) Inventor(es) SHROFF, Jaidev, Rajnikant; SHROFF, Vikram, Rajnikant; SHIRSAT, Rajan, Ramakant.			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
	2672/MUM/2010	27/09/2010	IN
(85) Fecha inicio fase nacional: 27/04/2013		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 05/04/2012	
Fecha de presentación de la solicitud: 14/02/2011		N° publicación: WO/2012/042316	
No. de solicitud PCT/IB2011/000272			
(54) Título: GRÁNULOS			

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMATICO			
PATENTE DE INVENCION <u> X </u>		PCT <u> X </u>	
MODELO DE UTILIDAD <u> </u>		DISEÑO INDUSTRIAL <u> </u>	
(21) N° de solicitud: _____		(22) Fecha de solicitud: _____	
(51) Clasificación Internacional : _____			
(71) Solicitante(s) UNITED PHOSPHORUS LIMITED			
(72) Inventor(es) SHROFF, Jaidev, Rajnikant; SHROFF, Vikram, Rajnikant; SHIRSAT, Rajan, Ramakant.			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ			
(30) Prioridad	(31) <i>No. Prioridad</i> 2672/MUM/2010	(32) <i>Fecha</i> 27/09/2010	(33) <i>País</i> IN
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 27/04/2013 (86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT Fecha de presentación de la solicitud: 14/02/2011 No. de solicitud PCT/IB2011/000272		(87) Publicación internacional: Fecha: 05/04/2012 No. Publicación : WO/2012/042316	
(54) Título: GRÁNULOS			
(57) Resumen: Una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprende pirazosulfurón etílico, pretilaclor y lignosulfonato de sodio en donde el lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y un proceso para la preparación de la misma. También se describe una formulación granular que comprende gránulos separados de pirazosulfurón etílico y pretilaclor mezclados en una proporción predeterminada y otro proceso para la preparación de esta última.			

Documentos Solicitud
Internacional



(51) International Patent Classification:
A01N 47/36 (2006.01) A01N 37/22 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/IB2011/000272

(22) International Filing Date:
14 February 2011 (14.02.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2672/MUM/2010 27 September 2010 (27.09.2010) IN

(71) Applicant (for all designated States except US): **UNIT-ED PHOSPHORUS LIMITED** [IN/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai (IN).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **SCHROFF, Jaidev, Rajnikant** [GB/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai (IN). **SHROFF, Vikram, Rajnikant** [GB/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai (IN). **SHIRSAT, Rajan, Ramakant** [IN/IN]; Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), State of Maharashtra, 400 052 Mumbai (IN).

(74) Agents: **MAJUMDAR, Subhatosh** et al.; S. Majumdar & Co., 5, Harish Mukherjee Road, 700 025 Kolkata (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, RO, RS, RU, 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.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: GRANULES

(57) Abstract: A storage stable granular formulation comprising pyrazosulfuron ethyl, pretilachlor and sodium lignosulfonate wherein the sodium lignosulfonate is substantially free of a reducing sugar and a process for the preparation thereof. Also described is a granular formulation comprising separated granules of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor admixed in a predetermined ratio and another process for the preparation thereof.

WO 2012/042316 A1

Field of the invention:

The present invention relates to granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor. More particularly, the present invention relates to storage stable herbicidal granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.

Background of the invention:

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.

Indian Patent No. 210952, incorporated herein by reference in its entirety, discloses a synergistic herbicidal composition comprising a selective herbicide pyrazosulfuron ethyl in combination with at least another herbicide selected from butachlor, pretilachlor and 2,4-D. This patent teaches several emulsifiable concentrate (EC) formulations comprising pyrazosulfuron ethyl in an amount of 3%, 1%, 1.4%, 2% and 50% in combination with pretilachlor in an amount of about 35%, 40%, 40%, 50% and 50% respectively. Further, this patent teaches that pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor offer a remarkably synergistic weed control within a ratio of 1:9 to about 1:59. Moreover, this patent suggests preparation of the synergistic compositions of pyrazosulfuron ethyl in combination with pretilachlor in either concentrated liquid or as a granular formulation. However, a stable granular formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor is not exemplified by this patent.

In contrast, the present inventors have found that an emulsifiable concentrate formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor degraded by about 85% in pyrazosulfuron ethyl content and 60% in pretilachlor content respectively subsequent to being stored at $54\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 14 days. Moreover, a coated granular (CG) formulation prepared using

bentonite, attapulgate or ceramic carrier granules as disclosed in this patent and comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor also degraded by 25-87% in pyrazosulfuron ethyl content and 15-55% in pretilachlor content respectively after storage at $54\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 14 days when prepared using the conventional coated granules preparation process. Accordingly, despite the combination of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor being synergistic, there are no commercially viable formulations available in the market due to the notorious susceptibility of pyrazosulfuron ethyl to degradation on storage, which is aggravated due to the presence of pretilachlor. Thus, there exists a need in the art for a storage stable formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.

The granular formulations offer significant advantages over the liquid formulations such as ease of handling, ease of use, reduced work exposure, reduced toxicity, reduced spillage and waste disposal and less field drift. Moreover, it has been observed by the present inventors that pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor are rendered more vulnerable to degradation when presented in a liquid formulation. Thus, there exists a need in the art for a storage stable granular formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.

However, the selection of the appropriate carriers for a granular formulation in order to retain the desired characteristics of the granules such as the liquid holding capacity, non-existent dust levels, high attrition resistance and chemical inertness is not reasonably predictable by a skilled formulator.

The liquid holding capacity measures the amount of liquid i.e. the active ingredient that could be absorbed by the granules without a significant loss of the flowability of the granule. A high liquid holding capacity of a carrier enables a formulator to prepare a concentrated formulation or allows him to accommodate more than one compatible pesticide within the same granule. Thus, there is a need in the art for a granular formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the carrier material present within the granules possesses a high liquid holding capacity without compromising the flowability of the formulation. Preferably, a high attrition resistance ensures non-existence of dust within the formulation which reduces the work exposure thereby enhancing the desirability of the formulation.

Another challenge to a formulator in preparing a granular formulation is the degree of chemical inertness of the granule towards the pesticide. Moreover, it is not always reasonably predictable to select a carrier material that is simultaneously inert to two different pesticides present in the preferred synergistic combination. It has been observed that even if
5 the carrier surface is mildly reactive to one of the active ingredients of the combination, it results into a breakdown of the other pesticide thereby reducing the efficacy of the formulation thereby leading to less or no weed control. Thus, the choice of an appropriate carrier for a granular formulation is often an undesired compromise based on an informed consideration of these characteristics of the known carrier materials.

10 Another known method to reduce the reactivity of the carrier material to the pesticide is the incorporation of a deactivator such as glycols etc., which blocks the active sites on the carrier material thereby preventing their interaction with the active ingredient. However, the presence of a deactivator is disadvantageous for two primary reasons. The presence of a
15 deactivator increases the load of liquid on the granules thereby reducing the flowability of the formulation. Another reason is that the presence of a deactivator significantly increases the formulation cost and yet cannot ensure the stability of a pesticide such as pyrazosulfuron ethyl that is notoriously susceptible to degradation, especially in the presence of pretilachlor. Moreover, pyrazosulfuron ethyl has been shown to be susceptible to degradation on the
20 commonly used carrier materials with or without pretilachlor.

Accordingly, there exists a need in the art for selecting a stabilizing agent that would enable simultaneous loading of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor herbicides without compromising the stability of these herbicides. It is preferable that the selected stabilizing
25 agent retains its stabilizing property even in the presence of a carrier having a sufficient or high liquid holding capacity, low surface activity, non-dustiness and attrition resistance.

Mingelgrin, U., Saltzman, S. and Yaron, B. (1977) report the surface induced hydrolytic degradation of a number of pesticides over kaolin, which is predominantly hydrated
30 aluminum silicate. This hydrolytic degradation was attributed to ligand water associated with the exchangeable cations on the kaolin surface. Thus, the choice of a selective carrier granule for both of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor with desirable storage stability and without compromising the desirable attributes of the formulation such as liquid holding

capacity, non-existent dust levels, high attrition resistance and chemical inertness presents a formidable challenge to a skilled formulator. The magnitude of this formulation problem is corroborated by the absence of any commercially marketed formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor despite the established synergistic correlation existing
5 between these two herbicides. Moreover, kaolin is a readily available carrier material and its use in formulations is advantageous for commercial reasons. Thus, there is a secondary need in the art for a formulation that shows reduced degradation in the presence of kaolin.

CN 12876910 discloses a formulation comprising pretilachlor and pyrazosulfuron ethyl
10 indicated for weed control in a paddy field. The disclosed formulations are grainy or wettable powder formulations comprising, apart from the active herbicides, (i) a bonding agent selected from polyvinyl alcohol, polyethylene acetate, starch and Arabic gum; (ii) stabilizers selected from sulfate and phosphate; (iii) auxiliary agents; and (iv) carriers such as kaolin, clay, china clay, diatomite, sand and bentonite. This patent does not indicate any particular
15 preference for a preferred carrier granule, which is desirable to arrive at a stable formulation. This patent recognizes the stability problem of pyrazosulfuron ethyl and proposes to overcome the same by the addition of a stabilizer. However, despite repeated attempts of the present inventors to prepare a one-pot solid granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor according to the teachings of this patent, a storage stable granular
20 formulation could not be achieved. It was found that in such a one-pot formulation according to the disclosure of this Chinese patent, the content of pyrazosulfuron ethyl degraded by about 83-87% during storage at $54 \pm 2^\circ\text{C}$ for 14 days.

In a further experiment, formulation made in accordance with the disclosure of this Chinese
25 patent comprising 1.4% pyrazosulfuron ethyl, 40% pretilachlor, 29.3% sodium lignosulfonate and 29.3% ammonium sulfate was tested for pyrazosulfuron ethyl stability at elevated temperatures at 40°C and 54°C for 14 days. CN'910 discloses the use of a sulfate as a stabilizing agent. Therefore, it was expected to afford a stable formulation. In contrast, it was found that a stabilized formulation according to the invention disclosed therein was not
30 possible, the results being tabulated below:

Formulation ingredients	% PSE active content at 0 day	% PSE active content after 14 days at 54°C	% PSE content degraded after 14 days at AHS, 54°C
1.4 % PSE, 40% pretilachlor, 29.3% ammonium sulfate and 29.3% sodium lignosulfonate	1.79	1.47	17.88 (high degradation)

Thus, a need remains in the art to solve the storage stability problem inherent within the known combination of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor to arrive at a storage stable granular formulation. A need remains in the art for a storage stable granular formulation comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the inherent degradation characteristics of both pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor are not aggravated due to the presence of the other herbicide or any of the carriers.

It is further preferred that the desired granular formulation be substantially free from visible extraneous matter and hard lumps such that the formulation may be used by direct broadcasting for preventing, treating, diminishing or reducing the severity and incidence of yield reduction due to the presence of weeds in the crop field.

Another problem aggravating the degradation of pyrazosulfuron ethyl in the desired formulation is the mutual incompatibility between pyrazosulfuron ethyl, stable at a neutral pH and pretilachlor, which is generally stable at acidic pH. It is generally difficult to co-formulate two or more pesticides which are stable at different pH values. It is therefore desirable to provide granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the two mutually incompatible active ingredients do not contact each other for a substantial period of time. It is furthermore desirable to provide a process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the process does not allow the two mutually incompatible active ingredients to contact each other for a substantial period of time thereby enhancing the storage stability of the formulations.

It is further desired to provide granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor which are capable of releasing the active ingredients slowly over an extended period of time after its soil application.

- 5 Thus, a need remains in the art to solve the aforesaid problems, in particular the storage stability problem inherent within the known combination of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor to arrive at a storage stable coated granular or coated granular formulation. These and other objects of the present invention are met by the invention described hereinafter.

10

Advantages of the Invention:

The various embodiments of the present invention may, but do not necessarily, confer one or more of the following advantages and/or objects:

- 15 An object of the present invention is to provide a storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.

- 20 Another object of the present invention is to provide a granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor which offers significant advantages 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 or reduced residue problems.

Another object of the present invention is to provide a storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor which displays reduced susceptibility of pyrazosulfuron ethyl to degradation, particularly in the simultaneous presence of pretilachlor.

- 25 Yet another object of the present invention is to provide storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor which offers significant advantages over liquid formulations such as safety of use, ease of handling, ease of use, reduced work exposure, reduced toxicity, reduced spillage, waste disposal or less field drift.

Yet another object of the present invention is to provide storage stable granular formulations of pyrazosulfuron ethyl, pretilachlor and including a carrier having a sufficient and beneficial

liquid holding capacity, non-existent dust levels, high attrition resistance or chemical inertness.

Another object of the present invention is to provide a storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor such that the formulation is substantially free of a
5 deactivator.

Still further object of the present invention is to provide storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein said granular formulation is substantially free of visible extraneous matter and hard lumps.

Another object of the present invention is to provide a storage stable granular formulation of
10 pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the two mutually incompatible active ingredients do not contact each other for a substantial period of time.

Yet another object of the present invention is to provide a storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor which is capable of releasing the active ingredients slowly over an extended period of time in field after its soil application.

15 Another object of the present invention is to provide a process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the process does not allow the two mutually incompatible active ingredients to contact each other for a substantial period of time.

Yet another object of the present invention is to provide a process for the preparation of
20 storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the process substantially improves the storage stability of the resultant formulations.

These and the other advantages may be realized by reference to the remaining portions of the specification.

Summary of the invention:

25

A storage stable granular formulation comprising:

- (a) a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl;
- (b) a herbicidally effective amount of pretilachlor; and

- (c) a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar.

5 A process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, said process comprising:

- (a) dissolving a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate in a sufficient quantity of water, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and optionally being present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer;
- 10 (b) adding a herbicidally effective amount of pretilachlor slowly to the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce an emulsion;
- 15 (c) adding a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl to said emulsion to obtain a first mixture; and
- (d) granulating said first mixture to obtain the storage stable granular formulations:

A storage stable granular formulation comprising:

- 20 (a) a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl;
- (b) a herbicidally effective amount of pretilachlor; and
- (c) a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar;
- 25 wherein said herbicidally effective amounts of pyrazosulfuron ethyl, pretilachlor and stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate are emulsified; and said emulsion is co-extruded or sprayed with a carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof or sprayed on provided blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite,
- 30 diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite.

A process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, said process comprising:

- (a) dissolving a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate in a sufficient quantity of water, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and optionally being present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer;
- 5 (b) adding a herbicidally effective amount of pretilachlor slowly to a portion of the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce a first emulsion;
- 10 (c) adding a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl slowly to the remaining portion of the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce a second emulsion;
- (d) separately granulating said first and second emulsions to obtain first and second granules comprising pretilachlor and pyrazosulfuron ethyl respectively; and
- 15 (e) mixing said first and second granules homogenously in a predetermined ratio.

In another aspect, the present invention provides a storage stable granular formulation comprising:

- 20 (a) first granules, said first granules prepared by granulating a first emulsion comprising a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination
- 25 with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate;
- 30 (b) second granules, said second granules prepared by granulating a second emulsion comprising a herbicidally effective amount of pretilachlor in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination

with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate;

5 wherein said storage stable formulation comprises said first and second granules admixed in a predetermined ratio.

Additional features and advantages of the proposed invention will be apparent from the detailed description that follows, which illustrates by way of example, the most preferred features of the proposed invention which are not to be construed as limiting the scope of the invention described herein.

Detailed description of the preferred embodiment(s):

15 It has surprisingly been found that it is possible to stabilize pyrazosulfuron ethyl, even in the presence of pretilachlor, by co-formulating these two incompatible herbicides in the presence of sodium lignosulfonate, wherein the sodium lignosulfonate is substantially free of a reducing sugar and is optionally present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer.

20 Another advantage of the present invention is in providing an improved process for the preparation of the storage stable formulations of the present invention. In this aspect, it has been found that further improvement in the stability of the desired formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor could be achieved by emulsifying both the herbicides prior to granulating the pre-formed emulsions. Hitherto, it has not been possible to stabilize
25 pyrazosulfuron ethyl, which is known to be notoriously susceptible to degradation, and which is further aggravated due to the presence of pretilachlor.

It has been surprisingly found that enhancement in stability of pyrazosulfuron ethyl could be achieved by formulating pretilachlor and pyrazosulfuron ethyl in sodium lignosulfonate that is
30 substantially free of a reducing sugar. Surprisingly, the stability of both pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor demonstrated a strong correlation to the level of reducing sugars found in the sodium lignosulfonate that was utilized in the formulation. It has been further surprisingly found that further enhancement in the stability of the formulations of the present invention could be achieved by emulsifying pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, either together or

individually, prior to being granulated. Without wishing to be bound by theory, it is believed that the formation of an emulsion prior to the granulation causes micellar encapsulation of the herbicides, which prevents pretilachlor from contacting pyrazosulfuron ethyl for a substantial period of time thereby leading to a substantial improvement in the stability of the formulation.

Accordingly, in one aspect, the present invention provides a storage stable granular composition comprising a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl together with a herbicidally effective amount of pretilachlor in the presence of sodium lignosulfonate surfactant, wherein said sodium lignosulfonate surfactant is substantially free of a reducing sugar. Preferably, in an embodiment, said pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor are emulsified in the presence of sodium lignosulfonate prior to being granulated.

Accordingly, in an aspect, the present invention provides a storage stable granular formulation comprising:

- (a) a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl;
- (b) a herbicidally effective amount of pretilachlor;
- (c) a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar.

In a preferred embodiment of this aspect of the invention, said herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl, pretilachlor and stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate are emulsified; and said emulsion is co-extruded or sprayed with a carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof or sprayed on provided blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite.

In this embodiment, the pre-formed emulsion comprising pretilachlor and pyrazosulfuron ethyl may be either (i) admixed with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc and mixtures thereof and prepared a dough therefrom, the dough being extruded and dried to afford the target granules; or (ii) sprayed on blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous

earth, clay, sand, dolomite and calcite and dried to afford the target granules. It has been found that irrespective of the process used to granulate the pre-formed emulsion, whether by extrusion or spraying, the resultant granules always displayed enhanced stability of pyrazosulfuron ethyl when the solution presented for granulation was an emulsion comprising either pyrazosulfuron ethyl or pretilachlor or both.

In yet another embodiment, the pre-formed emulsion comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor may alternately be admixed with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc and mixtures thereof and spray dried in a spray dryer or a fluid bed spray dryer (FBD) to afford the target granular formulation.

In another embodiment, the pre-formed emulsion comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor may be sprayed on blank granules prepared from soapstone, kaolin, talc and mixtures thereof using conventional methods. The sprayed granules may thereafter be dried in a fluid bed dryer to afford the target granular formulation.

Thus, in another aspect, the present invention provides a process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, said process comprising:

- (a) dissolving a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate in a sufficient quantity of water, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and optionally being present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer;
- (b) adding a herbicidally effective amount of pretilachlor slowly to the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce an emulsion;
- (c) adding a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl to said emulsion to obtain a first mixture; and
- (d) granulating said first mixture to obtain the storage stable granular formulations.

In an embodiment of the instant aspect of the present invention, the step of granulating the first mixture (emulsion) is not particularly limiting.

In a preferred embodiment, granulating the instant emulsions may be carried out using a process selected from:

- (a) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and preparing a dough therefrom, extruding the prepared dough and drying the extruded product;
- (b) spraying the pre-formed emulsion on blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite and drying the granules; and
- (c) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and spray dried in a spray dryer or a fluid bed spray dryer (FBD) to afford the target granular formulation.

The term "herbicidally effective amount" of either pyrazosulfuron ethyl or pretilachlor is that quantity of pyrazosulfuron ethyl and/or pretilachlor which when applied in that quantity 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 the environmental conditions. The selection of the proper quantity of pyrazosulfuron ethyl and/or pretilachlor to be applied, however, is within the expertise of one skilled in the art and is not considered particularly limiting.

In an embodiment of the present invention, the herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl comprises from about 0.01% to about 5% by total weight of the formulation. Still more preferably, the storage stable granular formulations according to the present invention comprise about 0.05% to about 4.0% by weight of pyrazosulfuron ethyl.

In another embodiment, the herbicidally effective amount of pretilachlor comprises from about 1% to about 50% by total weight of the formulation. Still more preferably, the storage stable granular formulations according to the present invention comprise about 2% to about 45% by weight of pretilachlor. In a further preferred embodiment, the herbicidally effective

amount of pyrazosulfuron ethyl comprises about 0.15% or about 1.4% or about 1.5% by total weight of the formulation.

5 In further preferred embodiments, the herbicidally effective amount of pretilachlor is equivalent to about 6% by weight of the formulation or about 40% by weight of the formulation.

10 In a further preferred embodiment, the granular formulation according to the present invention comprises about 0.15% of pyrazosulfuron ethyl together with about 6% of pretilachlor or about 1.4% of pyrazosulfuron ethyl together with about 40% of pretilachlor by total weight of the formulation.

15 The granular formulation according to the present invention further comprises a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate. The term "stabilizing effective amount" used in reference to the amount of sodium lignosulfonate in the granular formulation of the present invention means an amount such that not more than 7% by weight of pyrazosulfuron ethyl in the granular formulation is degraded upon exposure to 54°C. It may be noted that stability measurements according to the present invention were directed in majority to the stability measurement of pyrazosulfuron ethyl instead of pretilachlor owing to (i) the greater effective amount of pretilachlor included within the formulations of the present invention; and (ii) the greater susceptibility of pyrazosulfuron ethyl towards degradation. However, this should not be construed to mean that the stability of pretilachlor is not a concern for a person skilled in the art. The present invention achieves acceptable stability for pretilachlor in addition to the achievement of superior stability for pyrazosulfuron ethyl.

25 In an embodiment, the amount of sodium lignosulfonate present within the granular formulations according to the present invention varies from 0.5 % to a sufficient quantity (QS) % by total weight of the formulation. In another embodiment, the amount of sodium lignosulfonate within the granular formulations according to the present invention varies from about 1% to about 95% by total weight of the formulation.

30 It has been surprisingly found that the degradation stability of pyrazosulfuron ethyl within the granular formulation of the present invention is intricately linked to the amount of reducing

sugar present in the quantity of sodium lignosulfonate. The sodium lignosulfonate available commercially contains residual amounts of reducing sugar monomers, which are typically formed from wood cellulose during pulping. The reducing sugars typically found in sodium lignosulfonate include mannose, xylose, galactose, glucose, arabinose and rhamnose.

5

It was surprisingly found that the degradation of pyrazosulfuron ethyl content in the granular formulation of the present invention could be controlled to within 10% when sodium lignosulfonate was substantially free of reducing sugars. The term "substantially free of" used in reference to the amount of reducing sugars in the sodium lignosulfonate means an amount of reducing sugars which is not more than 7%, preferably not more than 3% - 5% by weight of the total lignosulfonate used in the granular formulations of the present invention. In an embodiment, the amount of reducing sugars in the sodium lignosulfonate means an amount of reducing sugars which is from about 0.01% and not more than 1% by weight of the total lignosulfonate content of the formulations according to the present invention.

10

15

Lignosulfonates having varying degrees of sugar content and molecular weight are available in the art. Some of the lignosulfonates currently available along with their molecular weight ranges are tabulated below:

S No.	Lignosulfonate	Sugar content (%)	Molecular weight (D)
1	Borresperse NA	1.0	30000-40000
2	Borresperse 3A	7.0	35000-45000
3	Ultrazine NA	1.0	50000-60000
4	Ufoxane 3A	1.0	60000-70000
5	Vanisperse CB	0.01 - 0.1	5000-10000
6	Marasperse AG	0.01 - 0.1	15000-25000
7	Norlig A	17.9	10000-20000

20

It should be understood that the preferred trade names listed above are only exemplary and any grade of sodium lignosulfonate having reducing sugar content less than 7%, preferably less than 3% - 5% and more preferably less than 1% may be conveniently used in embodiments of the present invention, irrespective of its manufacturing origin.

25

In a preferred embodiment, lignosulfonates substantially free of reducing sugar, are preferably selected such that the preferred molecular weight ranges are within from about 5000 D to about 50000 D. Preferably, ultra-filtrated grades of lignosulfonates are selected which are substantially free of sugar content and have preferred medium molecular weights.

5

In an embodiment, the lignosulfonate is preferably used in a mixture with a dispersant component comprising a sodium salt of sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer. A preferred dispersing component comprises sodium naphthalene sulfonate formaldehyde condensate. The ratio of admixing a lignosulfonate and the dispersing component is not particularly limiting and may be conveniently selected by a person skilled in the art. A preferred admixing ratio is 1:10 to 10:1, more preferable being 1:1.

10

The granular formulations according to the present invention comprise a carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and admixtures thereof in any ratio. The carrier may be present in an amount of from about 0% to sufficient quantities (q.s.) by total weight of the formulation to a total of 100% weight of the formulation. Preferably, the carrier may be admixed in any suitable ratio with the lignosulfonate prior to being included within the formulations of the present invention. A preferred admixing ratio for the lignosulfonate, including the dispersing component, to the carrier is 1:1.

15

20

In a preferred embodiment, the preferred surfactant sodium lignosulfonate may be combined with titanium dioxide as the only adjuvants to provide the storage stable granular formulations of the present invention. In this embodiment, sodium lignosulfonate may be present in an amount of about 40%, about 50% or about 60% of the total adjuvant content of the formulations while the remaining may be titanium dioxide.

25

Comparative tests

Exemplary formulations were prepared according to the following general compositions and evaluated for AHS stability at 54°C for 7 and 14 days.

30

General Composition

S No.	Ingredient	Qty. (g)
1	Pretilachlor technical	6.5
2	Pyrazosulfuron ethyl technical	0.2
3	Sodium lignosulfonate	8.0
4	Carrier	85.3
Total		100.0

Processing conditions

Water used to prepare dough: 22.5 g
5 Extruder: Fuji Paudal/ Dome
Diameter of perforation: 1.0 mm
Drying equipment: FBD
Temperature of drying: 65-75°C

10 8 grams sodium lignosulfonate was dissolved in 22.5 g water, to which 6.5 gram pretilachlor was added. The mixture was stirred vigorously to obtain an emulsion to which 0.20 gram pyrazosulfuron ethyl was added. The resulting emulsion was sprayed on inert carriers, either on blank granules (bentonite or attapulgate) or was blended with inert carriers like soapstone, kaolin and/or powder silica and/or talc and/or titanium dioxide and the resultant
15 blend was either extruded or sprayed to obtain granules. The resulting granules were dried to remove the excess water content to obtain the granular formulations.

The following examples illustrate embodiments of the proposed invention that are presently best known. However, other embodiments can be practiced that are also within the scope of
20 the present invention. All of the agrochemical formulations, according to the scope of the present invention and exemplified below had excellent storage stability properties.

The stability results of the exemplary formulations prepared according to the above general formula are:

25

S No. /Example No.	Surfactant/Carrier	Pyrazosulfuron ethyl content		Degradation (%)	Pretilachlor content		Degradation (%)
		Amb	AHS		Amb	AHS	
1	Ultrazine NA Talc	0.1821	0.1802	1.04	6.06	5.97	1.48
2	Ufoxane 3A Talc	0.1945	0.1898	2.45	6.12	5.63	8.00
3	Borresperse NA Talc	0.1846	0.1840	0.35	6.25	5.95	4.8
4	Calcium lignosulfonate Talc	0.1859	0.1629	12.39	6.05	5.95	1.65
5	Ammonium lignosulfonate Talc	0.1910	0.1495	21.75	Not analyzed due to heavy degradation in pyrazosulfuron ethyl		
6	Surfactant (0%) Talc QS	0.1953	0.1737	11.05	5.24	4.97	5.15
7	Ultrazin NA Kaolin	0.2043	0.1948	4.65	5.80	5.63	2.93
8	Surfactant (0%) Kaolin (QS)	0.2066	0.0333	83.88	6.00	5.84	2.66
9	Surfactant (0%) Kaolin (QS)	0.2058	0.0502	75.607	6.25	6.08	2.72
10	Vanisperse CB Talc	0.1922	0.1886	1.87	4.00	3.98	0.5
11	Vanisperse CB Talc	0.1961	0.1927	1.73	6.93	6.41	7.5
12	Borresperse 3A	0.221	0.201	9.04	6.02	5.68	5.64
13	Norlig SA	0.4340	0.4016	7.05	6.22	6.14	1.29

Comparative example 14

Pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor were granulated separately in magnesium silicate only using the process described in general composition example above, without any surfactant being dissolved initially into water. The stability of individual granules and in combination was evaluated in magnesium silicate (90-95% constituent in talc).

Compositions

A. PSE granulation:

S No.	Ingredient	Quantity (g)
1	Pyrazosulfuron ethyl technical	0.2
2	Magnesium silicate	QS

B. Pretilachlor granulation:

S No.	Ingredient	Quantity (g)
1	Pretilachlor technical	6.5
2	Magnesium silicate	QS

C. PSE + Pretilachlor granulation:

S No.	Ingredient	Quantity (g)
1	Pyrazosulfuron ethyl technical	0.2
2	Pretilachlor technical	6.5
3	Magnesium silicate	QS

Processing conditions

Extruder: Fuji Paudal/ Dome
Diameter of perforation: 1.0 mm
Drying equipment: FBD
Temperature for drying: 65-75°C

Results

S No.	Batch	PSE Content		Degradation (%)	Pretilachlor content		Degradation (%)
		Amb	14 day AHS		Amb	14 day AHS	
1	A PSE	0.084	0.057	32.5	*		
2	B Pretila	Absent (not added during formulation)					
3	C Combination	0.102	0.068	33.33	*		

Herein, "*" denotes the degradation for pretilachlor was not measured due to heavy degradation observed in pyrazosulfuron ethyl. It was thus concluded that pyrazosulfuron ethyl is unstable in magnesium silicate but surprisingly stable in talc. It is well known that 90-95% constituent in talc comprises magnesium silicate. Hence, it was considered surprising that pyrazosulfuron ethyl was stable in talc but exhibited heavy degradation in magnesium silicate.

Example 15

The following formulation was prepared using the same procedure as for the above examples.

S No.	Ingredient	Percentage (%)
1	Pyrazosulfuron ethyl technical	1.50
2	Pretilachlor technical	43.00
3	Ultrazin NA	27.75
4	TiO ₂	27.75

Degradation data: The resultant formulation was found stable in both pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor content.

Example 16 (6.15G)

The following formulation was prepared using the same procedure as for the above examples.

5

S No.	Ingredient	Percentage (%)
1	Pyrazosulfuron ethyl technical	00.15
2	Pretilachlor technical	6.00
3	Sodium lignosulfonate	8.00
4	Soapstone	42.93
5	Kaolin	42.92

Degradation data: The resultant formulation was found surprisingly stable in both pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor content.

10 It was thus concluded that stabilizing pyrazosulfuron ethyl required an effective amount of sodium lignosulfonate which is substantially free of reducing sugar in combination with a carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof. The resultant formulations were found stable when prepared from a pre-formed emulsion, which was granulated using any granulation technique discussed hereinabove.

15

In an embodiment, the granular formulation according to the instant invention additionally comprise from about 0.01% to about 15% of a safener.

More preferably, the amount of a safener varies from about 0.01% to about 25% by total weight of the herbicidal component of the formulations according to the present invention. In an embodiment, the safener is fenclorim although other safeners are not excluded.

20

In another aspect, the present invention provides a storage stable granular formulation of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor wherein the two mutually incompatible active ingredients do not contact each other for a substantial period of time. In this aspect, the formulation comprises first and second granules of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor admixed in a predetermined ratio.

25

In this aspect, the present invention provides a storage stable granular formulation comprising:

- 5 (a) first granules, said first granules being prepared by granulating a first emulsion comprising a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate; and
- 10 (b) second granules, said second granules being prepared by granulating a second emulsion comprising a herbicidally effective amount of pretilachlor in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate.

15 In an embodiment, pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor granules comprise herbicidally effective amounts of the active ingredients that are emulsified in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate.

20

The two emulsions, comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, may thereafter be co-extruded or sprayed with a carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof or sprayed on provided blank granules selected from the group comprising

25 bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite.

The first and second granules are thereafter admixed in a predetermined ratio.

30 The terms "herbicidally effective amount" in relation to pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, "stabilizing effective amount" in relation to sodium lignosulfonate component and "substantially free of" in relation to the reducing sugar in this aspect of the invention is defined to be the same as defined in relation to the previous aspect hereinabove.

In another aspect, the present invention provides a process for the preparation of granular formulation comprising separate granules of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor respectively. In this aspect, the process comprises:

- 5 (a) dissolving a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate in a sufficient quantity of water, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and optionally being present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer;
- 10 (b) adding a herbicidally effective amount of pretilachlor slowly to a portion of the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce a first emulsion;
- (c) adding a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl slowly to the remaining portion of the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce a second emulsion;
- 15 (d) separately granulating said first and second emulsions to obtain first and second granules comprising pretilachlor and pyrazosulfuron ethyl respectively; and
- 20 (e) mixing said first and second granules homogenously in a predetermined ratio.

In an embodiment, the said step of adding a herbicidally effective amount of pretilachlor to a portion of the solution obtained in step (a) comprises simultaneously homogenizing the resultant solution till a first emulsion is obtained. Similarly, a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl is added slowly to the remaining portion of the solution obtained in step (a) and the resultant solution is simultaneously homogenized till a second emulsion is obtained.

30 In this aspect, the first and second emulsions are separately granulated using a process described hereinabove by either spray drying, preferably in a spray dryer/fluid bed dryer or extruding a dough prepared therefrom, preferably through an extruder.

Preferably, in any aspect or embodiment described hereinabove, granulating an emulsion according to the instant invention can be carried out using any of the processes selected from:

- 5 (a) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and preparing a dough therefrom, extruding the prepared dough and drying the extruded product;
- 10 (b) spraying the pre-formed emulsion on blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite and drying the granules; and
- 15 (c) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and spray dried in a spray dryer or a fluid bed spray dryer (FBD) to afford the target granular formulation.

The present invention is thus based on the surprising finding that pyrazosulfuron ethyl content could be further stabilized by preparing the granular product by spray drying or
20 extruding an emulsion comprising the instant herbicides in the presence of sodium lignosulfonate that is substantially free of a reducing sugar. In contrast, when a dry mixture of the instant herbicides in combination with sodium lignosulfonate (comprising substantial amount of reducing sugars) and carriers such as herein described was kneaded to a dough, without forming an emulsion, and the resultant dough was extruded and dried to obtain a
25 granular formulation, the resultant granules exhibited heavy degradation of pyrazosulfuron ethyl content. It was also surprising that when an emulsifiable concentrate formulation according to the disclosure of Indian Patent No. 210952 was used to prepare a dough, the resultant granulated product also exhibited heavy degradation in pyrazosulfuron ethyl content.

30 The terms "herbicidally effective amount" in relation to pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, "stabilizing effective amount" in relation to sodium lignosulfonate component and

“substantially free of” in relation to the reducing sugar in this aspect of the invention is defined to be the same as defined in relation to the previous aspect hereinabove.

In an embodiment of the above two aspects of this invention, said first and second granules
5 are homogenously mixed in a ratio of from about 1-5:1-10. More preferably, the predetermined ratio is mixed within the ratio of from about 1:1 to about 2:8.

In any aspect or embodiment described hereinabove, the ratio of the amounts of pyrazosulfuron ethyl to pretilachlor in the formulations according to the present invention
10 varies from about 0.01:5 to about 5:60. More preferably, the ratio of pyrazosulfuron ethyl to pretilachlor varies from about 1:9 to about 1:59.

It was found that the separated granular formulations according to the instant invention allowed co-formulating two or more mutually incompatible agrochemicals without allowing
15 the agrochemicals to contact each other for a substantial period of time. Accordingly, the chemical and physical stability of the mutually incompatible agrochemicals was substantially enhanced in the formulation of the present invention.

Examples 17, 18:

20 Pyrazosulfuron ethyl and Pretilachlor were granulated separately using the process described hereinabove. The stability of the individual granules and their stability in the formulation was evaluated.

25 Composition of first granules

S No.	Ingredient	Quantity (g)
1	Pyrazosulfuron ethyl technical	0.4
2	Ultrazine NA	8.0
3	Talc	QS

Composition of second granules

S No.	Ingredient	Quantity (g)
1	Pretilachlor technical	13

2	Ultrazine NA	8.0
3	Talc	QS

The individual pyrazosulfuron ethyl (0.3%) granules and pretilachlor (12%) granules after complete processing, were mixed homogenously in a ratio of 1:1 to obtain a formulation comprising pyrazosulfuron ethyl (0.15 %) + pretilachlor (6.0 %) in granular form.

5

Processing conditions

Water used to prepare dough: 30 g
Extruder: Fuji Paudal Dome or radial extruder
Diameter of perforation: 1.0mm
Drying: FBD
Temperature for drying: 65-75°C

10

Results

S No.	Ex No.	Formulation component	PSE Content		PSE Degradation (%)	Pretilachlor		Pretilachlor Degradation (%)
			Amb	AHS 14 days		Amb	AHS 14 days	
1	17	PSE	0.3876	0.3891	0.0	--	--	--
2	18	PSE	0.3965	0.3852	2.84	--	--	--
3	17	Pretilachlor	--	--	--	12.4	12.08	2.58
4	18	Pretilachlor	--	--	--	12.20	12.06	1.15
5	17	Formulation 1:1	0.1963	0.1956	0.35	6.18	5.48	11.32
6	18	Formulation 1:1	0.1778	0.1756	1.24	5.06	6.60	0.0

15

It was therefore concluded that pyrazosulfuron ethyl could be stabilized by mixing the individual granules of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor. A slight variation in the degradation percentage of pretilachlor was observed, which was due to incompletely homogenized mixing of the individual granules of pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.

The formulations according to the present invention, described in any aspect or embodiment hereinabove, were found to possess superior herbicidal activity and especially for the control of resistant weeds. These formulations were highly effective for the protection of growing plants including cotton, paddy, rice forage crops, sugarcane, cole crops, leafy vegetables, tobacco, tomatoes, potatoes, flowering ornamentals, vines, crops and fruit trees.

Specifically, the formulations according to the present invention were found synergistically effective against a wide variety of weeds including, but not limited to, *Echinochloa crusgalli*, *Digitaria senguinalis*, *Setria app.*, *Commelina benghalensis*, *Fimbristylis miliacoa*, *Cyperus iria*, *Eleusine indica*, *Panicum spp.*, *Cyperus difformis*, *Cyperus rotunds*, *Alternanthera sessile*, *Caesulia axillaris*, *Cynotis cucullata*, *Ludwigia parviflora*, *Marsilae quadrifoliata*, *Monochoria vaginalis*, *Echinochloa colonum*, *Eclipta alba* and *Sphenoclea zeylamica*.

In a preferred embodiment, a composition comprising about 0.15% of pyrazosulfuron ethyl together with about 6.00% of pretilachlor was granulated as a "dry flowable, DF" formulation intended for direct application to the soil and another composition comprising about 1.4% of pyrazosulfuron ethyl together with about 40% of pretilachlor was granulated as a "water dispersible granule, WDG" formulation intended for foliar application were prepared according to the present invention.

Description of the preferred embodiments of the invention

Example 19: Pyrazosulfuron ethyl (PSE) + Pretilachlor (0.15 % + 6 %) G

Part A

Component	Weight (in grams)
Pretilachlor technical	6.39
Pyrazosulfuron ethyl technical	0.16
Sodium lignosulfonate	8.00
Water (processing aid)	20

Part B

Inerts : Powdery material selected from soapstone, talc, kaolin, titanium dioxide or mixtures thereof were taken as 85.45 g (to make 100.0 g)

Manufacturing Process :

- 5
- 8.0 g of sodium lignosulfonate was added to 20 g of water and mixed until all of the surfactant went into solution. 6.39 g of Pretilachlor technical was added slowly while homogenizing to produce emulsion. The emulsion was continuously mixed and 0.16 g of pyrazosulfuron ethyl technical was added to produce a mixture. The inert material were charged in the blender and mixed properly. The herbicidal portion was added to the inert portion and a dough was prepared. The dough was extruded using a basket or radial or dome or screw or cone or axial extruder and the resultant granules were dried and evaluated.
- 10

Sr No	Batch with surfactant	PSE Content		% Degradation in PSE content	Pretilachlor Content		% Degradation in Pretilachlor content
		Amb	14 Days AHS		Amb	14 Days AHS	
1	PSE	0.244	0.238	2.46	6.15	5.94	3.41
2	Pretila	0.173	0.167	3.47	6.17	6.02	2.43

Example 20: PSE + Pretilachlor (0.15 % + 6 %) G

15.
- Composition

Component	Amount (in grams)
Pretilachlor	6.00

Pyrazosulfuron ethyl	0.15
Surfactant (sodium lignosulfonate)	4.0 or 8.0
Water	16.0
Inert material (Bentonite)	Q.S.

Process :

5 The required quantity (4.0 or 8.0 gram) of sodium lignosulfonate was added to water and mixed until all of the surfactant went into solution. Added 6.0 g of Pretilachlor content slowly while homogenization to produce the emulsion. Thereafter, 0.15 g pyrazosulfuron ethyl content was added while continuous homogenization to produce homogenous stable mixture. The carrier granules were charged to the mixing equipment and mixing was started. The homogenous mixture was sprayed on the carrier granules (bentonite) uniformly and dried. The resulting formulation was evaluated.

10

Batch	PSE AI		% Degradation in PSE content	Pretilachlor AI		% Degradation in Pretilachlor content
	Amb	14 D AHS		Amb	14 D AHS	
1 (4 %)	0.159	0.153	3.77	4.96	4.46	10.08
2 (8%)	0.194	0.193	0.51	6.05	5.52	8.76

Example 21: PSE + Pretilachlor (1.40 % +40.0 %) WDG/WG/DF/G

Component	Amount (in grams)
Pretilachlor	40.00
Pyrazosulfuron ethyl	1.40

Ultrazine NA	27.38
Water	100
Inert (for example : kaolin, talc , titanium dioxide or mixtures thereof)	Q.S. (maximum 31.22) to make 100.00 g

27.38 g of Ultrazine Na® was added to water and mixed until all surfactant content dissolved in water. 40.0 g of pretilachlor was added slowly while homogenization to produce an emulsion. The homogenization was continued while 1.40 g of pyrazosulfuron ethyl was added to produce a homogeneous mixture. Thereafter, upto 31.22 gram of inert material was added in the homogeneous mixture and the mixture was stirred vigorously. The mixture was sprayed uniformly in a fluid bed processor to produce granular formulation comprising less than 5% moisture content.

Batch	PSE AI		% Degradation in PSE content	Pretilachlor AI		% Degradation in Pretilachlor content
	Amb	14 D AHS		Amb	14 D AHS	
1	1.576	1.542	2.157	38.57	38.29	0.725
2	1.866	1.862	0.214	37.65	36.47	3.131
3	1.712	1.671	2.394	38.43	37.49	2.43
4	1.597	1.592	0.313	41.18	40.96	0.53

Comparative formulations were prepared wherein the surfactant content sodium lignosulfonate was replaced with (i) Calcium salt of alkyl benzene sulfonate, and (ii) CO-40 ethoxylate. These formulations exhibited heavy degradation in pyrazosulfuron ethyl content of 70.59% and 56.25% respectively after 14 days AHS tests.

Furthermore, coating the bentonite granules (in the absence of surfactants i.e. without forming the pre-formed emulsion) with known coating agents such as rosin gum, stearic

acid, PVP-K30 surprisingly led to a heavy degradation in pyrazosulfuron ethyl content. It was initially believed that coating the granules to prevent contact between pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor could be expected to stabilize the pyrazosulfuron content. It was indeed surprising that stabilization could only be achieved by utilizing sodium lignosulfonate that is substantially free of a reducing sugar. It was further surprising that the stability could be further enhanced by emulsifying the herbicides in water in the presence of sodium lignosulfonate having reducing sugar content less than about 7%, preferably less than 3% - 5%, more preferably less than 1%. It was indeed surprising that coating the granules to prevent the contact between pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor did not lead to any substantial enhancement in stability while emulsifying the herbicides prior to their granulation led to a surprising enhancement in storage stability. Further surprisingly, it was found that granules made out of the same composition as in examples 18-20 without being granulated from a pre-formed emulsion exhibited degradation of pyrazosulfuron ethyl content by about 77.19%.

Examples 22-28: Using the process described hereinabove, the following seven formulations were prepared and tested for the stability of pyrazosulfuron ethyl. It has been conventionally known that pyrazosulfuron ethyl degrades quickly when formulated and stored at elevated temperatures. The formulations below were tested for stability of pyrazosulfuron ethyl at elevated temperatures of 40°C and 54°C for 14 days.

Formulations:

Example No.	% pyrazosulfuron ethyl	% pretilachlor	% Excipient
22	1.4	40	Sodium lignosulfonate (58.6%)
23	1.4	40	Sodium lignosulfonate (58.6%)
24	1.4	40	Sodium lignosulfonate (58.6%)
25	1.4	40	Sodium lignosulfonate (29.3%) + kaolin

			29.3%
26	1.4	40	Sodium lignosulfonate (29.3%) + talc 29.3%
27	1.4	40	Sodium lignosulfonate (29.3%) + TiO ₂ 29.3%
28	1.4	40	Sodium lignosulfonate (29.3%) + ammonium sulfate (29.3%)

Stability testing

Example No.	PSE (initial)	% PSE AHS 40°C	% degraded AHS 40°C	% PSE AHS 54°C	% degraded AHS 54°C
22	1.51	1.55	-3	1.46	3
23	1.69	1.70	-1	1.65	2
24	1.73	1.73	0	1.69	2
25	1.62	1.63	0	1.60	1
26	1.92	1.96	-2	1.99	-4
27	1.65	1.66	-1	1.64	1
28	1.79	1.77	2	1.47	18

It was thus found that sodium lignosulfonate alone, or in combination with kaolin, talc or titanium dioxide stabilized the granular formulations according to the present invention wherein the sodium lignosulfonate was substantially free of a reducing sugar. The presence of ammonium sulfate instead of kaolin, talc or titanium dioxide substantially degraded the pyrazosulfuron ethyl content. Thus, the formulations according to the present invention were found to possess greater shelf life and stability. Moreover, these formulations were solvent-free and are therefore environment friendly.

The invention has been described above with reference to the specific examples. It should be noted that the example(s) appended above 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 appended claims. Other than in the operating examples provided hereinbefore or where otherwise indicated, all numbers expressing quantities of ingredients or reaction conditions are to be understood as being modified in all instances by the term "about".

CLAIMS

1. A storage stable granular formulation comprising:
 - a. a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl;
 - 5 b. a herbicidally effective amount of pretilachlor; and
 - c. a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar.
- 10 2. A storage stable granular formulation comprising:
 - a. a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl;
 - b. a herbicidally effective amount of pretilachlor; and
 - c. a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer, said sodium
 - 15 lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar;

wherein said herbicidally effective amounts of pyrazosulfuron ethyl, pretilachlor and stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate are emulsified, said emulsion being thereafter granulated.
- 20 3. The formulation as claimed in claim 1 or claim 2 wherein said formulation is prepared by granulating an emulsion comprising at least one or both of said herbicides pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.
- 25 4. The formulation as claimed in claims 1-3, wherein said herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl comprises from about 0.01% to about 5% by total weight of the formulation.
- 30 5. The formulation as claimed in any one of the preceding claims, wherein said herbicidally effective amount of pretilachlor comprises from about 1% to about 50% by total weight of the formulation.

6. The formulation as claimed in any one of the preceding claims comprising about 0.15% of pyrazosulfuron ethyl together with about 6% of pretilachlor or about 1.4% of pyrazosulfuron ethyl together with about 40% of pretilachlor by total weight of the formulation.
7. The formulation as claimed in any one of the preceding claims wherein said stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate is selected such that not more than 7% by weight of pyrazosulfuron ethyl in the granular formulation to be degraded upon exposure to 54°C for 14 days.
8. The formulation as claimed in any one of the preceding claims wherein said stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate comprises at least 0.5 % of sodium lignosulfonate to a sufficient quantity (QS) % by total weight of the formulation.
9. The formulation as claimed in any one of the preceding claims wherein said sodium lignosulfonate, being substantially free of a reducing sugar, includes not more than 7% of a reducing sugar.
10. The formulation as claimed in any one of the preceding claims wherein said sodium lignosulfonate has a molecular weight from about 5000 D to about 50000 D.
11. The formulation as claimed in any one of the preceding claims wherein said sodium salt of sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer is sodium naphthalene sulfonate formaldehyde condensate.
12. The formulation as claimed in any one of the preceding claims wherein comprising sodium lignosulfonate and sodium naphthalene sulfonate formaldehyde condensate admixed in a ratio of 1:1.

13. The formulation as claimed in any one of the preceding claims comprising a carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and admixtures thereof.

5 14. The formulation as claimed in any one of the preceding claims comprising from about 0.01% to about 25% of a safener.

15. The formulation as claimed in claim 13, wherein said safener is fenclorim.

10 16. A process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, said process comprising:

15 a. dissolving a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate in a sufficient quantity of water, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and optionally being present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer;

20 b. adding a herbicidally effective amount of pretilachlor slowly to the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce an emulsion;

c. adding a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl to said emulsion to obtain a first mixture; and

d. granulating said first mixture to obtain the storage stable granular formulations.

25 17. The process as claimed in claim 16 comprising granulating an emulsion comprising at least one or both of said herbicides pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor.

30 18. The process as claimed in claim 17, wherein said granulating the emulsion comprises:

(a) admixing said emulsion including at least one said herbicide with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and

- mixtures thereof and preparing a dough therefrom, extruding the prepared dough and drying the extruded product; or
- (b) spraying the emulsion on blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgite, ceramic, montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite and drying the granules; or
- (c) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and spray dried in a spray dryer or a fluid bed spray dryer (FBD) to afford the target granular formulation.

19. A storage stable granular formulation comprising:

- (a) first granules, said first granules being prepared by granulating a first emulsion comprising a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate; and
- (b) second granules, said second granules being prepared by granulating a second emulsion comprising a herbicidally effective amount of pretilachlor in a sufficient quantity of water in the presence of a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and being optionally in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic polymer formaldehyde condensate.

20. The formulation as claimed in claim 19, wherein said first and second granules are admixed in a predetermined ratio.

21. The formulation as claimed in claim 19 or claim 20, wherein said first and second granules are homogenously mixed in a ratio of from about 1-5:1-10.

22. The formulation as claimed in claim 21, wherein said first and second granules are mixed in the ratio of 1:1.

23. A process for the preparation of storage stable granular formulations comprising pyrazosulfuron ethyl and pretilachlor, said process comprising:

- (a) dissolving a stabilizing effective amount of sodium lignosulfonate in a sufficient quantity of water, said sodium lignosulfonate being substantially free of a reducing sugar and optionally being present in combination with sodium salt of a sulfonated aromatic formaldehyde condensate polymer;
- (b) adding a herbicidally effective amount of pretilachlor slowly to a portion of the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce a first emulsion;
- (c) adding a herbicidally effective amount of pyrazosulfuron ethyl slowly to the remaining portion of the solution obtained in step (a) and simultaneously homogenizing the resultant solution to produce a second emulsion;
- (d) separately granulating said first and second emulsions to obtain first and second granules comprising pretilachlor and pyrazosulfuron ethyl respectively; and
- (e) mixing said first and second granules homogenously in a predetermined ratio.

24. The process as claimed in claim 23, wherein granulating an emulsion of at least one herbicide comprises:

- (a) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and preparing a dough therefrom, extruding the prepared dough and drying the extruded product; or
- (b) spraying the pre-formed emulsion on blank granules selected from the group comprising bentonite, attapulgit, ceramic,

- montmorillonite, pumice, sepiolite, diatomaceous earth, clay, sand, dolomite and calcite and drying the granules; or
- (c) admixing the pre-formed emulsion with an inert carrier selected from soapstone, kaolin, talc, titanium dioxide and mixtures thereof and spray dried in a spray dryer or a fluid bed spray dryer (FBD) to afford the target granular formulation.
- 5.
25. A storage stable granular formulation substantially as described herein with reference to the examples and tables.
- 10
26. A process for the preparation of a storage stable granular formulation substantially as described herein with reference to the examples and tables.
- 15

Traducción Solicitud
- Internacional

GRÁNULOS

Campo de la Invención

La presente invención se relaciona con formulaciones granulares que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor. Más particularmente, la presente invención se relaciona con formulaciones herbicidas estables durante el almacenamiento que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

Antecedentes de la invención:

El uso de combinaciones de herbicidas es una práctica muy difundida y documentada en la comunidad agrícola. Las combinaciones herbicidas ofrecen ventajas sobre las aplicaciones individuales incluyendo un mejor control de malezas y más extendido, reducción en la cantidad de herbicidas y en los costos de aplicación, tiempos de contacto más cortos para mejores resultados bajo agua que fluye, restricciones de uso menos rigurosas, selectividad mejorada, espectro mejorado de malezas controladas, reducción de costos y de problemas de residuos. Sin embargo, identificar apropiadamente las cantidades de aplicación de los herbicidas y las combinaciones es esencial para lograr un control sinérgico de las malezas.

20

La patente India No. 210952, incorporada aquí como referencia en su totalidad, divulga una composición herbicida sinérgica que comprende un herbicida selectivo pirazosulfurón etílico en combinación con al menos otro herbicida seleccionado de butaclor, pretilaclor y 2,4-D. Esta patente enseña varias formulaciones de concentrado emulsionables (EC) que comprenden pirazosulfurón etílico en una cantidad de 3%, 1%, 1,4%, 2% y 50% en combinación con y pretilaclor en una cantidad de alrededor de 35%, 40%, 40% 50% y 50%

25

respectivamente. Además, esta patente enseña que el pirazosulfurón etílico y pretilaclor ofrecen un control de malezas notablemente sinérgico dentro de una proporción de 1:9 a cerca de 1:59. Más aún, esta patente sugiere la preparación de las composiciones sinérgicas de pirazosulfurón etílico en combinación con pretilaclor en líquido concentrado o como formulación granulada. Sin embargo, una formulación granulada estable que comprenda pirazosulfurón etílico y pretilaclor no se ilustra ni se ejemplifica en esta patente.

En contraste, los inventores de la presente han encontrado que una formulación concentrada emulsionable que comprende pirazosulfurón etílico y pretilaclor se degrada un 85% en el contenido de pirazosulfurón etílico y 60% en el contenido de pretilaclor respectivamente luego de almacenamiento a $54\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 14 días. Más aún, una formulación granular recubierta (CG) preparada usando bentonita, atapulgita o gránulos portadores cerámicos como se describió en esta patente y que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor también se degradó entre 25 a 87% en el contenido de pirazosulfurón etílico y 15 a 55% en el contenido de pretilaclor respectivamente después de almacenamiento a $54\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 14 días cuando se preparó usando el proceso convencional de preparación de gránulos recubiertos. De acuerdo a lo anterior, a pesar de que la combinación de pirazosulfurón etílico y pretilaclor sea sinérgica no hay formulaciones viables comercialmente en el mercado debido a la susceptibilidad notoria del pirazosulfurón etílico a degradarse durante el almacenamiento, lo que se agrava debido a la presencia del pretilaclor. Así, existe una necesidad en la técnica de tener una formulación estable al almacenamiento que comprenda pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

Las formulaciones granulares ofrecen ventajas significativas sobre las formulaciones líquidas tal como facilidad del manejo, facilidad de uso, exposición a trabajo reducida, toxicidad reducida, derrames y desechos reducidos, y menos

campo a la deriva. Más aún, los inventores de la presente han observado que el pirazosulfurón etílico y pretilaclor se vuelven más vulnerables a la degradación cuando se presentan en una formulación líquida. Así, existe una necesidad en el arte de una formulación granular estable al almacenamiento que comprenda

5 pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

Sin embargo, la selección de los portadores apropiados para que una formulación granular retenga las características deseadas de los gránulos tales como la capacidad de retener líquido, niveles de polvo no existentes, alta resistencia a la

10 atrición e inactividad química, no es razonablemente predecible por una persona versada en la técnica de la formulación.

La capacidad de retener líquidos mide la cantidad de líquido, es decir, el ingrediente activo que pudiera ser absorbido por los gránulos sin una pérdida

15 significativa de la fluidez del gránulo. Una alta capacidad de retención de líquidos de un portador permite que un formulador prepare una formulación concentrada o le permite acomodar más de un pesticida compatible dentro del mismo gránulo. Así, existe la necesidad en la técnica de una formulación granular que comprenda pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde el portador material presente dentro de

20 los gránulos posea una alta capacidad de retención de líquidos sin comprometer la fluidez de la formulación. Preferiblemente, una alta resistencia a la atrición asegura la no existencia de polvo dentro de la formulación lo que reduce la exposición a trabajo mejorando así la deseabilidad de la formulación.

25 Otro reto para un formulador al preparar una formulación granular es el grado de inactividad química del gránulo hacia el pesticida. Más aún, no siempre es razonablemente predecible el seleccionar un material portador que sea simultáneamente inerte a dos pesticidas diferentes presentes en la combinación

sinérgica preferida. Se ha podido observar que aún si la superficie del portador es medianamente reactiva a uno de los ingredientes activos de la combinación, esto resulta en la descomposición del otro pesticida reduciendo así la eficacia de la formulación llevando asó a un menor o ningún control de la maleza. Por lo tanto, la
5 escogencia de un portador apropiado para una formulación granular es frecuentemente un compromiso no deseado con base en una consideración de estas características de los materiales portadores conocidos.

Otro método conocido para reducir la reactividad del material portador con el
10 pesticida es la incorporación de un desactivador tal como los glicoles etc., que bloquea los sitios activos del material portador impidiendo así su interacción con el ingrediente activo. Sin embargo, la presencia de un desactivador es desventajosa por dos razones primordiales. La presencia de un desactivador incrementa la carga de líquido sobre los gránulos reduciendo así la fluidez de la formulación.
15 Otra razón es que la presencia de un desactivador incrementa significativamente el costo de la formulación y todavía no asegura la estabilidad de un pesticida tal como pirazosulfurón etílico el cual es notoriamente susceptible a degradación, especialmente en la presencia de pretilaclor. Más aún, el pirazosulfurón etílico ha mostrado ser susceptible a degradación con los materiales portadores
20 comúnmente usados con o sin pretilaclor.

De acuerdo a lo anterior, existe la necesidad en el arte de seleccionar un agente estabilizador que permita simultáneamente cargar los herbicidas pirazosulfurón etílico y pretilaclor sin comprometer la estabilidad de estos herbicidas. Es
25 preferible que el agente estabilizador seleccionado retenga su propiedad estabilizadora aún en la presencia de un portador que tenga una capacidad suficiente o alta de retención de líquidos, baja actividad superficial, que no genere polvo y con resistencia a la atrición.

Mingelgrin, U., Saltzman, S. y Yaron, B. (1977) reportan la degradación hidrolítica inducida por la superficie de un número de pesticidas sobre caolín, que es predominantemente silicato de aluminio hidratado. Esta degradación hidrolítica fue atribuida al ligando agua asociado con cationes intercambiables sobre la superficie del caolín. Así, la escogencia de un gránulo portador selectivo tanto para pirazosulfurón etílico y pretilaclor con una estabilidad al almacenamiento deseable y sin comprometer los atributos deseables de la formulación tal como la capacidad de retener líquidos, la no existencia de niveles de polvo, la alta resistencia a la atrición y la inactividad química presenta un reto formidable a un formulador experto. La magnitud de este problema de formulación está corroborada por la ausencia de cualquier formulación comercializada que comprenda pirazosulfurón etílico y pretilaclor a pesar de la correlación sinérgica establecida existente entre estos dos herbicidas. Más aún, el caolín es un material portador fácilmente disponible y su uso en formulaciones es ventajoso por razones comerciales. Así, existe una necesidad secundaria en la técnica de una formulación que muestre una reducción en la degradación en la presencia de caolín.

La CN 12876910 divulga una formulación que comprende pretilaclor y pirazosulfurón etílico indicados para el control de malezas en arrozales. Las fórmulas descritas son formulaciones granosas o humectables en polvo que comprenden, aparte de los herbicidas activos, (i) un agente aglomerante seleccionado entre polivinil alcohol, acetato de polietileno, almidón y goma arábica; (ii) estabilizadores seleccionados entre sulfato y fosfato; (iii) agentes auxiliares; y (iv) vehículos tales como caolín, arcilla, arcilla china, diatomita, arena y bentonita. Esta patente no indica ninguna preferencia particular por un vehículo granulado preferido, lo que es deseable para llegar a una formulación estable. Esta patente reconoce el problema de la estabilidad del pirazosulfurón etílico y propone solucionarlo mediante la adición de un estabilizador. Sin embargo, a pesar de repetidos intentos de los presentes inventores para preparar un tarro de

la formulación granular sólida de pirazosulfurón etílico y pretilaclor de acuerdo con las enseñanzas de esta patente, no se pudo lograr una formulación sólida granular estable al almacenamiento. Se encontró que en tal tarro de formulación de acuerdo con esta patente China, el contenido de pirazosulfurón etílico se degradó
5 cerca del 83 a 87% durante almacenamiento a $54 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 14 días.

En un experimento adicional, la formulación hecha de acuerdo con la divulgación de esta patente China que comprende 1.4% de pirazosulfurón etílico, 40% de pretilaclor, 29.3% de lignosulfonato de sodio y 29.3% de sulfato de amonio fue
10 ensayado para comprobar la estabilidad del pirazosulfurón etílico a temperaturas elevadas a 40°C y 54°C durante 14 días. La CN'910 divulga el uso de un sulfato como agente estabilizador. Por lo tanto, se esperaba que se proporcionara una formulación estable. En contraste, se encontró que una formulación estabilizada de acuerdo con la invención descrita allí no fue posible. Los resultados se tabulan
15 enseguida:

Ingredientes de la formulación	% del contenido de PSE activo en el día 0	% del contenido de PSE activo después de 14 días a 54°C	% del contenido de PSE degradado después de 14 días a AHS, 54°C
1,4% de PSE, 40% de pretilaclor, 29,3% de sulfato de amonio y 29.3% de lignosulfonato de sodio	1,79	1,47	17,88 (Alta degradación)

Por lo tanto, permanece una necesidad en la técnica de resolver el problema de la estabilidad durante el almacenamiento inherente en la combinación conocida de

pirazosulfurón etílico y pretilaclor para llegar a una formulación granular estable durante el almacenamiento. Una necesidad permanece en la técnica de tener una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprenda pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde las características de degradación inherentes tanto del pirazosulfurón etílico como del pretilaclor no se agraven debido a la presencia de otro herbicida o de cualquiera de los vehículos.

Además se prefiere que la formulación granular deseada esté sustancialmente libre de materia extraña visible y grumos duros de modo que la formulación pueda usarse mediante transmisión directa para prevenir, tratar, disminuir o reducir la severidad e incidencia de la reducción de la producción debido a la presencia de malezas en el campo de cultivo.

Otro problema que agrava la degradación del pirazosulfurón etílico en la formulación deseada es la incompatibilidad mutua entre el pirazosulfurón etílico, estable a pH neutro y pretilaclor, el cual generalmente es estable a un pH ácido. Generalmente es difícil formular conjuntamente dos o más pesticidas que sean estables a valores de pH diferentes. Por lo tanto es deseable suministrar formulaciones granulares que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde los dos ingredientes activos mutuamente incompatibles no entren en contacto uno con el otro durante un periodo de tiempo sustancial. Aún más, es deseable suministrar un proceso para la preparación de formulaciones granulares estables durante el almacenamiento que comprendan pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde dicho proceso no permita el contacto entre los dos ingredientes activos mutuamente incompatibles durante un periodo de tiempo sustancial, mejorando así la estabilidad en el almacenamiento de las formulaciones.

Además es deseable suministrar formulaciones granulares que comprendan pirazosulfurón etílico y pretilaclor capaces de liberar los ingredientes activos lentamente durante un periodo de tiempo extendido luego de su aplicación en el suelo.

5

Así, existe una necesidad en la técnica de resolver los problemas citados antes, en particular el problema de la estabilidad durante el almacenamiento inherente dentro de la combinación conocida de pirazosulfurón etílico y pretilaclor para llegar a una formulación granular recubierta estable durante el almacenamiento o una
10 formulación granular recubierta. Estos y otros objetivos de la presente invención se logran mediante la invención que se describe a continuación.

Ventajas de la invención:

15 Las varias modalidades de la presente invención pueden, pero no es necesario, conferir una o más de las siguientes ventajas u objetos:

Un objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

20

Otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular de pirazosulfurón etílico y pretilaclor que ofrezca ventajas significativas incluyendo control de malezas mejorado y extendido, proporciones herbicidas y costos de aplicación reducidos, menores tiempos de contacto para lograr mejores resultados
25 en agua que corre, restricciones de uso menos rigurosas, selectividad mejorada,

espectro de malezas controladas mejorado, costos reducidos o problemas de residuos reducidos.

5 Otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor que muestre una susceptibilidad reducida a la degradación del pirazosulfurón etílico, particularmente en la presencia simultánea del pretilaclor.

10 Aún otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor que ofrezca ventajas significativas por encima de las formulaciones líquidas tales como seguridad en el uso, facilidad de manejo, facilidad de uso, exposición al trabajo reducida, toxicidad reducida, derrames, disposición de desechos menores o menos campo a la deriva.

15

Aún otro objeto de la presente invención es suministrar formulaciones granulares estables durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor e incluir un vehículo que tenga una capacidad de retener líquido suficiente y beneficiosamente, que no tenga niveles de polvo, una alta resistencia a la atrición
20 o inactividad química.

Otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor de modo que dicha formulación esté libre de un desactivador.

25

Aún otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde dicha formulación granular esté sustancialmente libre de materia extraña y grumos duros.

5

Otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde los dos ingredientes activos mutuamente incompatibles no entren en contacto uno con el otro durante un periodo de tiempo sustancial.

10

Todavía otro objeto de la presente invención es suministrar una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor que sea capaz de liberar los ingredientes activos lentamente durante un periodo de tiempo extendido en el campo después de su aplicación en el suelo.

15

Otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso para preparar una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprenda pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde el proceso no permita que los dos ingredientes activos mutuamente incompatibles hagan contacto uno con el otro durante un periodo de tiempo sustancial.

20

Aún otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso para la preparación de una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y pretilaclor en donde el proceso mejore sustancialmente la estabilidad durante el almacenamiento de las formulaciones resultantes.

25

Estas y otras ventajas pueden visualizarse con referencia a las porciones restantes de la especificación.

Resumen de la invención:

5

Una formulación granular estable durante el almacenamiento comprende:

- (a) Una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico;
- (b) Una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor; y
- (c) Una cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio, opcionalmente en combinación con la sal de sodio de un polímero aromático sulfonatado, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor.

10

Un proceso para la preparación de formulaciones granulares estables durante el almacenamiento que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, dicho proceso comprende:

15

- (a) Disolver una cantidad estabilizante efectiva de lignosulfonato de sodio en una cantidad suficiente de agua, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente está presente en combinación con la sal de sodio de un polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado;
- (b) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una emulsión;
- (c) Agregar una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico a dicha emulsión para obtener una primera mezcla; y

20

25

- (d) Granular dicha primera mezcla para obtener las formulaciones granulares estables durante el almacenamiento.

Una formulación granular estable durante el almacenamiento comprende:

- 5 (a) Una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico;
 (b) Una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor; y
 (c) Una cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio,
 opcionalmente en combinación con la sal de sodio de un polímero
 aromático sulfonatado, dicho lignosulfonato de sodio está
10 sustancialmente libre de un azúcar reductor,

- En donde dichas cantidades herbicidamente efectivas de pirazosulfurón
 etílico, pretilaclor y la cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de
 sodio se emulsionan; y dicha emulsión es extruida en conjunto o rociada
 con un vehículo seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio
15 y mezclas de estos o rociado sobre gránulos en blanco seleccionados del
 grupo que comprende bentonita, atapulgita, cerámica, montmorillonita,
 piedra pómez, sepiolita, tierras diatomáceas, arcilla, arena, dolomita y
 calcita.

- 20 Un proceso para la preparación de formulaciones granulares estables durante el
 almacenamiento que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, dicho proceso
 comprende:

- (a) Disolver una cantidad estabilizante efectiva de lignosulfonato de sodio en
 una cantidad suficiente de agua, dicho lignosulfonato de sodio está
25 sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente está presente
 en combinación con la sal de sodio de un polímero de formaldehído
 condensado aromático sulfonatado;

- (b) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a una porción de la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una primera emulsión;
- 5 (c) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico a la porción restante de la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una segunda emulsión;
- 10 (d) Separadamente granular dichas primera y segunda emulsiones para obtener primero y segundo gránulos que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, respectivamente; y
- (e) Mezclar dichos primeros y segundos gránulos homogéneamente en una proporción predeterminada.

En otro aspecto, la presente invención suministra una formulación granular estable
15 durante el almacenamiento que comprende:

- 20 (a) Primeros gránulos, dichos primeros gránulos preparados mediante granular una primera emulsión que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadoramente efectiva de lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de una azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado;
- 25 (b) Segundos gránulos, dichos segundos gránulos son preparados mediante granular una segunda emulsión que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadoramente efectiva de lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de una azúcar reductor y opcionalmente se

encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado;

En donde dicha formulación estable durante el almacenamiento comprende dichos primeros y segundos gránulos mezclados en una proporción predeterminada.

5

Rasgos y ventajas adicionales de la invención propuesta serán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue, la cual ilustra como vía de ejemplo, las características más preferidas de la invención propuesta las cuales no deben tomarse como limitativas del alcance de la invención descrita aquí.

10

Descripción detallada de las modalidades preferidas:

De manera sorprendente se ha encontrado que es posible estabilizar pirazosulfurón etílico, aún en la presencia de pretilaclor, mediante formular simultáneamente estos dos herbicidas incompatibles en la presencia de lignosulfonato de sodio, en donde el lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de una azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un polímero condensado de formaldehído aromático sulfonatado.

Otra ventaja de la presente invención está en suministrar un proceso mejorado para la preparación de formulaciones estables durante el almacenamiento de la presente invención. En este aspecto, se ha encontrado que una mejora adicional en la estabilidad de las formulaciones deseadas que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor podría lograrse mediante emulsionar ambos herbicidas antes de granular las emulsiones preformadas. Hasta ahora, no había sido posible estabilizar el pirazosulfurón etílico, el cual se conoce por ser notoriamente susceptible a la degradación, y que esto se agrava más debido a la presencia del pretilaclor.

Se ha encontrado de manera sorprendente que la mejora en la estabilidad del pirazosulfurón etílico podría lograrse mediante formular pirazosulfurón etílico y pretilaclor en lignosulfonato de sodio que sea sustancialmente libre de un azúcar reductor. Sorprendentemente, la estabilidad tanto del pirazosulfurón etílico como del pretilaclor demostró una fuerte correlación con el nivel de azúcares reductores encontrados en el lignosulfonato de sodio que se utilizó en la formulación. También se ha encontrado de manera sorprendente que mayor estabilidad de las formulaciones de la presente invención podría lograrse mediante emulsionar pirazosulfurón etílico y pretilaclor, juntos o individualmente, antes de granularlos. Sin querer están vinculados por la teoría, se cree que la formación de una emulsión antes de granular causa una encapsulación miscelada de los herbicidas, lo que impide que el pretilaclor haga contacto con el pirazosulfurón etílico durante un periodo de tiempo sustancial que conduce a una mejora sustancial en la estabilidad de la formulación.

De acuerdo a lo anterior, en un aspecto, la presente invención suministra una composición estable durante el almacenamiento que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico junto con una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor en la presencia del tensoactivo lignosulfonato de sodio, en donde dicho tensoactivo lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor. Preferiblemente, en una modalidad, dichos pirazosulfurón etílico y pretilaclor son emulsionados en la presencia de lignosulfonato de sodio antes de ser granulados.

25

De acuerdo a lo anterior, en un aspecto, la presente invención suministra Una formulación granular estable durante el almacenamiento comprende:

(a) Una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico;

- 5

10

20

25

Aún en otra modalidad, la emulsión previamente formada que comprende pirazosulfurón etílico y pretilaclor puede alternativamente ser mezclada con un vehículo inerte seleccionado de esteatita, caolín, talco y mezclas de estos y secado por rociado en un secador por rociado o un secador por rociado de lecho fluido (FBD) para proporcionar la formulación granular objetivo.

En otra modalidad, la emulsión previamente formada que comprende pirazosulfurón etílico y pretilaclor puede ser rociada sobre gránulos en blanco preparados de esteatita, caolín, talco y mezclas de estos usando métodos convencionales. Los gránulos rociados pueden luego ser secados en un secador de lecho fluido para proporcionar la formulación granular objetivo.

Así, en otro aspecto, la presente invención suministra un proceso para la preparación de formulaciones granulares estables durante el almacenamiento que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, dicho proceso comprende:

(a) Disolver una cantidad estabilizante efectiva de lignosulfonato de sodio en una cantidad suficiente de agua, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente está presente en combinación con la sal de sodio de un polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado;

(b) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una emulsión;

(c) Agregar una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico a la emulsión para obtener una primera mezcla; y

(d) granular dicha primera mezcla para obtener las formulaciones granulares estables durante el almacenamiento.

En una modalidad del presente aspecto de la presente invención, la etapa de granular la primera mezcla (emulsión) no es particularmente limitante.

- 5 En una modalidad preferida, granular las emulsiones presentes puede llevarse a cabo usando un proceso seleccionado entre:

(a) Mezclar la emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco y mezclas de estos y preparar una masa con esta, extrudir la masa preparada y secar el producto extrudido;

10

(b) Rociar la emulsión previamente formada sobre gránulos en blanco seleccionados del grupo que comprende bentonita, atapulgita, cerámica, montmorillonita, piedra pómez, sepiolita, tierras diatomáceas, arcilla, arena, dolomita y calcita y secar los gránulos; y

15

(c) Mezclar la emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco y mezclas de estos y secar por rociado en un secador por rociado o en un secador por rociado de lecho fluido (FBD) para proporcionar la formulación granular objetivo.

- 20 El término "cantidad herbicidamente efectiva" de pirazosulfurón etílico o de pretilaclor es esa cantidad de pirazosulfurón etílico o pretilaclor que cuando se aplica en esa cantidad suministrará el control requerido de las malezas. La cantidad particular depende de muchos factores incluyendo, por ejemplo, el cultivo, las malezas que van a ser controladas y las condiciones ambientales. La
- 25 selección de la cantidad apropiada de pirazosulfurón etílico o pretilaclor que se debe aplicar, sin embargo, está dentro de la pericia de la persona versada en la materia y no se considera particularmente limitativa.

En una modalidad de la presente invención, la cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico comprende entre cerca de 0,01% a cerca de 5% en peso total de la formulación. Todavía más preferido, las formulaciones granulares estables durante el almacenamiento de acuerdo con la presente invención comprenden cerca de 0,05% a cerca de 4,0% en peso de pirazosulfurón etílico.

En otra modalidad, la cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor comprende entre cerca de 1% a cerca de 50% en peso total de la formulación. Todavía más preferido, las formulaciones granulares estables durante el almacenamiento de acuerdo con la presente invención comprenden cerca de 2% a cerca de 45% en peso de pretilaclor. En una modalidad preferida adicional, la cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico comprende cerca de 0,15% o cerca de 1,4% o cerca de 1,5% en peso total de la formulación.

En modalidades preferidas adicionales, la cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor es equivalente a cerca de 6% en peso de la formulación o cerca de 40% en peso de la formulación.

En una modalidad preferida adicional, la formulación granular de acuerdo con la presente invención comprende cerca de 0,15% de pirazosulfurón etílico junto con cerca de 6% de pretilaclor o 1,4% de pirazosulfurón etílico junto con cerca de 40% de pretilaclor en peso total de la formulación.

La formulación granular de acuerdo con la presente invención comprende además una cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio. El término "cantidad estabilizadora efectiva" usado con referencia a la cantidad de lignosulfonato de sodio en la formulación granular de la presente invención

significa una cantidad tal que no más del 7% en peso de pirazosulfurón etílico en la formulación granular se degrada luego de la exposición a 54°C. Puede notarse que las medidas de estabilidad de acuerdo con la presente invención se dirigieron en su mayoría a medidas de estabilidad del pirazosulfurón etílico en vez del pretilaclor debido a (i) la cantidad efectiva mayor de pretilaclor incluida dentro de las formulaciones de la presente invención; y (ii) la mayor susceptibilidad del pirazosulfurón etílico hacia la degradación. Sin embargo, esto no debe construirse para significar que la estabilidad del pretilaclor no es una preocupación para una persona versada en la materia. La presente invención logra una estabilidad aceptable para el pretilaclor en adición al logro de una estabilidad superior para el pirazosulfurón etílico.

En una modalidad, la cantidad de lignosulfonato de sodio presente dentro de las formulaciones granulares de acuerdo con la presente invención varía desde 0,5% a un % de cantidad suficiente (QS) en peso total de la formulación. En otra modalidad, la cantidad de lignosulfonato de sodio dentro de las formulaciones granulares de acuerdo con la presente invención varía desde cerca de 1% a cerca de 95% en peso total de la formulación.

Ha sido sorprendente encontrar que la estabilidad a la degradación del pirazosulfurón etílico dentro de la formulación granular de la presente invención está intrincadamente vinculada a la cantidad de azúcar reductor presente en la cantidad de lignosulfonato de sodio. El lignosulfonato de sodio disponible comercialmente contiene cantidades residuales de monómeros de azúcar reductor, que típicamente están formados de celulosa de madera durante el despulpado. Los azúcares reductores encontrados típicamente en el lignosulfonato de sodio incluyen manosa, xilosa, galactosa, glucosa, arabinosa y ramosa.

Fue sorprendente encontrar que la degradación del contenido de pirazosulfurón etílico en la formulación granular de la presente invención podía ser controlada hasta dentro de un 10% cuando el lignosulfonato de sodio estaba sustancialmente libre de azúcares reductores. El término “sustancialmente libre de” usado para referirse a la cantidad de azúcares reductores en el lignosulfonato de sodio significa una cantidad de azúcares reductores que no son más de 7%, preferiblemente no más de 3% a 5% en peso del lignosulfonato usado en las formulaciones granulares de la presente invención. En una modalidad, la cantidad de azúcares reductores en el lignosulfonato de sodio significa una cantidad de azúcares reductores que está desde cerca de 0,01% y no más de 1% en peso del contenido total de lignosulfonato de las formulaciones de acuerdo con la presente invención.

Los lignosulfonatos que tienen grados variados de contenido de azúcar y peso molecular están disponibles en la técnica. Algunos de los lignosulfonatos actualmente disponibles junto con sus rangos de peso molecular se han tabulado enseguida:

S No.	Lignosulfonato	Contenido de azúcar (%)	Peso molecular (D)
1	Borresperse NA	1,0	30000-40000
2	Borresperse 3 ^a	7,0	35000-45000
3	Ultrazine NA	1,0	50000-60000
4	Ufoxan 3 ^a	1,0	60000-70000
5	Vanisperse CB	0,01-0,1	5000-10000
6	Marasperse AG	0,01-0,1	15000-25000
7	Norlig A	17,9	10000-20000

Debería entenderse que las marcas preferidas dadas arriba son solo ilustrativas y cualquier grado de lignosulfonato de sodio que tenga un contenido de azúcar reductor menos a 7%, preferiblemente menos de 3% a 5% y más preferiblemente

menos de 1% puede ser usado convenientemente en las modalidades de la presente invención, independientemente de su origen de fabricación.

En una modalidad preferida, los lignosulfonatos sustancialmente libres de azúcar reductor, se seleccionan preferiblemente de modo que los rangos preferidos de peso molecular están entre cerca de 5000 D a cerca de 50000 D. Preferiblemente, se seleccionan grados ultra filtrados de lignosulfonatos que estén sustancialmente libres de contenido de azúcar y tengan preferiblemente pesos moleculares medios.

- 10 En una modalidad, el lignosulfonato es usado preferiblemente en una mezcla con un componente dispersante que comprende una sal de sodio de un polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado. Un componente dispersante preferido comprende un condensado de sodio sulfonato de naftaleno formaldehído. La proporción de la mezcla de un lignosulfonato y el componente
- 15 dispersante no es particularmente limitativa y puede ser seleccionada convenientemente por una persona versada en la materia. Una proporción preferida de la mezcla es 1:10 a 10:1, más preferiblemente es 1:1.

- Las formulaciones granulares de acuerdo con la presente invención comprenden un vehículo seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos en cualquier proporción. El vehículo puede estar presente en una cantidad entre cerca de 0% hasta cantidades suficientes (q.s.) en peso total de la formulación hasta un total del 100% en peso de la formulación. Preferiblemente, el vehículo puede mezclarse en cualquier proporción adecuada con el lignosulfonato
- 20 antes de incluirlo dentro de las formulaciones de la presente invención. Una proporción de mezcla preferida para el lignosulfonato, incluyendo el componente dispersante, respecto del vehículo es 1:1.

En una modalidad preferida, el tensoactivo de lignosulfonato de sodio puede estar combinado con dióxido de titanio como el único adyuvante para suministrar las formulaciones granulares estables durante el almacenamiento de la presente invención. En esta modalidad, el lignosulfonato de sodio puede estar presente en una cantidad de cerca de 40%, cerca de 50% o cerca de 60% del contenido total del adyuvante de las formulaciones mientras el resto puede ser dióxido de titanio.

Ensayos comparativos

Las formulaciones de ejemplo fueron preparadas de acuerdo con las siguientes composiciones generales y evaluadas en cuanto a estabilidad AHS a 54°C durante 7 y 14 días.

General Composition

S No.	Ingrediente	Cant. (g)
1	Pretilaclor técnico	6,5
2	pirazosulfurón etílico técnico	0,2
3	lignosulfonato de sodio	8,0
4	Vehículo	85,3
Total		100,0

Condiciones de procesamiento

- 15
- Agua usada para preparar la masa:

22,5 g
- Extrusora:

Fuji Paudal/ Dome
- Diámetro de perforación:

1,0 mm
- Equipo de secado:

FBD
- Temperatura de secado:

65-75°C

8 gramos de lignosulfonato de sodio fueron disueltos en 22,5 g de agua, a la cual se agregaron 6,5 g de Pretilaclor. La mezcla fue agitada vigorosamente para obtener una emulsión a la cual se agregaron 0,20 g de pirazosulfurón etílico. La emulsión resultante fue rociada sobre vehículos inertes, sean estos gránulos en blanco (bentonita o atapulgita) o fue mezclada con vehículos inertes como esteatita, caolín, o sílice en polvo, o talco y dióxido de titanio y la mezcla resultante fue extrudida o rociada para obtener los gránulos. Los gránulos resultantes se secaron para remover el exceso de contenido de agua para obtener las formulaciones granulares.

10

Los siguientes ejemplos ilustran las modalidades de la invención propuesta que actualmente son mejor conocidos. Sin embargo, otras modalidades pueden ser realizadas las cuales también están dentro del alcance de la presente invención. Todas las formulaciones agroquímicas, de acuerdo con el alcance de la presente invención y ejemplificadas adelante tuvieron excelentes propiedades de estabilidad durante el almacenamiento.

15

Los resultados de estabilidad de las formulaciones ilustrativas preparadas de acuerdo con la anterior fórmula general son:

S No/ Ejemplo No	Tensoactivo /vehículo	Contenido de pirazosulfurón etílico		Degradaci ón (%)	Contenido de Pretilaclor		Degradaci ón (%)
		Amb	AHS		Amb	AHS	
1	Talco Ultrazina NA	0,1821	0,1802	1,04	6,06	5,97	1,48
2	Talco Ufoxane 3A	0,1945	0,1898	2,45	6,12	5,63	8,00

3	Talco Borresperse NA	0,1846	0,1840	0,35	6,25	5,95	4,8
4	Talco de Lignosulfon ato de calcio	0,1859	0,1629	12,39	6,05	5,95	1,65
5	Talco de lignosulfona to de amonio	0,1910	0,1495	21,75	No se analizó debido a la alta degradación del pirazosulfurón etílico		
6	Tensoactivo (0%) Talco QS	0,1953	0,1737	11,05	5,24	4,97	5,15
7	Ultrazina NA Caolín	0,2043	0,1948	4,65	5,80	5,63	2,93
8	Tensoactivo (0%) Caolín QS	0,2066	0,0333	83,88	6,00	5,84	2,66
9	Tensoactivo (0%) Caolín QS	0,2058	0,0502	75,607	6,25	6,08	2,72
10	Talco Vanisperse CB	0,1922	0,1886	1,87	4,00	3,98	0,5
11	Talco Vanisperse CB	0,1961	0,1927	1,73	6,93	6,41	7,5
12	Borresperse 3A	0,221	0,201	9,04	6,02	5,68	5,64

13	Norlig SA	0,4340	0,4016	7,05	6,22	6,14	1,29
----	-----------	--------	--------	------	------	------	------

Ejemplo comparativo 14

El pirazosulfurón etílico y el Pretilaclor fueron granulados separadamente en silicato de magnesio usando solamente el proceso descrito en el ejemplo de composición general anterior, sin disolver inicialmente ningún tensoactivo en agua. La estabilidad de los gránulos individuales y en combinación se evaluó en silicato de magnesio (90-95% de constituyente en talco).

Composiciones

10 A. Granulación del PSE:

S No.	Ingrediente	Cantidad (g)
1	pirazosulfurón etílico técnico	0,2
2	Silicato de magnesio	QS

B- Granulación de Pretilaclor

S No.	Ingrediente	Cantidad (g)
1	Pretilaclor técnico	6,5
2	Silicato de magnesio	QS

C- Granulación de PSE + Pretilaclor

S No.	Ingrediente	Cantidad (g)
1	pirazosulfurón etílico técnico	0,2
2	Pretilaclor técnico	6,5
3	Silicato de magnesio	QS

Condiciones del procesamiento

	Extrusora:	Fuji Paudal/ Dome
	Diámetro de perforación:	1,0 mm
	Equipo de secado:	FBD
5	Temperatura de secado:	65-75°C

Resultados

S No.	Tanda	Contenido de PSE		Degradación (%)	Contenido de Pretilaclor		Degradación (%)
		Amb	14 días AHS		Amb	14 días AHS	
1	A PSE	0,084	0,057	32,5	*		
2	B Pretilaclor	Ausente (no se agregó durante la formulación)					
3	C Combinación	0,102	0,068	33,33	*		

10 Aquí “*” significa que la degradación del Pretilaclor no fue medida debido a la alta degradación observada en el pirazosulfurón etílico. Por lo tanto se concluyó que el pirazosulfurón etílico es inestable en silicato de magnesio pero sorprendentemente estable en talco. Es bien sabido que el 90-95% de constituyente de talco comprende silicato de magnesio. De modo que, se consideró sorprendente que el pirazosulfurón etílico fuera estable en talco pero exhibiera una alta degradación en

15 silicato de magnesio.

Ejemplo 15

La siguiente formulación fue preparada usando el mismo procedimiento de los anteriores ejemplos.

S No.	Ingrediente	Porcentaje (%)
1	pirazosulfurón etílico técnico	1,50
2	Pretilaclor técnico	43,00
3	Ultrazina NA	27,75
4	TiO ₂	27,75

Datos de degradación: Se encontró que la formulación es estable tanto para el contenido de pirazosulfurón etílico como el de Pretilaclor.

Ejemplo 16

La siguiente formulación fue preparada usando el mismo procedimiento de los anteriores ejemplos.

S No.	Ingrediente	Porcentaje (%)
1	pirazosulfurón etílico técnico	00,15
2	Pretilaclor técnico	6,00
3	lignosulfonato de sodio	8,00
4	Esteatita	42,93
5	Caolín	42,92

Datos de degradación: Se encontró que la formulación resultante es sorprendentemente estable tanto para el contenido de pirazosulfurón etílico como el de Pretilaclor.

Por lo tanto se concluyó que la estabilización del pirazosulfurón etílico requirió una cantidad efectiva de lignosulfonato de sodio sustancialmente libre de azúcar

reductor en combinación con un vehículo seleccionado de esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos. Las formulaciones resultantes son estables cuando se han preparado a partir de una emulsión previamente formada, la cual fue granulada usando cualquiera de las técnicas de granulación discutidas aquí antes.

En una modalidad, la formulación granular de acuerdo con la presente invención comprende adicionalmente desde cerca de 0,01% a cerca de 15% de un protector.

10 Más preferiblemente, la cantidad de un protector varía desde cerca de 0,01% a cerca de 25% en peso total del componente herbicida de las formulaciones de acuerdo con la presente invención. En una modalidad, el protector es fenclorim aunque otros protectores no están excluidos.

15 En otro aspecto, la presente invención suministra una formulación granular estable durante el almacenamiento de pirazosulfurón etílico y Pretilaclor en donde los dos ingredientes activos mutuamente incompatibles no se ponen en contacto uno con el otro durante un periodo de tiempo sustancial. En este aspecto, la formulación comprende primeros y segundos gránulos de pirazosulfurón etílico y Pretilaclor
20 mezclados en una proporción predeterminada.

En este aspecto, la presente invención proporciona una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprende:

25 (a) Primeros gránulos, dichos primeros gránulos son preparados mediante granular una primera emulsión que comprende una cantidad

herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadamente efectiva de lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado; y

(b) Segundos gránulos, dichos segundos gránulos son preparados mediante granular una segunda emulsión que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadamente efectiva de lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado;

En una modalidad, los gránulos de pirazosulfurón etílico y Pretilaclor comprenden cantidades herbicidamente efectivas de los ingredientes activos las cuales son emulsionadas en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadamente efectiva de lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado.

Las dos emulsiones, que comprenden pirazosulfurón etílico y Pretilaclor, pueden luego ser extruidas o rociadas con un vehículo seleccionado de esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos o rociadas sobre gránulos en blanco seleccionados del grupo que comprende bentonita, atapulgita, cerámica, montmorillonita, piedra pómez, sepiolita, tierras diatomáceas, arcilla, arena, dolomita y calcita.

Los primeros y segundos gránulos son luego mezclados en una proporción predeterminada.

- 5 Los términos "cantidad herbicidamente efectiva" con relación al pirazosulfurón etílico y Pretilaclor, "cantidad estabilizadamente efectiva" con relación al componente lignosulfonato de sodio y "sustancialmente libre de" con relación al azúcar reductor en este aspecto de la invención se definen tal como se definieron con relación a los aspectos previos descritos antes.

10

En otro aspecto, la presente invención suministra un proceso para la preparación de formulaciones granulares que comprenden gránulos separados de pirazosulfurón etílico y pretilaclor respectivamente. En este aspecto, dicho proceso comprende:

- 15 (a) Disolver una cantidad estabilizante efectiva de lignosulfonato de sodio en una cantidad suficiente de agua, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente está presente en combinación con la sal de sodio de un polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado;
- 20 (b) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a una porción de la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una primera emulsión;
- (c) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico a la porción restante de la solución obtenida en la etapa (a) y
- 25 simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una segunda emulsión;

- (d) Granular de manera separada dicha primera y segunda emulsiones para obtener primeros y segundos gránulos que comprenden pretilaclor y pirazosulfurón etílico respectivamente; y
- (e) Mezclar dichos primeros y segundos gránulos homogéneamente en una proporción predeterminada.

En una modalidad, la dicha etapa de agregar una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a una porción de la solución obtenida en la etapa (a) comprende simultáneamente homogenizar la solución resultante hasta obtener una primera emulsión. Similarmente, una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico es agregada lentamente a la porción restante de la solución obtenida en la etapa (a) t la solución resultante es simultáneamente homogenizada hasta obtener una segunda emulsión.

En este aspecto, la primera y segunda emulsiones son granuladas separadamente usando un proceso de los descritos aquí antes sea por secado por rociado, preferiblemente en un secador por rociado/secador de lecho fluido o extrudir una masa preparada de estas, preferiblemente mediante una extrusora.

Preferiblemente, en cualquier aspecto o modalidad descrita aquí antes, granular una emulsión de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo usando cualquiera de los procesos seleccionados de:

(a) Mezclar la emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos y preparar una masa con esta, extrudir la masa preparada y secar el producto extrudido;

(b) Rociar la emulsión previamente formada sobre gránulos en blanco seleccionados del grupo que comprende bentonita, atapulgita, cerámica, montmorillonita, piedra pómez, sepiolita, tierras diatomáceas, arcilla, arena, dolomita y calcita y secar los gránulos; y

- 5 (c) Mezclar la emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos y secar por rociado en un secador por rociado o en un secador por rociado de lecho fluido (FBD) para proporcionar la formulación granular objetivo.

10

La presente invención está entonces basada en el hallazgo sorprendente de que el contenido de pirazosulfurón etílico podría ser estabilizado adicionalmente mediante preparar el producto granular por secado por rociado o extrudir una emulsión que comprende dichos herbicidas en la presencia de lignosulfonato de sodio sustancialmente libre de un azúcar reductor. En contraste, cuando una

15 mezcla seca de dichos herbicidas en combinación con lignosulfonato de sodio (que comprende una cantidad sustancial de azúcares reductores) y vehículos tal como se describió aquí fue amasada hasta obtener una masa, sin formar una emulsión, y la masa resultante fue extrudida y secada para obtener una

20 formulación granular, los gránulos resultantes exhibieron una alta degradación del contenido de pirazosulfurón etílico. También fue sorprendente que cuando se usó una formulación de concentrado emulsionable de acuerdo con la divulgación de la Patente India No. 210952 para preparar la masa, el producto granulado resultante también exhibió una alta degradación del contenido de pirazosulfurón etílico.

25

Los términos “cantidad herbicidamente efectiva” con relación al pirazosulfurón etílico y al pretilaclor, “cantidad estabilizadoramente efectiva” con relación al componente de lignosulfonato de sodio y “sustancialmente libre de” con relación al

azúcar reductor en este aspecto de la invención se definen igual como se definió con relación a los aspectos previos descritos aquí.

5 En una modalidad de los dos aspectos anteriores de esta invención, dichos primeros y segundos gránulos son mezclados homogéneamente en una proporción entre cerca de 1-5:1-10. Más preferiblemente, la proporción predeterminada de la mezcla está dentro de cerca de 1:1 a cerca de 2:8.

10 En cualquier aspecto o modalidad descrita aquí antes, la proporción de las cantidades de pirazosulfurón etílico a pretilaclor en las formulaciones de acuerdo con la presente invención varía desde cerca de 0,01:5 a cerca de 5:60. Más preferiblemente, la proporción de pirazosulfurón etílico a pretilaclor varía desde cerca de 1:9 a cerca de 1:59.

15 Se encontró que las formulaciones granulares separadas de acuerdo con la presente invención permitió formular simultáneamente dos o más agroquímicos mutuamente incompatibles sin permitir que los agroquímicos entraran en contacto uno con el otro durante un periodo de tiempo sustancial. De acuerdo a lo anterior, la estabilidad química y física de los agroquímicos mutuamente incompatibles
20 mejoró sustancialmente en la formulación de la presente invención.

Ejemplos 17 y 18

Pirazosulfurón etílico y pretilaclor fueron granulados separadamente usando el proceso descrito aquí antes. La estabilidad de los gránulos individuales y su
25 estabilidad en la formulación se evaluó.

Composición de los primeros gránulos

S No.	Ingrediente	Cant. (g)
1	pirazosulfurón etílico técnico	0,4
2	Ultrazina NA	8,0
3	Talco	QS

5 Composición de los segundos gránulos

S No.	Ingrediente	Cant. (g)
1	pretilaclor técnico	13
2	Ultrazina NA	8,0
3	Talco	QS

Los gránulos individuales de pirazosulfurón etílico individual (0,3%) y de pretilaclor (12%) después de completar el procesamiento, fueron mezclados homogeneamente en una proporción de 1:1 para obtener una formulación que comprende pirazosulfurón etílico (0,15%) + pretilaclor (6,0%) en forma granular.

Condiciones de procesamiento

- Agua usada para preparar la masa: 30 g
- 15 Extrusora: Fuji Paudal Dome o extrusora radial
- Diámetro de perforación: 1,0 mm
- Equipo de secado: FBD

Temperatura de secado: 65-75°C

Resultados

S No	Ej. No.	Tensoactivo /vehículo	Contenido de PSE		Degradación PSE (%)	Pretilaclor		Degradación Pretilaclor (%)
			Amb	AHS		Amb	AHS	
1	17	PSE	0,3876	0,3891	0,0	--	--	--
2	18	PSE	0,3965	0,3852	2,84	--	--	--
3	17	pretilaclor	--	--	--	12,4	12,08	2,58
4	18	pretilaclor	--	--	--	12,20	12,06	1,15
5	17	Formulación 1:1	0,1963	0,1956	0,35	6,18	5,48	11,32
6	18	Formulación 1:1	0,1778	0,1756	1,24	5,06	6,60	0,0

5 Por lo tanto se concluyó que el pirazosulfurón etílico podría ser estabilizado mediante mezclar gránulos individuales de pirazosulfurón etílico y pretilaclor. Se observó una ligera variación en el porcentaje de degradación del pretilaclor, debido a un mezclado incompletamente homogeneizado de los gránulos individuales de pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

10 Se encontró que las formulaciones de acuerdo con la presente invención, descritas en cualquier aspecto o modalidad aquí antes, poseen una actividad herbicida superior y especialmente para el control de malezas resistentes. Estas formulaciones fueron altamente efectivas para la protección de plantas en crecimiento que incluyen, algodón, arroz con cáscara, cultivos de arroz forrajero, 15 caña de azúcar, cultivos de col, vegetales frondosos, tabaco, tomate, papa, flores ornamentales, viñedos, cultivos y árboles frutales.

Específicamente, se encontró que la formulación de acuerdo con la presente invención es sinérgicamente efectiva contra una amplia variedad de malezas que incluye, sin limitarse a, *Echinochloa crusgalli*, *Digitariasenguinalis*, *Setria app.*,
5 *Commelina benghalensis*, *Fimbristylis miliacoa*, *Cyperus iria*, *Eleusine indica*, *Panicum spp.*, *Cyperus difformis*, *Cyperus rotunds*, *alternanthera sessile*, *Caesulia axillaris*, *Cynotis cucullata*, *Ludwigia parviflora*, *Marsilae Quadrifoliata*, *Monochoria vaginalis*, *Echinochloa colonum*, *Eclipta alba* y *Sphenoclea zeylamica*.

10 En una modalidad preferida, una composición que comprende cerca de 0,15% de pirazosulfurón etílico junto con cerca de 6,00% de pretilaclor fue granulada como una formulación “DF, fluida seca” diseñada para aplicación directa al suelo y otra
composición que comprende cerca de 1,4% de pirazosulfurón etílico junto con
cerca de 40% de pretilaclor fue granulada como una formulación “WDG, gránulos
15 dispersables en agua” diseñada para aplicación foliar fueron preparadas de acuerdo con la presente invención.

Descripción de las modalidades preferidas de la invención

Ejemplo 19: pirazosulfurón etílico (PSE) + pretilaclor (0,15% + 6%) G

20 Parte A

Componente	Peso (g)
Pretilaclor técnico	6,39
pirazosulfurón etílico técnico	0,16
Lignosulfonato de sodio	8,00
Agua (auxiliar de procesamiento)	20

Parte B

Inertes: Material en polvo seleccionado de esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos fueron tomados como 85,45 g (para completar 100,0 g).

Proceso de fabricación

- 5
- Se agregaron 8,0 g de Lignosulfonato de sodio a 20 g de agua y se mezcló hasta que todo el tensoactivo se volvió solución. Se agregaron lentamente 6,39 g de pretilaclor técnico mientras se homogenizaba para producir emulsión. La emulsión fue mezclada continuamente y se agregó 0,16 g de pirazosulfurón etílico técnico para producir una mezcla. El material inerte fue cargado en el mezclador y se
- 10
- mezcló apropiadamente. La porción herbicida fue agregada a la porción inerte y se preparó una masa. La masa fue extruida usando una extrusora de canasta o de domo o radial o de tornillo o de cono o axial y los gránulos resultantes fueron secados y evaluados.

S No	Tanda con tensoactivo	Contenido de PSE		Degradación (%) en el contenido de PSE	Contenido de Pretilaclor		Degradación (%) en el contenido de pretilaclor
		Amb	14 días AHS		Amb	14 días AHS	
1	PSE	0,244	0,238	2,46	6,15	5,94	3,41
2	pretilaclor	0,173	0,167	3,47	6,17	5,02	2,43

15

Ejemplo 20: PSE + pretilaclor (0,15% + 6%) G

Composición

Componente	Cantidad (g)
Pretilaclor	6,00
pirazosulfurón etílico	0,15
Tensoactivo (Lignosulfonato de sodio)	4,0 u 8,0
Material inerte (Bentonita)	QS

Proceso:

Se agregó la cantidad (4,0 u 8,0 g) de Lignosulfonato de sodio a agua y se mezcló hasta que todo el tensoactivo se volvió solución. Se agregaron lentamente 6,0 g de contenido de pretilaclor mientras se homogenizaba para producir emulsión. Luego, se agregó 0,15 g de contenido de pirazosulfurón etílico mientras se continuaba con la homogenización para producir una mezcla homogénea estable. Los gránulos portadores fueron cargados en el equipo de mezclado y se inició el mezclado. La mezcla homogénea fue rociada sobre los gránulos portadores (bentonita) de manera uniforme y se secó. La formulación resultante fue evaluada.

Tanda	PSE AI		Degradación (%) en el contenido de PSE	Pretilaclor AI		Degradación (%) en el contenido de pretilaclor
	Amb	14 días AHS		Amb	14 días AHS	
1 (4%)	0,159	0,153	3,77	4,96	4,46	10,08
2 (8%)	0,194	0,193	0,51	6,05	5,52	8,76

Ejemplo 21: PSE + pretilaclor (1,40% + 40%) WDG/WG/DF/G

Componente	Cantidad (g)
Pretilaclor	40,00
pirazosulfurón etílico	1,40
Ultrazina NA	27,38
Agua	100
Inerte (por ejemplo: caolín, talco, dióxido de titanio o mezclas de estos)	Q.S: (máximo 31,22) para completar 100,00 g

Se agregaron 27,38 g de Ultrazina Na® a agua y se mezcló hasta que todo el contenido de tensoactivo se disolvió en el agua. Se agregaron lentamente 40,0 g de pretilaclor mientras se homogenizaba para producir una emulsión. La homogenización continuó mientras se agregaron 1,40 g de pirazosulfurón etílico para producir una mezcla homogénea. Luego, se adicionaron 31,22 g de material inerte en la mezcla homogénea y la mezcla fue agitada vigorosamente. La mezcla fue rociada uniformemente en un procesador de lecho fluido para producir una formulación granulada que comprende menos de 5% de contenido de humedad.

Tanda	PSE AI		Degradación (%) en el contenido de PSE	Pretilaclor AI		Degradación (%) en el contenido de pretilaclor
	Amb	14 días AHS		Amb	14 días AHS	
1	1,576	1,542	2,157	38,57	38,29	0,725
2	1,866	1,862	0,214	37,65	36,47	3,131
3	1,712	1,671	2,394	38,43	37,49	2,43
4	1,597	1,592	0,313	41,18	40,96	0,53

Formulaciones comparativas fueron preparadas en donde el contenido del tensoactivo Lignosulfonato de sodio fue remplazado con (i) sal de calcio de alquil

sulfonato de benceno, y (ii) CO-40 etoxilato. Estas formulaciones exhibieron una alta degradación en el contenido de pirazosulfurón etílico del 70,59% y 56,25% respectivamente luego de ensayos de 14 días AHS.

- 5 Más aún, el recubrir los gránulos de bentonita (con ausencia de tensoactivos, es decir sin formar la emulsión previamente formada) con agentes de recubrimiento conocidos tales como goma de resina, ácido esteárico, PVP-K30, llevó sorprendentemente a una alta degradación en el contenido de pirazosulfurón etílico. Se pensó inicialmente que se podría esperar estabilizar el contenido de
- 10 pirazosulfurón etílico mediante recubrir los gránulos para impedir el contacto entre el pirazosulfurón etílico y el pretilaclor. Fue por lo tanto sorprendente que la estabilización solo pudo ser lograda utilizando lignosulfonato de sodio que estuviera sustancialmente libre de azúcar reductor. Igualmente fue sorprendente que la estabilidad pudiera ser mejorada mediante emulsionar los herbicidas en
- 15 agua en la presencia de lignosulfonato de sodio con contenido de azúcar reducido a menos de 7%, preferiblemente menos de 3%-5%, más preferiblemente menos de 1%. También fue sorprendente que recubrir los gránulos para impedir el contacto entre el pirazosulfurón etílico y el pretilaclor no condujo a una mejora sustancial en la estabilidad mientras que emulsionar los herbicidas antes de su
- 20 granulación condujo a una mejora sorprendente en la estabilidad durante el almacenamiento. Adicionalmente sorprendente, fue encontrar que los gránulos hechos de la misma composición como en los ejemplos 18 a 20 sin ser granulados desde una emulsión previamente formada exhibieron degradación del contenido de pirazosulfurón etílico en cerca del 77,19%.

25

Ejemplos 22-28: Usando el proceso descrito aquí antes, las siguientes siete formulaciones fueron preparadas y ensayadas en cuanto a la estabilidad del pirazosulfurón etílico. Ha sido convencionalmente conocido que el pirazosulfurón etílico se degrada rápidamente cuando es formulado y almacenado a

temperaturas elevadas. Las formulaciones que siguen fueron ensayadas en cuanto a la estabilidad del pirazosulfurón etílico a temperaturas elevadas de 40°C y 54°C durante 14 días.

Formulaciones

Ejemplo No.	% de pirazosulfurón etílico	% de pretilaclor	% excipiente
22	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (58,6%)
23	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (58,6%)
24	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (58,6%)
25	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (29,3%) + caolín (29,3%)
26	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (29,3%) + talco (29,3%)
27	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (29,3%) + TiO ₂ (29,3%)
28	1,4	40	Lignosulfonato de sodio (29,3%) + Sulfato de amonio (29,3%)

5

Ensayo de estabilidad

Ejemplo No.	% PSE (inicial)	% PSE AHS 40°C	% degradado AHS 40°C	% PSE AHS 54°C	% degradado AHS 54°C
22	1,51	1,55	-3	1,46	3
23	1,69	1,70	-1	1,65	2
24	1,73	1,73	0	1,69	2
25	1,62	1,63	0	1,60	1
26	1,92	1,96	-2	1,99	-4
27	1,65	1,66	-1	1,64	1

28	1,79	1,77	2	1,47	18
----	------	------	---	------	----

Se encontró que el Lignosulfonato de sodio solo, o en combinación con caolín, talco, dióxido de titanio estabilizó las formulaciones granulares de acuerdo con la presente invención cuando el Lignosulfonato de sodio estaba sustancialmente libre de azúcar reductor. La presencia de sulfato de amonio en lugar de caolín, talco o dióxido de titanio degradó sustancialmente el contenido de pirazosulfurón etílico. Así, las formulaciones de acuerdo con la presente invención poseen una mayor vida de almacenamiento y estabilidad. Más aún, estas formulaciones están libres de solvente y por lo tanto son amigables al medio ambiente.

10

La invención ha sido descrita arriba con referencia a ejemplos específicos. Debe notarse que los ejemplos anexados antes ilustran en vez de limitar la invención, y que aquellos versados en la materia podrán diseñar varias modalidades alternativas sin salirse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todos los números que expresan cantidades de los ingredientes o condiciones de reacción en los ejemplos, descripción a menos que se indique otra cosa se debe entender que se pueden modificar en todos los casos mediante el término “cerca de”.

15

REIVINDICACIONES

1. Una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprende:

5

- (a) Una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico;
- (b) Una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor; y
- (c) Una cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio, opcionalmente en combinación con la sal de sodio de un polímero aromático sulfonatado, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor.

10

2. Una formulación granular estable durante el almacenamiento comprende:

15

- (a) Una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico;
- (b) Una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor; y
- (c) Una cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio, opcionalmente en combinación con la sal de sodio de un polímero aromático sulfonatado, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor;

20

En donde dichas cantidades herbicidamente efectivas de pirazosulfurón etílico, pretilaclor y la cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio se emulsionan, dicha emulsión es luego granulada.

3. La formulación según la reivindicación 1 o 2 en donde dicha formulación se prepara mediante granular una emulsión que comprende al menos uno o ambos herbicidas pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

5 4. La formulación según las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico comprende entre cerca de 0,01% a cerca de 5% en peso total de la formulación.

10 5. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor comprende desde cerca de 1% a cerca de 50% en peso total de la formulación.

15 6. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprende cerca de 0,15% de pirazosulfurón etílico junto con cerca de 6% de pretilaclor o cerca de 1,4% de pirazosulfurón etílico junto con cerca de 40% de pretilaclor en peso total de la formulación.

20 7. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha cantidad estabilizadora efectiva de Lignosulfonato de sodio se selecciona de manera que no más del 7% en peso de pirazosulfurón etílico en la formulación granular se degrade luego de la exposición a 54°C durante 14 días.

25 8. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio

comprende al menos 0,5% de lignosulfonato de sodio hasta una cantidad suficiente (QS) % en peso total de la formulación.

- 5 9. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho lignosulfonato de sodio, al estar sustancialmente libre de azúcar reductor, incluye no más de 7% de un azúcar reductor.
- 10 10. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho lignosulfonato de sodio tiene un peso molecular desde cerca de 5000 D a cerca de 50000D.
- 15 11. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha sal de sodio de polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado es condensado de sodio sulfonato de naftaleno formaldehído.
- 20 12. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde comprende lignosulfonato de sodio y condensado de sodio sulfonato de naftaleno formaldehído mezclados en una proporción de 1:1.
13. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprende un vehículo seleccionado de esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos.

14. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprende desde cerca de 0,01% a cerca de 25% de un protector.

5 15. La formulación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho protector es fenclorim.

16. Un proceso para la preparación de formulaciones granulares estables durante el almacenamiento que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, dicho proceso comprende:

- 10 (a) Disolver una cantidad estabilizante efectiva de lignosulfonato de sodio en una cantidad suficiente de agua, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente está presente en combinación con la sal de sodio de un polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado;
- 15 (b) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una emulsión;
- (c) Agregar una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico a dicha emulsión para obtener una primera mezcla; y
- 20 (d) Granular dicha primera mezcla para obtener las formulaciones granulares estables durante el almacenamiento.

25 17. El proceso según la reivindicación 16, comprende granular una emulsión que comprende al menos uno o ambos de dichos herbicidas pirazosulfurón etílico y pretilaclor.

18. El proceso según la reivindicación 17, en donde dicho granular la emulsión comprende:

(a) Mezclar dicha emulsión que incluye al menos uno de dichos herbicidas con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos y preparar una masa con esta, extrudir la masa preparada y secar el producto extrudido;

(b) Rociar la emulsión sobre gránulos en blanco seleccionados del grupo que comprende bentonita, atapulgita, cerámica, montmorillonita, piedra pómez, sepiolita, tierras diatomáceas, arcilla, arena, dolomita y calcita y secar los gránulos; o

(c) Mezclar la emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de sodio y mezclas de estos y secar por rociado en un secador por rociado o en un secador por rociado de lecho fluido (FBD) para proporcionar la formulación granular objetivo.

19. Una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprende:

(a) Primeros gránulos, dichos primeros gránulos preparados mediante granular una primera emulsión que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadora efectiva de lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de una azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado;

(b) Segundos gránulos, dichos segundos gránulos son preparados mediante granular una segunda emulsión que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor en una cantidad suficiente de agua en la presencia de una cantidad estabilizadora efectiva de

lignosulfonato de sodio, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente se encuentra en combinación con la sal de sodio de un condensado de formaldehído polímero aromático sulfonatado.

5

20. La formulación según la reivindicación 19, en donde dichos primeros y segundos gránulos son mezclados en una proporción predeterminada.

10

21. La formulación según la reivindicación 19 o 20, en donde dichos primeros y segundos gránulos son mezclados homogéneamente en una proporción desde cerca de 1-5:1-10.

22. La formulación según la reivindicación 21, en donde dichos primeros y segundos gránulos son mezclados en la proporción 1:1.

15

23. Un proceso para la preparación de formulaciones granulares estables durante el almacenamiento que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, dicho proceso comprende:

20

(a) Disolver una cantidad estabilizante efectiva de lignosulfonato de sodio en una cantidad suficiente de agua, dicho lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y opcionalmente está presente en combinación con la sal de sodio de un polímero de formaldehído condensado aromático sulfonatado;

25

(b) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pretilaclor a una porción de la solución obtenida en la etapa (a) y simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una primera emulsión;

(c) Agregar lentamente una cantidad herbicidamente efectiva de pirazosulfurón etílico a la porción restante de la solución obtenida en la etapa (a) y

simultáneamente homogenizar la solución resultante para producir una segunda emulsión;

- 5 (d) Separadamente granular dichas primera y segunda emulsiones para obtener primeros y segundos gránulos que comprenden pirazosulfurón etílico y pretilaclor, respectivamente; y
- (e) Mezclar dichos primeros y segundos gránulos homogéneamente en una proporción predeterminada.

10 24. El proceso según la reivindicación 23, en donde granular una emulsión de al menos un herbicida comprende:

- (a) Mezclar dicha emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de titanio y mezclas de estos y preparar una masa con esta, extrudir la masa preparada y secar el producto extrudido; o
- 15 (b) Rociar la emulsión previamente formada sobre gránulos en blanco seleccionados del grupo que comprende bentonita, atapulgita, cerámica, montmorillonita, piedra pómez, sepiolita, tierras diatomáceas, arcilla, arena, dolomita y calcita y secar los gránulos; o
- 20 (c) Mezclar la emulsión previamente formada con un vehículo inerte seleccionado entre esteatita, caolín, talco, dióxido de sodio y mezclas de estos y secar por rociado en un secador por rociado o en un secador por rociado de lecho fluido (FBD) para proporcionar la formulación granular objetivo.

25 25. Una formulación granular estable durante el almacenamiento como se describió aquí con referencia a los ejemplos y tablas.

26. Un proceso para la preparación de una formulación granular estable durante el almacenamiento como se describió aquí con referencia a los ejemplos y tablas.

RESUMEN

Una formulación granular estable durante el almacenamiento que comprende
5 pirazosulfurón etílico, pretilaclor y lignosulfonato de sodio en donde el
lignosulfonato de sodio está sustancialmente libre de un azúcar reductor y un
proceso para la preparación de la misma. También se describe una formulación
granular que comprende gránulos separados de pirazosulfurón etílico y pretilaclor
mezclados en una proporción predeterminada y otro proceso para la preparación
10 de esta última.

Cesión

ASSIGNMENT

SHROFF, Jaidev, Rajnikant ✓
SHROFF, Vikram, Rajnikant ✓
SHIRSAT, Rajan, Ramakant ✓

by means of this document assign(s) to

UNITED PHOSPHORUS LIMITED ✓

A company organized under the laws of

INDIA ✓

Domiciled in

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

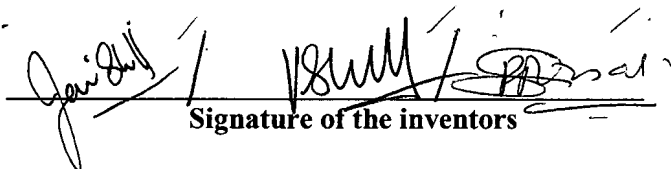
all my (our) rights, title and interest in and to my (our)
invention entitled and as fully set forth and described in:

GRANULES ✓

So far as the Republic of Colombia is concerned and any
other country in which the application is filed.

Done and subscribed in **MUMBAI ON 25/02/13**

On the **25TH** day of **FEB** of 20**13**


Signature of the inventors

CESION

SHROFF, Jaidev, Rajnikant
SHROFF, Vikram, Rajnikant
SHIRSAT, Rajan, Ramakant

por medio de la presente cedo (cedemos) a

UNITED PHOSPHORUS LIMITED

Una compañía organizada bajo las leyes de

INDIA

domiciliada en

**Uniphos House, Madhu Park 11th Road, Khar
(Oeste) Estado de Maharashtra 400 052
Mumbai (IN)**

todos mis (nuestros) derechos, título e interés sobre mi
(nuestra) invención titulada y tal como describe en:

GRÁNULOS

en lo que concierne a la República de Colombia y cualquier
otro país del mundo en donde se presente la solicitud.

Dado y firmado en

A los días del mes de de 20

Firma de los inventores

Poder



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.

UNITED PHOSPHORUS LIMITED

located at

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

declares that it hereby grants to

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

of the firm Baker & McKenzie Colombia S.A 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; recordals 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

On the 18 day of Feb of 2013

Ashwini

Signature of the person Issuing the Power

PODER

La abajo firmada,

UNITED PHOSPHORUS LIMITED

domiciliada en

**Uniphos House, Madhu Park 11th Road, Khar
(Oeste) Estado de Maharashtra 400 052
Mumbai (IN)**

declara por el presente que otorga a

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

de la firma Baker & McKenzie Colombia S.A., 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 enseñas 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

2013-03-20

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0026657
		Bogotá D.C., Marzo 18 de 2013 - 07:55:41

RECIBIDO DE : BAKER					NI 900.522.339
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	557939340	15/03/2013	99.857.200.00

*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO	
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1612 TASA ANUAL A#OS 9 a 12 CUATRENIO PARA MANTENIMINETO DE	480.000.00	480.000.00	
				\$480.000.00	
				=====	

SON: **CUATROCIENTOS OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-091009- -00000-0000

Fecha: 2013-04-08 16:28:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101



No. 13-091009- -00000-0000

Fecha: 2013-04-08 16:28:01 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 101

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTI

☐	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 ☐