

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social **MONSANTO COMPANY**

No. de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio **Estados Unidos de América**

Departamento o Estado **Missouri 63167**

Dirección **800 North Lindbergh Boulevard**

Ciudad **St. Louis**

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre **EMILIO FERRERO**

Dirección y Domicilio **Carrera 4 No. 72-35 "Piso 4°.**

Ciudad **Bogotá, Colombia**

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor(es) 1- Ronald J. BRINKER 2- Andrew D. DYSZLEWSKI 3- Claude R. JONES
4- Richard M. KRAMER 5- Norman R. PALLAS 6- Rodney O. RADKE
7- Anthony J.I. WARD 8- Jane L. GILLESPIE 9- Xiaodong C. XU.

Identificación 1- 925 Oakgrove Park Court, Ellisville, Missouri 63021, Estados Unidos
2- 1221 Autumn Dale Court, Maryland Heights, Missouri 63043, Estados Unidos
3- 1206 Crested View Drive, St. Louis, Missouri 63146, Estados Unidos.

Dirección 4- 15238 Kingman Circle, Chesterfield, Missouri 63017, Estados Unidos
5- 21 Jamestown Farm Drive, Florissant, Missouri 63034, Estados Unidos
6- 1119 Grand Prix Drive, St. Charles, Missouri 63303, Estados Unidos

Ciudad 7- 2052 Frontenac, Missouri 63131, Estados Unidos
8- 7229 Cornell, St. Louis, Missouri 63130, Estados Unidos.
9- 12445 Muston Lane, St. Louis, Missouri 63146, Estados Unidos.

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

COMPOSICIONES HERBICIDAS MEJORADAS

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País Fecha No. Solicitud
US. 23 de abril de 1999 60/130.756
Convención de París

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud
Colo: 01759-801-001-9
JJC/mrm-ld-24

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

A01N 0131
A01N 57/10

2000-04-19
00-29094A

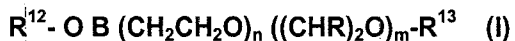
36

DNISIONAL A
Original 2000-04-19

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La invención se refiere a una composición concentrada líquida para aplicación en un portador acuoso al follaje de una planta para provocar un efecto biológico, que comprende

- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella
- (b) de 10% a 50% por peso, expresados como equivalente ácido, de una sustancia química exógena aniónica,
- (c) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula (I)



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene de 16 a 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a 100, m es un número promedio de 0 a 5, un R en cada grupo $B((CHR)_2O)_m$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y (d) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende (1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a 7 uniones éter y con un total de 8 a 24 átomos de carbono, y (2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno; y

Continua Resumen...

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☐
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☐
Recibo de la tasa respectiva	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud: <i>FOTOCOPIA Solicitud Norteamericana No. 60/130-756</i>	☒
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple (<i>FOTOCOPIA</i>)	☒
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios (<i>1 pag.</i>)	☒
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms	☐
Otros Documentos	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

Emilio Ferrero

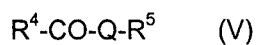
NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

Continuación Resumen:

(e) un sistema emulsificante que comprende acil fosfatidilcolina y un aceite de la fórmula (V):



donde R^4 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 21 átomos de carbono, R^5 es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 a 14 átomos de carbono, el número total de átomos de carbono en R^4 y R^5 es de 11 hasta 27, y Q es O ó NH; siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 : 10 a 10 : 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de 0,05 a 0,5 partes por peso por parte por peso del primer herbicida, expresada como equivalente ácido.

Esta es una solicitud de división de la materia contenida originalmente en la solicitud de Patente No. 00.029.094. La solicitud de división de materia se hace como consecuencia de las observaciones hechas por el examinador y que fueron dadas a conocer al solicitante por medio del auto No. 1150 notificado por estado del 22 de Junio de 2000. Por lo tanto, pido que ésta solicitud de división de materia sea tratada con el beneficio de la fecha del 19 de Abril de 2000 que es la fecha de presentación de la solicitud original No. 00.029.094.

Nota: La copia Básica original con su respectiva traducción se encuentra en el expediente.

No. 00.029.094

COMPOSICIONES HERBICIDAS MEJORADAS

CAMPO DE LA INVENCION

El campo de la presente invención es aquél de las sustancias químicas exógenas aplicadas sobre el follaje de las plantas, y, más particularmente, aquél del mejoramiento de la efectividad biológica de composiciones de tales sustancias químicas exógenas.

El término "sustancia química exógena", como se lo emplea en la presente documentación, significa una sustancia química obtenida de manera natural o sintética que se aplica sobre una planta de manera que se obtiene una actividad biológica deseada. El término "actividad biológica deseada", como se lo emplea en la presente documentación, significa la generación de una respuesta estimuladora, inhibitoria, regulatoria, terapéutica, tóxica o letal en la planta o en un patógeno, un parásito o un organismo que se alimenta que se encuentra presente dentro de o sobre la planta. Los ejemplos de sustancias químicas exógenas incluyen, pero no se limitan a, pesticidas químicos (tales como herbicidas, algicidas, fungicidas, bactericidas, viricidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas y moluscicidas), reguladores del crecimiento vegetal, fertilizantes y nutrientes, gametocidas, defoliantes, desecantes, mezclas de los mismos y semejantes.

El término "efectividad biológica" se usa en la presente documentación para denotar un grado en el cual se expresa una deseada actividad biológica ante la aplicación de una sustancia química exógena sobre el follaje de una planta, o alternativamente para denotar la dosificación o la tasa de

aplicación de la sustancia química exógena que resulta en la expresión en un cierto grado de la actividad biológica deseada. Por ejemplo, cuando la sustancia química exógena es un herbicida, la efectividad biológica puede medirse como el grado de inhibición del crecimiento vegetal que resulta de la aplicación de una dosis particular del herbicida, o como la tasa de aplicación de un herbicida requerida para causar un grado particular de inhibición, por ejemplo, 50 u 85% de inhibición. Entonces, la efectividad biológica mejorada de un herbicida puede reflejarse, por ejemplo, en un mayor nivel de inhibición del crecimiento vegetal para una dosis dada de herbicida, o como una reducción en la dosis mínima de herbicida para un dado nivel umbral de inhibición del crecimiento vegetal.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la agricultura y en ámbitos relacionados se desea tratar a las plantas con sustancias químicas de varios tipos con muchos propósitos. Muchas sustancias químicas exógenas se aplican sobre el follaje (es decir, hojas y otras partes sobre el suelo de carácter no leñoso) de una planta, y tienen un sitio de acción en la planta que puede ser cercano o lejano respecto del sitio de aplicación. Tales sustancias se denominan en la presente documentación sustancias químicas exógenas de aplicación foliar.

Típicamente, cuando se aplica una sustancia química exógena sobre el follaje por medio de un proceso de tratamiento de plantas conocido en la técnica, solamente una pequeña porción de la cantidad aplicada llega a los sitios de acción en la planta donde puede expresarse de manera útil la actividad biológica deseada de la sustancia química exógena. El mejoramiento de la

eficiencia de la administración de sustancias químicas exógenas de aplicación foliar sobre sus sitios de acción en las plantas resulta entonces un deseo mayor en la agricultura y en áreas relacionadas. Este mejoramiento conlleva a su vez un aumento en la efectividad biológica de la sustancia química exógena para el propósito por el cual se usa la sustancia química exógena.

La aplicación sobre el follaje de una sustancia química exógena por medio de procesos conocidos en la técnica no resulta universalmente en una administración ineficiente a los sitios de acción. En algunas situaciones, tal proceso provee una excelente efectividad biológica, aún con bajas dosis de sustancia química exógena. En otras situaciones, el mismo proceso, usando la misma dosis de sustancia química exógena, provee una efectividad biológica inadecuada. Entonces, estos procesos son inconsistentes en el resultado que proveen, o no resulta posible confiar en ellos para proveer el resultado deseado.

Uno de los problemas es que resulta raramente posible identificar de antemano aquellas situaciones en las cuales se obtendrá una buena efectividad biológica, en parte porque varios factores influyen la eficiencia de la administración. Estos factores incluyen el clima (la temperatura, la humedad relativa, la longitud del día, la nubosidad, las precipitaciones, el viento, etcétera) antes, durante y después de la aplicación, las condiciones del suelo (la fertilidad, la aireación, etcétera), el estadio del crecimiento, la salud y el estadio fisiológico de la planta, las imprecisiones en la aplicación relacionadas con el

equipo y otros factores. Entonces, para ayudar a asegurar una efectividad biológica confiable o consistente de una sustancia química exógena de aplicación foliar, el usuario típicamente aplica la sustancia en una dosis mayor que la realmente necesaria en la mayor parte de las situaciones.

La variabilidad en la efectividad biológica bajo condiciones de campo es un problema especialmente complejo en el caso de sustancias químicas exógenas que son ácidas y están típicamente formuladas como sales solubles en agua en las cuales la sustancia química exógena está presente en una forma aniónica. Algunas veces puede moderarse esta variabilidad al convertir tales sustancias ácidas en ésteres. Sin embargo, en muchos casos los ésteres muestran una efectividad biológica reducida, por ejemplo, debido a una conversión inadecuada al ácido parental una vez dentro de la planta a tratar. Existe entonces una gran necesidad de efectividad biológica mejorada, y de una mayor confiabilidad en la efectividad biológica, para las sustancias químicas exógenas de aplicación foliar, particularmente para las sustancias químicas exógenas aniónicas.

El término "sustancia química exógena aniónica", como se lo emplea en la presente documentación, significa una sustancia química exógena cuya estructura molecular incluye uno o más sitios ácidos donantes de protones, y es entonces capaz de formar un anión en presencia de un aceptor de protones. El término abarca entonces sustancias que son zwitteriónicas. Al describir una sustancia química exógena en este contexto como "aniónica",

esto no implica que la sustancia química exógena esté necesariamente en una forma aniónica o que esté disociada.

Los beneficios de un proceso que provea una mayor confiabilidad en la efectividad biológica incluyen una capacidad de reducir las tasas de aplicación de sustancias químicas exógenas sin sacrificar la consistencia de la efectividad biológica. Las presiones recibidas por la industria agrícola para reducir el uso de pesticidas, particularmente de herbicidas, están bien evidenciadas por los simposios sobre el tema, tales como aquél sostenido en la Sociedad Americana de Ciencias de Cultivo y documentado en *Weed Technology* 8, 331-386 (1994). Las tasas de uso reducidas conllevan recompensas no solamente ambientales sino también económicas, ya que disminuyen el costo por unidad de área tratada.

Las sustancias químicas exógenas de aplicación foliar han sido frecuentemente aplicadas junto con materiales anfifílicos, particularmente agentes anfifílicos activos en superficie, conocidos de otro modo como agentes tensioactivos. Los agentes tensioactivos pueden tener influencia sobre la efectividad biológica de una sustancia química exógena de aplicación foliar de muchas maneras.

Cuando se aplica una composición acuosa diluida de una sustancia química exógena sobre el follaje por medio de rocío hidráulico convencional, la presencia del agente tensioactivo en la composición acuosa diluida puede alterar la distribución de

tamaño de las gotas de rocío, aumentando típicamente el porcentaje de volumen de rocío en forma de pequeñas gotas y reduciendo el porcentaje de volumen de rocío en forma de grandes gotas. Como las gotas pequeñas tienen una menor inercia que las gotas grandes, estas gotas menores tienen una menor probabilidad de rebotar en una superficie foliar y es consecuentemente más probable que sean retenidas en tal superficie. La retención del rocío puede ser también facilitada por medio de la adhesión entre las moléculas de agente tensioactivo en una gota de rocío y en la superficie foliar, que en la mayor parte de las plantas es cerosa e hidrofóbica. Esta adhesión reduce no solamente el rebote sino que también evita que las gotas de rocío se escurran por la superficie de la hoja. Los agentes tensioactivos tienden también a aumentar el área de contacto entre una gota de rocío y la superficie de una hoja, y en muchos casos mejoran la penetración de una sustancia química exógena dentro de y a través de las cutículas de las hojas de manera que alcance los tejidos internos de las hojas.

Se sabe desde hace largo tiempo que los materiales anfifílicos, incluyendo los agentes tensioactivos, aumentan la efectividad biológica de las sustancias químicas exógenas a través de estos y tal vez de otros efectos. Resulta entonces un lugar común para uno o más agentes tensioactivos que sean incluidos en formulaciones comerciales de sustancias químicas exógenas de aplicación foliar, aún en formulaciones que no requieran la presencia de agentes tensioactivos para una estabilidad física o para propiedades de manejo aceptables, por

ejemplo, como agentes emulsificantes o suspensores, o como dispersantes.

Una de las sustancias químicas exógenas aniónicas de aplicación foliar más extensamente estudiada, desde el punto de vista del papel de los agentes tensioactivos en el mejoramiento de la efectividad biológica, es el herbicida glifosato. Además de ser un agente fitotóxico, el glifosato se ha usado también como regulador del crecimiento vegetal.

El glifosato (N B fosfometilglicina) es en sentido estricto un compuesto ácido, pero la palabra "glifosato" se usa en la presente documentación en un sentido menos restrictivo, excepto cuando el contexto indique lo contrario, para abarcar no solamente el ácido glifosato sino también las sales, los aductos y los ésteres del mismo, y los compuestos que se convierten en glifosato en los tejidos vegetales o que brindan de otra manera iones de glifosato. En la mayor parte de las formulaciones comerciales de glifosato, el glifosato está presente como una sal soluble en agua. Respecto de esto, el glifosato es típico de la mayor parte de las sustancias químicas exógenas que son ácidas o que forman aniones.

Las sales herbicidas de glifosato se describen, por ejemplo, en la Patente de los EEUU N1 3799758 de Franz, en la Patente de los EEUU N1 3853530 de Franz, en la Patente de los EEUU N1 4140513 de Prill, en la Patente de los EEUU N1 4315765 de Large, en la Patente de los EEUU N1 4405531 de Franz, en la Patente de

los EEUU N1 4481026 de Prisbylla y en la Patente de los EEUU N1 4507250 de Bakel. Son típicos de estas sales los metales alcalinos, por ejemplo sodio y potasio, sus sales, las sales de amonio, y numerosas sales con un catión amonio, sulfonio o sulfoxonio sustituido con 1 a 3 grupos orgánicos que contengan en total de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, sales de dimetilamonio, isopropilamonio, etanolamonio y trimetilsulfonio.

Las formulaciones comerciales de sales de glifosato incluyen, por ejemplo, los herbicidas de las marcas Roundup7, Accord7, Roundup7 Ultra y Roundup7 Xtra de Monsanto Company, que contienen la sal de isopropilamonio, los herbicidas de las marcas Roundup7 Dry y Rival7 de Monsanto Company, que contienen la sal de amonio, el herbicida de la marca Roundup7 Geoforce de Monsanto Company, que contiene la sal de sodio, y el herbicida de la marca Touchdown7 de Zeneca, que contiene la sal de trimetilsulfonio.

El glifosato es un herbicida que tiene muchas ventajas, particularmente ventajas ambientales que incluyen biodegradabilidad y baja ecotoxicidad. Sin embargo, los estudios han demostrado que aún las formulaciones más biológicamente efectivas de glifosato de uso actual no administran glifosato de manera eficiente a los sitios en la planta donde el glifosato tiene su efecto fitotóxico. Típicamente, solamente una pequeña fracción del herbicida aplicado llega a tales sitios.

La pequeña fracción del glifosato aplicado que alcanza los sitios de acción fitotóxica se relaciona con el hecho de que el glifosato debe atravesar varias barreras. Entre éstas, se cree

que una de las más importantes es la cutícula lipofílica en la superficie foliar sobre la cual se aplica el glifosato. Se ha teorizado entonces que sería deseable colocar el glifosato en un medio anfifílico que pudiera proveer una mayor compatibilidad entre la cutícula lipofílica y el glifosato hidrofílico, y facilitara así la penetración del glifosato dentro y a través de la cutícula. Se ha aplicado un razonamiento semejante a otras sustancias químicas exógenas, particularmente a aquellas típicamente formuladas como sales solubles en agua.

El concepto de que un medio anfifílico es una ayuda para la penetración cuticular y entonces mejora la efectividad biológica, por ejemplo del glifosato, ha sido demostrado con validez por muchos estudios en los cuales se ha mejorado la asimilación foliar o la efectividad por medio de agentes tensioactivos. Un estudio extenso por Wyrill y Burnside, Weed Science 25, 275-287, llegó a la conclusión de que "un agente tensioactivo efectivo es un componente crítico de cualquier mezcla de rocío de glifosato", pero destacó una gran variación entre los tipos de agentes tensioactivos respecto del grado de mejoramiento logrado sobre la efectividad biológica. Los autores mencionaron que "la efectividad de las combinaciones de agentes tensioactivos fue bastante variable y difícil de predecir" y que "debería evitarse el agregado indiscriminado de agentes tensioactivos o de agentes humectantes a mezclas de rocío de glifosato que ya contuvieran un agente tensioactivo". El estudio de Wyrill y Burnside involucró en general la aplicación de agentes tensioactivos en muy altas tasas respecto de las tasas aplicadas de glifosato. Bajo estas

condiciones, y sobre las especies particulares de plantas que estudiaron, los autores hallaron que, en general, los agentes tensioactivos catiónicos brindaban un mayor mejoramiento de la efectividad como herbicida del glifosato que los agentes tensioactivos no iónicos. Es bien aceptado por aquellos entrenados en la técnica que la efectividad relativa de los agentes tensioactivos para mejorar la actividad biológica de una sustancia química exógena, particularmente glifosato, a altos niveles de agente tensioactivo no permite una predicción confiable de la efectividad relativa a niveles mucho más bajos de agente tensioactivo, como es el caso de la presente invención.

Se reportan datos en la Publicación Internacional N1 WO 98/06259 para un amplio rango de agentes tensioactivos catiónicos, no iónicos y anfotéricos aplicados ya sea mezclados con, o siguiendo en secuencia a, una composición de glifosato.

El término "alquilo", como se lo emplea en la presente documentación en relación con las porciones hidrofóbicas de los agentes tensioactivos, tiene el significado amplio que se le da comúnmente en el campo de los agentes tensioactivos, de grupos de hidrocarbilos alifáticos que abarcan grupos no saturados, por ejemplo, grupos alquenilo y alquinilo, así como grupos alquilo saturados, a menos que el contexto indique algo diferente.

Los agentes tensioactivos que tienen una porción hidrofílica que comprende uno o más grupos amino protonables o grupos catiónicos amonio junto con un total de 1 a alrededor de 100 unidades de oxietileno en una o más cadenas de oxietileno constituyen una selección favorecida de agentes tensioactivos

útiles para formular sustancias químicas exógenas de glifosato o de otras sustancias químicas exógenas aniónicas. Por ejemplo, se han formulado productos herbicidas comerciales de glifosato vendidos bajo la marca Roundup⁷ con composiciones de agentes tensioactivos basadas en C₈₋₂₂ alquilaminas de polioxietileno. Por ejemplo, la composición de agente tensioactivo MON 0818 de Monsanto Company, que se ha usado extensivamente en la formulación del herbicida Roundup⁷, contiene una seboamina de polioxietileno que tiene un promedio de alrededor de 15 unidades de polioxietileno por molécula.

Numerosas patentes describen composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de amina de oxietileno o de polioxietileno.

La Patente de los EEUU N1 5668085 de Forbes et al describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de C₈₋₂₂ alquilamina de polioxietileno que tiene un promedio de hasta alrededor de 12 unidades de oxietileno por molécula. La Solicitud Australiana de Patente N1 57565/90 describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de C₈₋₂₂ alquildiaminopropano. La Patente de los EEUU N1 5317003 de Kassembaum y Berk describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de C₆₋₁₄ alquilmetilamonio que tiene de alrededor de 5 a alrededor de 50 unidades de oxietileno por molécula. La Patente de los EEUU N1 5652197 de Claude et al describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de tri B (C₁₋₃ alquil) amonio de polioxipropilen oxietileno cuaternario que tiene de 2 a 20 unidades de oxipropileno por molécula. La Patente de los EEUU N1 5118444 de Nguyen describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de óxido de C₆₋₂₀ alquilamina de

So 15

polioxietileno que tiene de alrededor de 5 a alrededor de 25 unidades de oxietileno por molécula. La Patente de los EEUU N1 5750468 de Wright describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de alquileteramina terciaria de polioxietileno, de alquiletaramonio cuaternario de polioxietileno o de óxido de alquileteramina de polioxietileno. La Solicitud Francesa de Patente N1 2648316 describe composiciones que comprenden glifosato y un agente tensioactivo de polioxietilén B N B alquil B1,3- diaminopropano.

Se han descripto con menos frecuencia los agentes tensioactivos de C₁₆₋₂₂ alquiléter y generalmente con relaciones de agente tensioactivo a glifosato fuera del alcance de la presente invención. Por ejemplo, la Patente Europea N1 0 206 537 describe composiciones sólidas que comprenden glifosato y el agente tensioactivo PlurfacTM A-39 en BASF, que es un agente tensioactivo de C₁₆₋₁₈ alquiléter de polioxietileno que tiene un promedio de alrededor de 55 unidades de oxietileno por molécula. La menor relación de peso entre PlurfacTM A-39 y equivalente ácido de glifosato descripta en la cita puede calcularse como de alrededor de 1,16 a 1 (composición 12 de la Tabla IV de la patente citada).

Wyrill y Burnside, op cit, describen composiciones para el tratamiento de plantas que comprenden glifosato y una mezcla 1 a 1 de un agente tensioactivo de alquiléter de polioxietileno identificado como PlurfacTM A-46 con los agentes tensioactivos de polioxietileno EthomeenTM T/15 de Akzo y MON 0818 de Monsanto, con relaciones de agente tensioactivo a glifosato más allá del alcance de la presente invención. Probablemente debido a que la concentración de agente tensioactivo en las composiciones fue tan alta (1% peso en volumen), no hubo beneficio significativo

evidente para las mezclas de los agentes tensioactivos de alquilaminas por separado.

A menores relaciones de agente tensioactivo a glifosato, se ha reportado una gran mejoría en la efectividad como herbicida del glifosato para mezclas de una alquilamina de polioxietileno o de un agente tensioactivo de alquilamonio, y un agente tensioactivo de alquiléter de polioxietileno, donde el alquiléter deriva de un alcohol secundario, como en la Publicación Internacional N1 WO 95/16531, de un alcohol de Guerbet, como en la Patente de los EEUU N1 5663117 de Warner, o de un diol acetilénico, como en la Patente de los EEUU N1 5639711 de Kassembaum et al. La Solicitud Europea de Patente N1 0 582 561 describe una composición sólida granulada de glifosato que contiene un agente tensioactivo de alquilamonio cuaternario de polioxietileno (EthoquadTM 18/25 de Akzo) y un agente tensioactivo de C₁₃ alquiléter de polioxietileno (TrycolTM 5943 de Henkel) pero no reporta la efectividad como herbicida de esta composición.

Townson, en su tesis de PhD, "Influencia de las variables de formulación y de aplicación en relación con el desempeño del glifosato y del imazapyr para el control de *Imperata cylindrica* (L) Rauschel", Universidad de Bristol, Reino Unido, 312 páginas, 1990, comparó C₁₆₋₁₈ alquiléteres de polioxietileno que tenían, respectivamente, 3, 12 y 19 unidades de oxietileno para el mejoramiento de la retención foliar, de la asimilación, de la traslocación y de la efectividad biológica del glifosato y del imazapyr. Se hizo también una comparación con alquiléteres de polioxietileno que tenían menores longitudes de cadenas de alquilo (C₉₋₁₁, C₁₂₋₁₅ y C₁₃₋₁₅). El estudio incluyó, además, agentes tensioactivos de alquilamina de polioxietileno pero no se

evaluaron mezclas de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina.

Es un objetivo de la presente invención proveer un nuevo método para mejorar la efectividad biológica de una sustancia química exógena, en particular de una sustancia química exógena aniónica, aplicada sobre el follaje de una planta.

Es otro objeto de la presente invención proveer una alternativa útil a los métodos existentes para el mejoramiento de la actividad biológica de sustancias químicas exógenas aniónicas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una representación gráfica del logaritmo natural de la amplitud de la resonancia NMR de protón del glifosato, " $\ln(\text{amplitud})$ ", contra el cuadrado del gradiente de campo, " gradiente^2 ", para la composición 24-04 de la presente invención, como se explica en el Ejemplo 24. Los datos representados forman una curva que puede resolverse en dos componentes rectos, uno que representa una reserva libre de glifosato y uno que representa una reserva atrapada de glifosato.

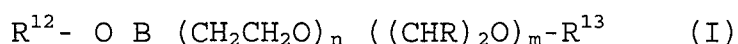
La Figura 2 es una representación gráfica del glifosato en la reserva atrapada contra la relación de peso entre la lecitina y el MON 0818, como se explica en el Ejemplo 24.

RESUMEN DE LA INVENCION

En una realización de la presente invención, se provee un método para provocar la actividad biológica de una sustancia química exógena aplicada al follaje de una planta que comprende

(I) preparar una composición para el tratamiento de plantas que comprende

- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella
- (b) una sustancia química exógena aniónica en una cantidad efectiva para su aplicación biológica,
- (c) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula (I)



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene alrededor de 16 a alrededor de 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a alrededor de 100, m es un número promedio de 0 a alrededor de 5, un R en cada grupo $B((CHR)_2O)$ B es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y

- (d) un componente de agente tensioactivo de anima que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende
 - (1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a alrededor de 7 uniones éter y con un total de alrededor de 8 a alrededor de 24 átomos de carbono, y
 - (2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a alrededor de 50 unidades de oxietileno por molécula de agente

tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno, siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 a 10 a alrededor de 10 a 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,5 partes por peso por parte por peso de la sustancia química exógena, expresada como equivalente ácido, y

- (III) aplicar una cantidad efectiva para el uso biológico de la composición para el tratamiento de plantas al follaje de la planta,

donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina actúan sinérgicamente para provocar una mayor efectividad biológica de la sustancia química exógena que la que provocaría cada componente por sí solo, a la misma concentración total de agente tensioactivo en la composición para el tratamiento de plantas.

En otra realización de la presente invención, se provee un método para provocar la actividad biológica de una sustancia química exógena aplicada al follaje de una planta, que comprende

- (I) preparar una composición para el tratamiento de plantas como se describió inmediatamente anteriormente, y
- (II) aplicar una cantidad efectiva para el uso biológico de la composición para el tratamiento de plantas al follaje de la planta dentro de alrededor de 6 horas antes de la lluvia o de la activación de la irrigación sobre la planta.

En esta realización, se ha descubierto que la resistencia a la lluvia de la composición es, en muchas instancias, sorprendentemente buena.

En otra realización de la presente invención, se provee un método para provocar la actividad biológica de un herbicida aniónico aplicado al follaje de una planta que comprende

(I) preparar una composición para el tratamiento de plantas que comprende

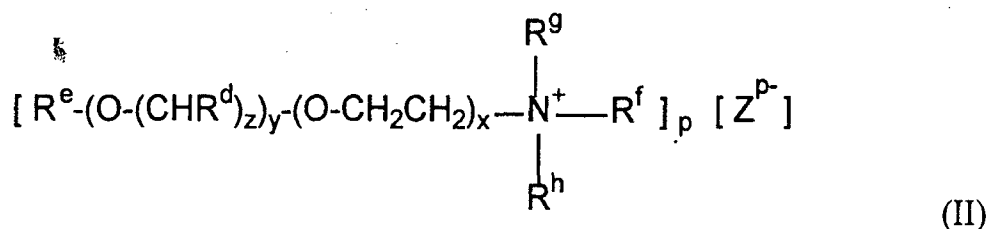
- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella
- (b) un primer herbicida que es aniónico y está presente en una cantidad efectiva para su uso como herbicida,
- (c) un segundo herbicida que está presente en una cantidad efectiva para provocar un síntoma visible de fitotoxicidad en la planta dentro de alrededor de 4 días después de su aplicación sobre el follaje,
- (d) un componente de agente tensioactivo de alquiléter como se describió inmediatamente anteriormente, y
- (e) un componente de agente tensioactivo de amina como se describió inmediatamente anteriormente

siendo la relación de peso entre el componente de agente tensioactivo de alquiléter y el componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 a 10 a alrededor de 10 a 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,5 partes por peso por parte por peso de la sustancia química exógena, expresada como equivalente ácido, y

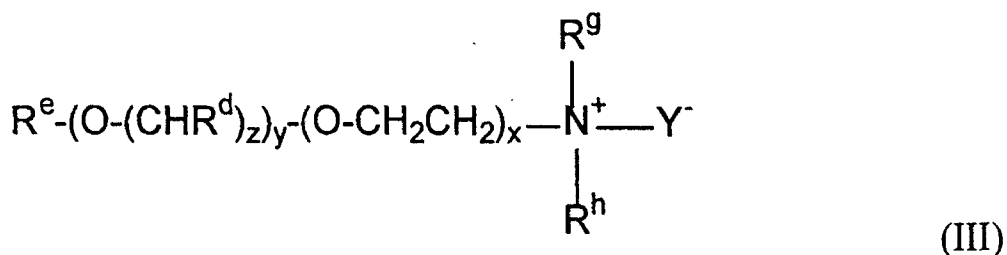
(VI) aplicar una cantidad efectiva para el uso biológico de la composición para el tratamiento de plantas al follaje de la planta.

En esta realización, se ha observado un nivel sorprendentemente bajo de antagonismo, o aún una ausencia total de antagonismo, de la efectividad como herbicida del primer herbicida por la presencia del segundo herbicida. La composición para el tratamiento de plantas usada en esta realización es, en sí misma, una realización de la presente invención.

Los agentes tensioactivos de amina útiles en la presente invención preferiblemente tienen una estructura química que, cuando están presentes en un medio acuoso que tiene un pH de alrededor de 4, pueden representarse individualmente con la fórmula (II)

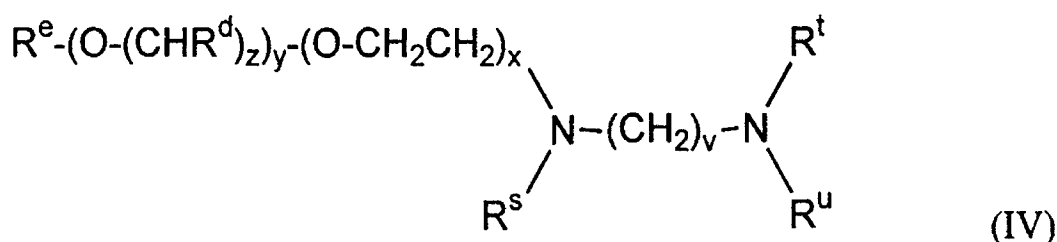


donde R^e es hidrógeno o un grupo C_{8-20} hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, cada z es independientemente 2 ó 3, cada R^d es hidrógeno o metilo, donde si z es 2, al menos un R^d en los dos grupos B ($CH R^d$) B es metilo, y es de 0 a 7, de manera tal que la cantidad total de átomos de carbono en el grupo R^e B ($O(CH R^d)_z$)_y B es de 8 a 24, x es de 0 a 5, R^f es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o bencilo, R^g es C_{1-4} alquilo o B ($CH_2 CH_2 - O$)_x R^c , y R^h es C_{1-4} alquilo o B ($CH_2 CH_2 - O$)_x R^c , donde R^c es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y $x =$ y $x =$ son números promedio de modo tal que $x + x = + x =$ (la cantidad total de unidades de oxietileno en una molécula del agente tensioactivo de amina) es de 1 a alrededor de 50, Z^{p-} es un anión adecuado y p es 1 ó 2, o con la fórmula (III)



donde R^d , R^e , R^g , R^h , x , y y z son como se los definió con anterioridad e Y^- es un grupo aniónico seleccionado entre B O^- , $\text{-(CHR}^b\text{)}_w \text{B COO}^-$ y $\text{B (CHR}^b\text{)}_w \text{B SO}_3^-$, donde w es de 1 a 3 y cada R^b es independientemente hidrógeno, hidroxilo, C_{1-4} alquilo o hidroxilo $\text{B (C}_{1-4}\text{ alquilo)}$.

Otros agentes tensioactivos de amina útiles incluyen aquellos que pueden representarse con la fórmula (IV)



donde R^d , R^e , x , y y z son como se los definió con anterioridad, v es un número de 2 a 6, y R^s , R^t y R^u son independientemente C_{1-4} alquilo o $\text{B (CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_k\text{R}^c$, donde R^c es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y cada k es un número promedio de modo tal que la cantidad total de unidades de oxietileno en una molécula del agente tensioactivo de amina es de 1 a alrededor de 50.

Se ha hallado que los agentes tensioactivos de alquiléter y los agentes tensioactivos de amina, cuando se los provee juntos como una mezcla de agentes tensioactivos en el rango indicado, tienen al menos uno de los siguientes efectos inesperados:

- (I) Los agentes tensioactivos interactúan en una forma sinérgica para mejorar la efectividad biológica de la sustancia química exógena aniónica cuando se aplica

la composición para el tratamiento de plantas sobre al follaje de una planta,

(II) Los agentes tensioactivos juntos proveen una resistencia a la lluvia sorprendentemente mejorada cuando se aplica la composición para el tratamiento de plantas al follaje de una planta y llueve o se irriga la planta poco tiempo después (por ejemplo, dentro de alrededor de 6 horas) después de la aplicación,

(III) Los agentes tensioactivos juntos inesperadamente reducen el antagonismo de la actividad biológica de la sustancia química exógena aniónica por parte de una segunda sustancia química exógena también presente en la composición, en particular cuando las sustancias químicas exógenas son herbicidas.

Una interacción "sinérgica" entre uno o más agentes tensioactivos de alquiléter, y uno o más agentes tensioactivos de amina debe interpretarse como una que satisface la siguiente prueba, sin importar cualquier otra definición de sinérgico usada en la técnica. Esta prueba se lleva a cabo usando una cantidad total de agente tensioactivo de alquiléter y/o de amina que es una "cantidad coadyuvante subóptima" como se la define en la presente documentación. Si tal cantidad total de una mezcla de agente tensioactivo de alquiléter o de amina provoca una efectividad biológica de una sustancia química exógena que es mayor que la efectividad biológica provocada ya sea por la misma cantidad total de los agentes tensioactivos de alquiléter en ausencia del agente tensioactivo de amina, o por la misma cantidad total de los agentes tensioactivos de amina en ausencia del agente tensioactivo de alquiléter, se considera que los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina de la mezcla actúan de manera sinérgica.

Una cantidad coadyuvante de un agente tensioactivo o de una mezcla de agentes tensioactivos es una cantidad suficiente, cuando se la aplica al follaje de una planta junto con una sustancia química exógena aniónica, para provocar un grado de efectividad biológica que es observablemente mayor que el provisto por la sustancia química exógena aniónica aplicada en ausencia de cualquier agente tensioactivo. Una "cantidad coadyuvante subóptima" de un agente tensioactivo o de una mezcla de agentes tensioactivos es una cantidad coadyuvante que provoca un grado de efectividad biológica que es observablemente menor que el provocado por el mismo agente tensioactivo o por la misma mezcla de agentes tensioactivos en el doble de la cantidad. Las cantidades de agentes tensioactivos se expresan convenientemente como concentraciones de peso en volumen en composiciones acuosas para el tratamiento de plantas y como concentraciones de peso en peso en composiciones líquidas concentradas o sólidas.

La presente invención no pretende estar construida como limitada a situaciones en las cuales se usa la mezcla de agentes tensioactivos en una cantidad coadyuvante subóptima. Solamente la prueba para sinergismo entre los componentes de alquiléter y de amina de la mezcla de agentes tensioactivos requiere de la aplicación de una cantidad coadyuvante subóptima.

Debe comprenderse, además, que la interacción sinérgica entre los agentes tensioactivos de alquiléter y de amina característicos de las composiciones de la invención no se exhibe necesariamente en todas las especies de plantas o bajo todas las condiciones de aplicación, estando sujeta a la variabilidad normal de los fenómenos biológicos complejos. Sin embargo, la efectividad biológica generalmente superior que resulta de esta

interacción sinérgica se da con una frecuencia y con una consistencia suficiente como para representar un avance mayor en la técnica.

Por "resistencia a la lluvia" se interpreta en la presente documentación el grado en que se mantiene la efectividad de una sustancia química exógena cuando cae la lluvia o cuando se activa la irrigación poco tiempo después de la aplicación foliar de una composición para el tratamiento de plantas que contiene la sustancia química exógena. La resistencia a la lluvia puede medirse comparando la efectividad biológica con y sin lluvia o irrigación. Una prueba adecuada para resistencia a la lluvia involucra la irrigación de plantas tratadas por medio de un sistema de rocío o de goteo en una cantidad de alrededor de 2,5 a alrededor de 25 mm, a una tasa de alrededor de 10 a alrededor de 100 mm/hora, comenzando alrededor de 5 minutos a alrededor de 6 horas después de la aplicación de la composición para el tratamiento de plantas, y el registro de la efectividad biológica en comparación con plantas tratadas no sometidas a tal irrigación.

Por "antagonismo" se interpreta en la presente documentación una reducción en la efectividad biológica de una primera sustancia química exógena, cuando se la aplica en una composición para el tratamiento de plantas, que resulta de la inclusión en la misma composición para el tratamiento de plantas de una sustancia química exógena.

Una composición para el tratamiento de plantas útil en el método de la invención puede proveerse al usuario final por medio de una fabricación comercial como un producto Alisto para usar@. Como alternativa, la composición para el tratamiento de plantas

puede ser preparada por el usuario final disolviendo, dispersando o diluyendo en agua una primera composición concentrada que contiene la sustancia química exógena aniónica, una segunda composición concentrada que contiene el componente de alquiléter de la mezcla de agentes tensioactivos y una tercera composición concentrada que contiene el componente amina de la mezcla de agentes tensioactivos. Como otra alternativa, la composición para el tratamiento de plantas puede ser preparada por el usuario final disolviendo, dispersando o diluyendo en agua una primera composición concentrada que contiene la sustancia química exógena aniónica y una segunda composición concentrada que contiene la mezcla de agentes tensioactivos. Como aún otra alternativa, la composición para el tratamiento de plantas puede ser preparada por el usuario disolviendo, dispersando o diluyendo en agua una única composición concentrada que contiene una sustancia química exógena aniónica y la mezcla de agentes tensioactivos. Resultarán evidentes para aquellos entrenados en la técnica otras maneras de preparar la composición para el tratamiento de plantas.

También resulta útil para la práctica de la presente invención una composición concentrada para su aplicación en un vehículo acuoso sobre el follaje de manera de provocar un efecto biológico, que comprende de alrededor de 10% a alrededor de 90% en peso de una sustancia química exógena expresada como equivalente ácido (e.a.) junto con un agente tensioactivo de alquiléter y con un agente tensioactivo de amina de manera tal que, cuando se disuelve, se dispersa o se diluye la composición concentrada en un volumen adecuado de agua, se forma una composición para el tratamiento de plantas útil para el método de la invención como se lo definió con anterioridad. Tal composición concentrada puede ser sólida o líquida. Una composición sólida concentrada contiene hasta alrededor de 90% de e.a. en peso de la

sustancia química exógena. Una composición líquida concentrada contiene hasta alrededor de 50% de e.a. en peso de la sustancia química exógena, expresada como equivalente ácido (e.a.).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La sustancia química exógena aniónica

Los ejemplos de sustancias químicas exógenas aniónicas que pueden usarse en las composiciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, pesticidas químicos (tales como herbicidas, algicidas, fungicidas, bactericidas, viricidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas y moluscicidas), reguladores del crecimiento vegetal, fertilizantes y nutrientes, gametocidas, defoliantes, desecantes, mezclas de los mismos y semejantes. Aunque la descripción de la presente documentación se relaciona con "una sustancia química exógena aniónica", debe comprenderse que, si se desea, puede incluirse más de una sustancia química exógena en una composición de la invención.

Un grupo preferido de sustancias químicas exógenas aniónicas consiste en aquellas que se aplican normalmente post B emergencia sobre el follaje de las plantas, es decir, sustancias químicas exógenas aniónicas de aplicación foliar. Un grupo especialmente preferido de sustancias químicas exógenas aniónicas de aplicación foliar consiste en aquellas que son sistémicas en plantas, es decir, que se traslocan en alguna extensión a partir de su punto de entrada en el follaje a otras partes de la planta donde pueden desarrollar de forma útil el efecto biológico deseado.

Entre estas sustancias son especialmente preferidos los herbicidas, los reguladores del crecimiento vegetal y los nematocidas, particularmente aquellos que tienen un peso molecular, excluyendo los contraiones, de menos de 300, aproximadamente.

Entre estos compuestos, una categoría aún más preferible consiste en nematocidas tales como aquellos descritos en la Patente de los EEUU N1 5389680, cuya descripción se incorpora en la presente documentación como referencia. Los nematocidas preferidos de este grupo son el ácido 3, 4, 4- trifloro B3- butenoico o la N B (3, 4, 4- trifloro B1- oxo B3- butenil) glicina.

En una realización, la sustancia química exógena es un herbicida. Los herbicidas adecuados incluyen, sin restricción, acifluorfen, asulam, benazolin, bentazon, bialafos, bromacil, bromoxinil, carfentrazone, cloramben, clopiralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, diclofop, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, flumiclorac, fluoroglicofen, fomesafen, fosamine, glufosinato, glifosato, haloxifop, imazameth, imazetabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazetapyr, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido, metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, picloram, quinclorac, quizalofop, ácido sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA y triclopyr. Los herbicidas especialmente preferidos son aquellos cuya estructura molecular comprende al menos uno de cada uno de los siguientes grupos funcionales: amina, carboxilato y fosfonato o fosfinato. Esta

categoría incluye los herbicidas N B fosfonometilglicina (glifosato) y DLBhomoalaninB4-il (metil) fosfinato (glufosinato). Otro grupo preferido de herbicidas incluye aquellos de la clase del imidazol, incluyendo imazameth, imazetabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin e imazetapyr.

La invención es ilustrada en la presente documentación con particular referencia al glifosato. Aunque el glifosato tiene tres sitios ácidos, pudiendo entonces formar sales tribásicas, las composiciones acuosas preferidas tienen un valor de pH no mayor de alrededor de 8, valor de pH en la cual la fracción de glifosato existente como sal tribásica es negligiblemente pequeña. Entonces, se consideran solamente los dos sitios ácidos que están significativamente deprotonados a pH 8. Uno de ellos está en la porción de fosfonato y el otro está en la porción de carboxilato de la molécula de glifosato. A un pH de alrededor de 4 a 5, predominan los aniones monovalentes de glifosato.

En las composiciones para el tratamiento de plantas de la invención, la cantidad de sustancia química exógena presente, en todas las formas de la misma, es suficiente cuando se la aplica sobre el follaje de la planta para generar la actividad biológica deseada. Tales composiciones se denominan algunas veces "composiciones de rocío", "composiciones para rociar" o "composiciones listas para usar" y contienen típicamente de alrededor de 0,02% en peso a alrededor de 2% en peso de la sustancia química exógena expresada como equivalente ácido (e.a.). Para algunos propósitos, tales composiciones pueden contener hasta alrededor de 5% e.a. en peso o aún 10% e.a. en peso.

En las composiciones concentradas de la invención, la cantidad de sustancia química exógena presente, en todas las formas de la misma, es suficiente, después de la dilución, la disolución o la dispersión en un volumen adecuado de agua, para formar una composición para el tratamiento de plantas. Después de la aplicación de la composición para el tratamiento de plantas sobre el follaje de una planta, dicha cantidad resulta también suficiente como para generar la actividad biológica deseada.

Como una porción significativa del costo de una composición concentrada empaquetada es el costo del empaquetado relacionado con el volumen, el transporte y el almacenamiento, resulta deseable aumentar hasta la máxima extensión practicable la concentración o la "carga" de la sustancia química exógena en la composición. Generalmente, el factor que limita la carga de una composición líquida es la estabilidad física de la composición dentro de una rango de condiciones de almacenamiento. El límite superior de la carga depende de la naturaleza y de la concentración de otros ingredientes en la composición y puede ser fácilmente determinado mediante experimentación de rutina usando procedimientos conocidos en la técnica.

Aunque la sustancia química exógena aniónica puede estar presente en su forma ácida, se prefiere que esté presente predominantemente bajo la forma de una sal o de una mezcla de sales. Preferiblemente, cada una de dichas sales es soluble en agua y tiene un contraión catiónico de peso molecular menor que alrededor de 100. Se prefiere especialmente que en las sales solubles en agua el contraión sea monovalente y que se seleccione entre cationes de metales alcalinos, cationes de amonio y

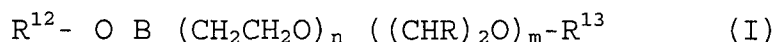
cationes orgánicos de amonio y de sulfonio con un total de 1 a 6 átomos de carbono.

En particular, cuando la sustancia química exógena es glifosato, los contraiones catiónicos ilustrativos adecuados para su uso en las composiciones de la invención son cationes de sodio, potasio, amonio, dimetilamonio, isopropilamonio, monoetanolamonio y trimetilsulfonio.

A través de esta memoria descriptiva, todas las referencias a una sustancia química exógena en general pueden tomarse como aplicables a glifosato en particular, excepto cuando el contexto demande algo diferente.

El agente tensioactivo de alquiléter

Como se indicó anteriormente, el componente de agente tensioactivo de alquiléter de las composiciones útiles en el método de la invención comprende uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula (I)



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene alrededor de 16 a alrededor de 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a alrededor de 100, m es un número promedio de 0 a alrededor de 5, un R en cada grupo $B-((CHR)_2O)-B$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo.

Preferiblemente, R^{12} es lineal, más preferiblemente, es un grupo C_{16} o C_{18} alquilo, alquenilo o alcadienilo lineal, por ejemplo, un grupo cetilo, estearilo, oleilo o linoleilo. Ventajosamente, el componente de agente tensioactivo de

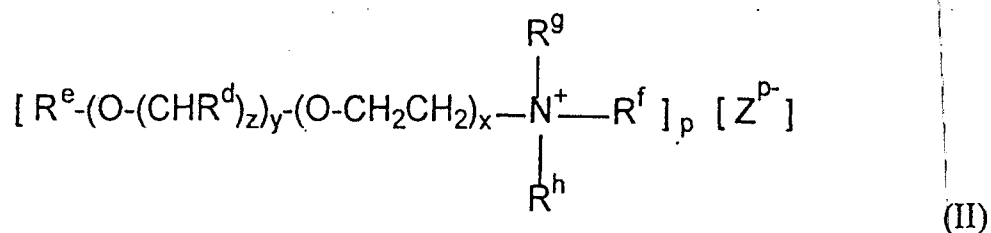
alquiléter es una mezcla de agentes tensioactivos que tienen varios grupos R^{12} . Por ejemplo, puede ser un producto descrito en la literatura cosmética como "ceteareth", donde los grupos R^{12} son predominantemente grupos cetilo y estearilo. Como alternativa, el componente de agente tensioactivo de alquiléter puede derivar de un aceite o de una grasa natural. Por ejemplo, si la fuente es sebo de carne, los grupos R^{12} son predominantemente cetilo, estearilo y oleilo. Si la fuente es aceite de maíz o aceite de soya, los grupos R^{12} son predominantemente linoleilo y oleilo. Si la fuente es aceite de palma, los grupos R^{12} son predominantemente cetilo y oleilo. Si la fuente es aceite de semilla de algodón, los grupos R^{12} son predominantemente cetilo, oleilo y linoleilo.

Preferiblemente n (la cantidad promedio de unidades de oxietileno) es de alrededor de 7 a alrededor de 50, más preferiblemente de alrededor de 10 a alrededor de 40. Preferiblemente m es 0 y R^{13} es hidrógeno.

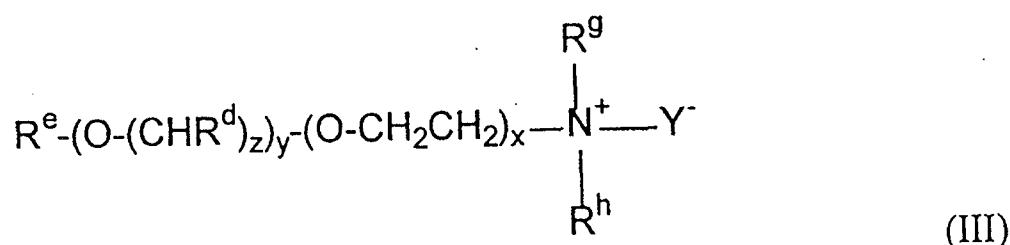
Entre los agentes tensioactivos de alquiléter particularmente preferidos está cetet-10, disponible, por ejemplo, como BrijTM 56 de ICI, cetet-20, disponible, por ejemplo, como BrijTM 58 de ICI, stearet-20, disponible, por ejemplo, como BrijTM 78 de ICI, EmthoxTM 5888-A de Henkel y STA-20 de Heterene, stearet-30, disponible, por ejemplo, como STA-30 de Heterene, cetearet-20, disponible, por ejemplo, como HetoxolTM CS-20 de Heterene, cetearet-27, disponible, por ejemplo, como PlurafacTM A-38 de BASF y olet-20, disponible comercialmente, por ejemplo, como BrijTM 88 de ICI y TrycolTM 5971 de Henkel.

El agente tensioactivo de amina

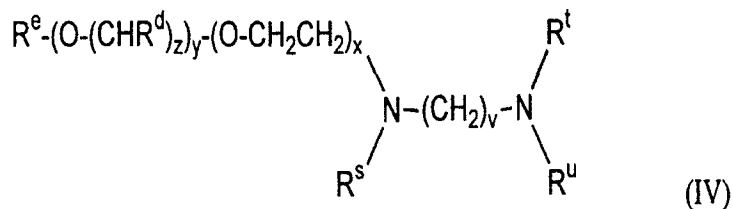
Como se indicó anteriormente, el componente de agente tensioactivo de amina de las composiciones útiles en el método de la invención comprende preferiblemente uno o más agentes tensioactivos, cada uno a un pH de alrededor de 4 con la fórmula (II),



o con la fórmula (III)



donde R^e es hidrógeno o un grupo C_{8-20} hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, cada z es independientemente 2 ó 3, cada R^d es hidrógeno o metilo, donde si z es 2, al menos un R^d en los dos grupos B ($CH R^d$) B es metilo, y es de 0 a 7, de manera tal que la cantidad total de átomos de carbono en el grupo R^e B ($O(CH R^d)_z$)_y B es de 8 a 24, x es de 0 a 5, R^f es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o bencilo, R^g es C_{1-4} alquilo o B ($CH_2 CH_2 - O$)_x R^c , y R^h es C_{1-4} alquilo o B ($CH_2 CH_2 - O$)_x R^c , donde R^c es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y $x = y$ $x =$ son números promedio de modo tal que $x + x = + x =$ (la cantidad total de unidades de oxietileno en una molécula del agente tensioactivo de amina) es de 1 a alrededor de 50, Z^{p-} es un anión adecuado, p es 1 ó 2, e Y^- es un grupo aniónico seleccionado entre $B O^-$, $- (CH R^b)_w BCOO^-$ y $B (CH R^b)_w BSO_3^-$, donde w es de 1 a 3 y cada R^b es independientemente hidrógeno, hidroxilo, C_{1-4} alquilo o hidroxib(C_{1-4} alquilo). Otros agentes tensioactivos de amina útiles incluyen aquellos que pueden representarse con la fórmula (IV)



donde R^d , R^e , x , y y z son como se los definió con anterioridad, v es un número de 2 a 6, y R^s , R^t y R^u son independientemente C_{1-4} alquilo o B $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_kR^c$, donde R^c es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y cada k es un número promedio de modo tal que la cantidad total de unidades de oxietileno en una molécula del agente tensioactivo de amina es de 1 a alrededor de 50.

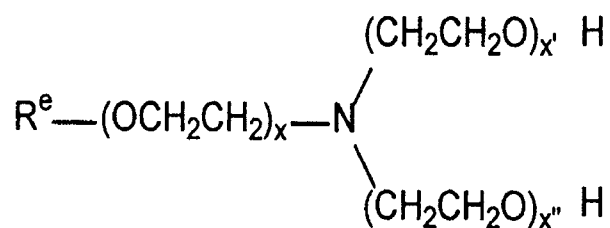
Cuando se indica en la presente documentación un "número promedio" máximo o mínimo en referencia a una característica estructural tal como unidades de oxietileno, aquellos entrenados en la técnica comprenderán que el número entero de tales unidades en moléculas individuales en una preparación de agente tensioactivo variará típicamente a lo largo de un rango que puede incluir números enteros mayores que el máximo o menores que el mínimo "número promedio". La presencia en una composición de moléculas individuales de agente tensioactivo que tengan un número entero de tales unidades fuera del rango indicado en "número promedio" no retira la composición del alcance de la presente invención, siempre y cuando el "número promedio" esté dentro del rango estipulado y se satisfagan otros requerimientos.

Los tipos ilustrativos de agentes tensioactivos que pueden ser útiles como parte o como todo el componente de agente tensioactivo de amina de las composiciones útiles en el método de la invención incluyen los siguientes:

- (A) Agentes tensioactivos de las fórmulas (II) o (III) donde R^e es una cadena de hidrocarbilo alifático, saturada o no saturada, lineal o ramificada, e y es 0. En este grupo, R^e solo

forma la porción hidrofóbica del agente tensioactivo y está directamente unido al grupo amina o amonio, como en las alquilaminas, o por medio de una unión éter formada por el átomo de oxígeno de una cadena de polioxietileno, como en algunas alquileteraminas. Los subtipos ilustrativos que tienen distintas porciones hidrofóbicas incluyen:

(A-1) Agentes tensioactivos de fórmula (II) donde R^g es $B(CH_2CH_2-O)_xH$ y R^h es $B(CH_2CH_2-O)_{x''}H$, donde $x = +$ $x'' =$ es un número promedio de 2 a alrededor de 30 y R^f es hidrógeno o metilo. Este subtipo incluye agentes tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en la presente documentación "alquilaminas de polioxietileno" (donde x es 0 y R^f es hidrógeno), algunas "alquileteraminas de polioxietileno" (donde x es de 1 a 5 y R^f es hidrógeno) y "sales de polioxietilen N Bmetil alquilamonio", ilustrativamente sales de cloruro (donde x es 0, R^f es metilo, Z^{p-} es un anión de cloruro y p es 1). Los ejemplos adecuados son cocoamina de polioxietileno (2), seboamina de polioxietileno (5), cocoamina de polioxietileno (10) y seboamina de polioxietileno (15), disponibles, por ejemplo, de Akzo como EthomeenTM C/12, EthomeenTM T/15, EthomeenTM C/20 y EthomeenTM T/25, respectivamente, un agente tensioactivo que se ajusta, cuando su grupo amina no está protonado, a la fórmula



donde R^e es C_{12-15} alquilo, x es 3 y $x = +$ $x'' =$ es un número promedio de alrededor de 5, como se describe en la Patente de los EEUU N1 5750468, y cloruro de polioxietilen (2) N B metil cocoamonio, cloruro de polioxietilen (2) N B metil

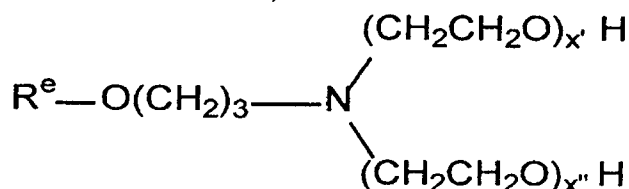
estearilamonio, cloruro de polioxietilen (10) N B metil seboamonio, cloruro de polioxietilen (15) NBmetil cocoamonio, disponible, por ejemplo, de Akzo como EthoquadTM C/12, EthoquadTM 18/12, EthoquadTM T/20 y EthoquadTM C/25, respectivamente. En los casos en que R^f es hidrógeno, es decir, en agentes tensioactivos de aminas terciarias en oposición a los agentes tensioactivos de aminas cuaternarias, el anión Z^{p-} no está típicamente suplido con el agente tensioactivo. Sin embargo, en una formulación que contiene glifosato a un pH de alrededor de 4 a 5, se reconocerá que el anión Z^{p-} puede ser un anión de la sustancia química exógena aniónica, por ejemplo, glifosato.

(A-2) Agentes tensioactivos de fórmula (II) donde x es de 1 a 5 y R^f , R^g y R^h son independientemente C_{1-4} alquilo. Este subtipo incluye algunas "sales de polioxietilen NBmetil alquileteramonio", ilustrativamente sales de cloruro (donde R^f , R^g y R^h son cada uno metilo, Z^{p-} es un anión de cloruro y p es 1).

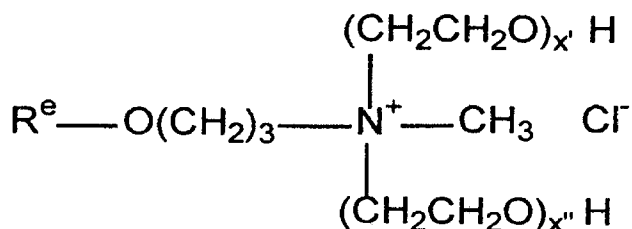
(A-3) Agentes tensioactivos de fórmula (III) donde Y^- es un grupo aniónico óxido. Este subtipo incluye agentes tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en la presente documentación "óxidos de alquilaminas de polioxietileno" (donde x es 0, R^g es B $(CH_2CH_2-O)_xH$ y R^h es B $(CH_2CH_2-O)_{x==}H$, donde $x=$ + $x==$ es un número promedio de 2 a alrededor de 30), y algunos "óxidos de alquileteramina de polioxietileno" (donde x es de 1 a 5, R^g es B $(CH_2CH_2-O)_xH$ y R^h es B $(CH_2CH_2-O)_{x==}H$, donde $x=$ + $x==$ es un número promedio de 2 a alrededor de 30). Los ejemplos adecuados son el óxido de cocoamina de polioxietileno (2), comercializado por Akzo como AromoxTM C/12 y los óxidos de

seboamina de polioxietileno (10 a 20), como se describen en la Patente de los EEUU N1 5118444.

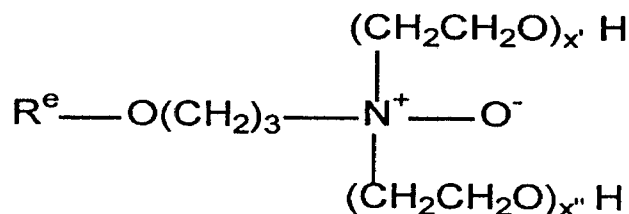
(B) Agentes tensioactivos de las fórmulas (II) o (III) donde R^e es una cadena de hidrocarbilo alifático, saturada o no saturada, lineal o ramificada, y es 1, z es 3, cada R^d es hidrógeno, y n es 0. En este grupo, $R^eBO(CH_2)_3-$ forma la porción hidrofóbica del agente tensioactivo, la cual está unida directamente al grupo amina o amonio. Estos agentes tensioactivos forman una categoría de alquileteraminas como se describe en la Patente de los EEUU N1 5750468. Los subtipos ilustrativos tienen las distintas porciones hidrofílicas ejemplificadas en los (A-1) a (A-3) anteriores. Los ejemplos adecuados son agentes tensioactivos que se ajustan, cuando su grupo amina no está protonado, a la fórmula



agentes tensioactivos que se ajustan a la fórmula

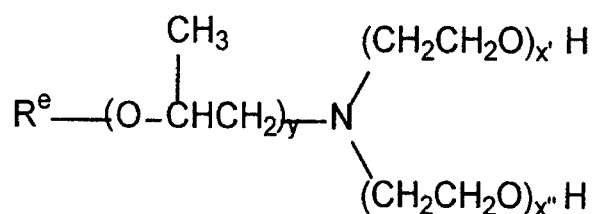


agentes tensioactivos que se ajustan a la fórmula



donde, en cada una de las tres fórmulas precedentes, R^e es C_{12-15} alquilo y $x=+ x'=$ es un número promedio de alrededor de 5, como se describe en la Patente de los EEUU N1 5750468.

(C) Agentes tensioactivos de las fórmulas (II) o (III) donde R^e es una cadena de hidrocarbilo alifático, saturada o no saturada, lineal o ramificada, y es de 1 a 5, cada $B\text{OB}(\text{CHR}^d)_zB$ es un grupo $\text{BOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ y x es 0. En este grupo, R^e junto con el o los grupos $\text{BOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ forman la porción hidrofóbica del agente tensioactivo, la cual está unida directamente a la función amino. Estos agentes tensioactivos forman otra categoría de alquileteraminas, como se describe en la Patente de los EEUU N1 5750468. Los subtipos ilustrativos tienen las distintas porciones hidrofílicas ejemplificadas en los (A-1) a (A-3) anteriores. Un ejemplo adecuado es un agente tensioactivo de la fórmula (II) que se ajusta, cuando su grupo amina no está protonado, a la fórmula



donde R^e es C_{12-15} alquilo, y es 2 y $x + x' =$ es un número promedio de alrededor de 5, como se describe en la Patente de los EEUU N1 5750468.

(D) Agentes tensioactivos de fórmula (II) donde R^e es hidrógeno, y es de 3 a 8, cada $\text{BOB}(\text{CHR}^d)_zB$ es un grupo $\text{BOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ y x es de 1 a 3. En este grupo, la cadena de poliéter de los grupos $\text{BOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ (una cadena de polioxipropileno) forma la porción hidrofóbica del agente tensioactivo, la cual está unida vía una o más unidades de oxietileno a la función amino. En agentes tensioactivos preferidos de este grupo, x es 1 y R^f , R^g y R^h son independientemente C_{1-4} alquilo. Estos agentes tensioactivos son una subclase de las sales de amonio cuaternario de polioxipropileno descritas en la Patente de los EEUU N1 5652197. En un ejemplo adecuado, y es 7, x es 1,

R^f , R^g y R^h son cada uno metilo, Z^{p-} es un anión de cloruro, y p es 1.

(E) Agentes tensioactivos de fórmula (IV) donde R^e es una cadena de C_{8-18} hidrocarbilo alifático, saturada o no saturada, lineal o ramificada, x es 0, y es 0 y R^s , R^t y R^u son independientemente grupos $B(CH_2CH_2-O)_kH$, donde cada k es un número promedio tal que k es de 1 a alrededor de 50. Este tipo incluye agentes tensioactivos conocidos en la técnica o denominados en la presente documentación NBalquil alquilendiaminas de polioxietileno. Un ejemplo ilustrativo es el NBoleilB1,3-diaminopropano de polioxietileno que tiene 3 unidades de oxietileno por molécula, como se describe en la Solicitud Francesa de Patente N1 2648316.

En los agentes tensioactivos de fórmula (II), Z^{p-} puede ser cualquier anión adecuado, pero preferiblemente es cloruro, bromuro, ioduro, sulfato, etosulfato, fosfato, acetato, propionato, succinato, lactato, citrato o tartrato, o, como se indicó con anterioridad, un anión de la sustancia química exógena, por ejemplo, glifosato.

Presentemente, los agentes tensioactivos de amina más preferidos para su uso en las composiciones de la invención son alquilaminas de polioxietileno (2 a 20) y cloruros de alquilamonio.

Cantidades y relaciones de los agentes tensioactivos de alquiléter y de amina

La presente invención se base en parte en el descubrimiento inesperado de que la efectividad biológica de una sustancia química exógena aniónica tal como un herbicida de glifosato en presencia de una mezcla de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina como se los definió en la presente documentación puede

ser significativamente mayor que aquella obtenida en presencia del agente tensioactivo de alquiléter o de amina por separado, a la misma concentración total de agente tensioactivo. La relación del componente de agente tensioactivo de alquiléter a componente de agente tensioactivo de amina que produce esta sorprendente interacción sinérgica no es estrechamente crítica entre alrededor de 1 a 10 y 10 a 1 en peso. Sin embargo, resultará generalmente adecuado proveer una relación de alrededor de 1 a 5 a alrededor de 5 a 1, por ejemplo, de alrededor de 1 a 3 a alrededor de 3 a 1. Una relación óptima para agentes tensioactivos particulares, con una sustancia química exógena aniónica bajo condiciones particulares, puede ser fácilmente determinada por aquél entrenado en la técnica mediante experimentación de rutina.

La presente invención provee el mayor beneficio cuando la cantidad de agente tensioactivo respecto de la cantidad de sustancia química exógena aplicada es bastante baja, específicamente no mayor que alrededor de 0,5 partes por peso de agente tensioactivo por parte por peso de la sustancia química exógena aniónica, expresada como equivalente ácido. A mayores niveles de agente tensioactivo, típicamente uno de los componentes de agente tensioactivo solo imparte un alto grado de efectividad biológica y no se obtiene una mayor ventaja del uso de la mezcla. A una tasa de agente tensioactivo menor de 0,05 partes por peso por parte por peso de la sustancia química exógena aniónica, la interacción sinérgica puede resultar evidente pero la cantidad total de agente tensioactivo es normalmente insuficiente para proveer una magnitud útil de mejoramiento de la efectividad biológica.

76^{al}

Por ejemplo, cuando la sustancia química exógena es glifosato, el mayor beneficio de la invención se logra típicamente a una relación de peso de agente tensioactivo a e.a. de glifosato de alrededor de 0,1 a 1 a alrededor de 0,4 a 1.

En una composición para el tratamiento de plantas útil en el método de la invención, la concentración de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina juntos es preferiblemente no mayor de alrededor de 7,5 g/l, aunque pueden usarse mayores concentraciones si se lo desea. Más preferiblemente, a concentración de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina juntos es preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 5 g/l, por ejemplo, de alrededor de 1 a alrededor de 3 g/l.

En una composición líquida concentrada útil para la práctica de la invención, la concentración de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina juntos es típicamente de alrededor de 25 a alrededor de 250 g/l, más típicamente, de alrededor de 50 a alrededor de 150 g/l. En una composición sólida concentrada útil para la práctica de la invención, la concentración de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina juntos es típicamente de alrededor de 3% a alrededor de 30% en peso, más típicamente, de alrededor de 6% a alrededor de 18% en peso.

Otros ingredientes

Las composiciones útiles en el método de la invención pueden contener materiales agronómicamente aceptables distintos de una sustancia química exógena aniónica o de una sal de la misma, de un agente tensioactivo de alquiléter, o de un agente tensioactivo de amina.

Por ejemplo, puede incluirse más de una sustancia química exógena aniónica. Por ejemplo, una composición de glifosato de la

invención puede contener opcionalmente, además de glifosato, cualquier otro herbicida seleccionado entre aquellos que se indican a continuación.

En una realización particular de la invención, el glifosato está presente en la composición para el tratamiento de plantas junto con un segundo herbicida aniónico que es normalmente antagonístico de la efectividad biológica del glifosato. El segundo herbicida aniónico es típicamente uno que produce síntomas visibles de fitotoxicidad en una planta tratada dentro de alrededor de los 4 días posteriores a su aplicación sobre el follaje. En composiciones preferidas útiles en esta realización, el segundo herbicida aniónico es glufosinato bajo la forma de una sal o sales del mismo. El glufosinato provoca típicamente síntomas de fitotoxicidad en una planta tratada más rápidamente que el glifosato y comúnmente antagoniza la efectividad como herbicida a largo plazo del glifosato cuando se coaplican los dos herbicidas en una formulación o en una mezcla de tanque de la técnica previa. Sorprendentemente y en contraste, se ha hallado que tal antagonismo se reduce sustancialmente cuando se acompañan el glifosato y el glufosinato con un agente tensioactivo de alquiléter y de amina de acuerdo con la presente invención. Se contempla que la reducción en el antagonismo es una característica de las composiciones que contienen cualquiera de las dos sustancias químicas exógenas, una de las cuales antagoniza normalmente la efectividad biológica de la otra.

Ilustrativamente, en una composición útil en el método de la invención que contiene glifosato y un segundo herbicida aniónico, la relación de peso de e.a. entre el segundo herbicida aniónico y el glifosato puede ser de alrededor de 1 a 1 a alrededor de 1 a 30, preferiblemente de alrededor de 1 a 2 a alrededor de 1 a 20.

Una composición de glifosato de la invención puede contener opcionalmente, además del compuesto herbicida aniónico tal como glifosato o una sal del mismo, un compuesto herbicida que no es aniónico, tal como, por ejemplo, un derivado de éster de un herbicida aniónico, o un herbicida seleccionado entre acetoclor, acionifen, alaclor, ametrin, amidosulfuro, anilofos, atrazine, azafenidin, azirnsulfuton, benfluratin, benfuresate, metil - bensulfuro, bensulide, benzofenup, bifenox, bromobutide, bromofenoxím, butaclor, butamifos, butratin, butroxidim, butylate, cafenstrole, carbetamide, etil- carfentrazone, clometoxifen, clorbrornuro, clorídazon, etil-clorimuro, clorotoluro, clornitrofen, clorotoluro, clorpropham, clorsulfuro, dimetil-clorthal, clortiamid, cimnethylin, cinosulfuro, cletodirn, propargil, ciodinafop, clomazone, clomeprop, metil-cloransulam, cyanazine, cycloate, cyclosulfamtiron, cyclooxidim, butil- cyhalofop, daimuro, desmedipham, desmetryn, dichlobeníl, metil-diclofop, diflufenican, dimefuro, dimepiperate, dimetaclor, dimetametryn, dimetenamid, dinitrainine, dinoterb, difenamid, ditiopyr, diuro, EPTC, esprocarb, etalfluralin, metil-etsulfuro, etofumesate, etoxisulfuro, etobenzaníd, etil-fenoxaprop, fenuro, metil-flamprop, flazasulfuro, butil-fluazifop, flucloralin, flumetsulam, pentil- flumiclorac, flumioxazin, fluometuro, fluorocloridone, etil-fluoroglycofen, flupoxam, flurenol, fluridone, metilheptil-1-fluroxipyr, flurtamone, metil-fluthiacet, fomesafen, halosulfuro, metil-haloxifop, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturo, isouro, isoxaben, isoxaflutole, isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, mefenacet, rnetamitron, metazaclor, methabenzthiazuro, metildimuro, metobenzuro, metobrnornuro, metolaclor, rnetosulam, metoxuro, metribuzin, metsulfuro, molinate, monolinuro, naproanilide, napropamide, naptalam, neburo, nicosulfuro,

norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxifluorfen, pebulate, pendimetalin, pentanoclor, penloxazone, fenmedifam, piperofos, pretítaclor, primísulfuro, prodiarníne, prorneton, prometryn, propaclor, propanil, propaquizafop, propazine, profam, propisoclor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, etil-pyraflufen, pyrazolynate, etil-pyrazosulfuro, pyrazoxifen, pyributicarb, pyridate, metil-pyriminobac, quinclorac, quirunerac, etil-quizalofop, rimsulfuro, setoxidim, siduro, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfeliltrazone, sulfometuro, sulfosulfuro, tebutam, tebutiuro, terbacil, terbumeton, terbutilazine, terbutryn, tenilclor, tiazopyr, tifenilsulfuro, tiobencarb, tiocarbazil, tralkoxidim, triallate, triasulfuro, triburo, trietazine, trifluralin, triflusulfuro y vernolate.

En una realización particular de la invención, el glifosato está presente en la composición para el tratamiento de plantas junto con un segundo herbicida no aniónico que es normalmente antagonístico de la efectividad biológica del glifosato. El segundo herbicida es típicamente uno que produce síntomas visibles de fitotoxicidad en una planta tratada dentro de alrededor de los 4 días posteriores a su aplicación sobre el follaje. En composiciones preferidas útiles en esta realización, el segundo herbicida se selecciona entre etil- carfentrazona, pentil-flumiclorac, flumioxazina, etil-fluoroglicofen, fomesafen, lactofen y oxifluorfen. Sorprendentemente, se ha hallado generalmente que el antagonismo de la efectividad biológica del glifosato comúnmente observado en las composiciones o en las mezclas de tanque de la técnica previa con estos herbicidas se reduce sustancialmente cuando se acompañan el glifosato y el segundo herbicida, por ejemplo, oxifluorfen, con un agente

tensioactivo de alquiléter y de amina de acuerdo con la presente invención.

Ilustrativamente, en una composición de la invención que contiene glifosato y un segundo herbicida no aniónico, la relación de peso de e.a. entre el segundo herbicida, por ejemplo, etil-carfentrazona, y el glifosato puede ser de alrededor de 1 a 1 a alrededor de 1 a 250. Cuando el segundo herbicida, por ejemplo, oxifluorfen, se requiere en mayores cantidades de dosificación para producir síntomas visibles de fitotoxicidad, la relación de peso entre el segundo herbicida y el e.a. de glifosato es preferiblemente de alrededor de 1 a 1 a alrededor de 1 a 30, más preferiblemente de alrededor de 1 a 2 a alrededor de 1 a 20.

Las sustancias químicas exógenas útiles en las composiciones de la invención pueden seleccionarse entre aquellas listadas en trabajos comunes de referencia tales como The Pesticide Manual, 110 Edición, British Crop Production Council (1997) y Farm Chemicals Handbook =97, Meister Publishing Company (1997).

Pueden también incluirse varios adyuvantes agronómicamente aceptables así como sustancias excipientes, sea o no su propósito contribuir directamente a la efectividad biológica de una sustancia química exógena en una planta tratada. Por ejemplo, cuando la sustancia química exógena es un herbicida, puede incluirse un fertilizante de nitrógeno líquido o sulfato de amonio en la composición. Se sabe que el sulfato de amonio y algunas otras sales inorgánicas de amonio mejoran la efectividad como herbicida del glifosato y de otros herbicidas en determinadas especies de plantas.

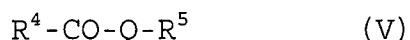
Otros componentes opcionales de la invención incluyen agentes para modificar el color, el olor, la viscosidad, las propiedades gelificantes, el punto de congelamiento, la estabilidad o la textura.

Pueden también incluirse en la composición contemplada otros agentes tensioactivos distintos de las clases específicamente descritas con anterioridad. Existe un amplio rango de agentes tensioactivos disponibles para el formulador de sustancias químicas exógenas y pueden ser fácilmente seleccionados en trabajos de referencia tales como McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, Edición 1997, MC Publishing Company o Handbook of Industrial Surfactants, 20 edición, Gower (1997).

No existen restricciones respecto del tipo o la clase química de agente tensioactivo que pueda usarse. Los tipos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos, o las combinaciones de más de uno de estos tipos, son todos útiles en situaciones particulares. Por ejemplo, se ha hallado que la lecitina de soya, que contiene agentes tensioactivos anfotéricos de acil fosfatidilcolina, resulta útil para estabilizar algunas composiciones líquidas concentradas, como se describe más particularmente a continuación.

Otra clase de material excipiente que puede ser útil en composiciones de la presente invención es un aceite, tal como un éster de triglicérido de ácidos grasos de origen animal, vegetal o sintético, una parafina, un polisiloxano o un ácido graso, un éster o una amida del mismo. Los aceites de triglicéridos naturales pueden fraccionarse o no. El fraccionamiento permite la eliminación los ácidos grasos con algunas longitudes de cadena determinadas, de manera de modificar el punto de fusión.

En una realización particular de la invención se incluyen uno o más aceites, cada uno con una estructura química que corresponde a la fórmula (V):



donde R^4 es un grupo hidrocarbilo que tiene entre alrededor de 5 y alrededor de 21 átomos de carbono, R^5 es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y alrededor de 14 átomos de carbono, el número total de átomos de carbono en R^4 y R^5 es desde alrededor de 11 hasta alrededor de 27, y Q es O ó NH. R^4 y R^5 son preferiblemente cadenas lineales de hidrocarbilo. R^4 tiene preferiblemente entre alrededor de 11 y alrededor de 21 átomos de carbono y deriva preferiblemente de un ácido graso natural saturado o no saturado. R^5 es preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Los aceites de fórmula (V) especialmente preferidos son entonces C_{1-6} alquilésteres o C_{1-6} alquilamidas de ácidos grasos.

En algunas realizaciones preferibles, se incluye un aceite que es un C_{1-4} alquiléster de un C_{12-18} ácido graso, más preferiblemente un C_{1-4} alquiléster de un C_{12-18} ácido graso saturado. Los ejemplos incluyen metil oleato, etil oleato, isopropil palmitato y butil estearato. Se prefiere especialmente el butil estearato.

Cuando están presentes uno o más aceites de fórmula (V), se los incluye preferiblemente en una relación entre el peso molecular de tales aceites y el peso de la sustancia química exógena aniónica, expresada como equivalente ácido, de alrededor de 1 a 100 a alrededor de 1 a 1, aunque pueden resultar útiles cantidades mayores o menores en situaciones particulares.

Las concentraciones adecuadas de un aceite de fórmula (V), si está presente, son de alrededor de 0,001% a alrededor de 0,1% en peso en una composición para el tratamiento de plantas, y de alrededor de 0,05% a alrededor de 5% en peso en una composición líquida concentrada de la invención. Pueden resultar útiles cantidades mayores o menores en situaciones particulares.

Los aceites, si están presentes, pueden emulsificarse en una composición de la invención por medio de agentes tensioactivos de alquiléter y/o de amina. Si se lo desea, pueden incluirse agentes tensioactivos adicionales como emulsificantes de tales aceites.

Los glicoles forman otra clase de excipiente que puede estar opcionalmente presente en composiciones útiles en el método de la invención. Por ejemplo, puede haber presente dietilenglicol y/o propilenglicol como anticongelantes, como depresores del punto de vertido o para cumplir una función diferente. Los poliglicoles, tal como el polietilenglicol que tiene un peso molecular en el rango entre 200 y 800, especialmente de alrededor de 400 a alrededor de 600, pueden también ser útiles para funciones semejantes y/o como ayudantes para inhibir la gelficación del agente tensioactivo de amina.

Al preparar las composiciones acuosas altamente concentradas útiles para la práctica de la invención, pueden resultar beneficiosos algunos agentes de unión en el mejoramiento de la estabilidad. Éstos incluyen alcoholes de bajo peso molecular tales como etanol, isopropanol y butanol, y también dimetil sulfóxido (DMSO), urea e hidróxido de tetrabutilamonio.

Aún otra clase de excipiente que puede estar opcionalmente presente es una sustancia microparticulada o nanoparticulada sólida tal como sílica, la cual puede servir como un

estabilizador y/o un espesador en composiciones líquidas concentradas.

Composiciones concentradas

Aunque una composición para el tratamiento de plantas, como se la describe respecto de cualquiera de las realizaciones anteriores, puede prepararse in situ como una solución o dispersión acuosa diluida inmediatamente antes de la aplicación sobre el follaje de una planta, una realización preferible de la invención involucra la disolución, dispersión o dilución de una composición concentrada estable para el almacenamiento. Cuando está disuelta o dispersa en, o diluida con, una cantidad de agua apropiada, una composición concentrada de la invención forma una composición útil en el método de la invención para el tratamiento de plantas como se la describió anteriormente. Entonces, las relaciones entre los ingredientes distintos del agua definidas para la composición para el tratamiento de plantas se aplican en la presente documentación de manera igual a la composición concentrada. Típicamente, al preparar una composición para el tratamiento de plantas, una parte en peso de una composición concentrada se agrega a entre alrededor de 9 y alrededor de 99 partes en peso de agua. Sin embargo, mayores o menores cantidades pueden resultar útiles en situaciones particulares.

Las composiciones concentradas útiles para llevar a cabo la invención pueden ser sólidas o líquidas. Los tipos de formulaciones de los que se conoce en la técnica que son generalmente adecuados para sustancias químicas exógenas aniónicas de aplicación foliar resultan útiles para la presente invención. Éstos incluyen, sin restricción, soluciones o dispersiones acuosas concentradas, emulsiones (incluyendo los tipos de aceite en agua, agua en aceite y agua en aceite en

agua), microemulsiones, suspensiones concentradas, concentrados emulsificables, suspoemulsiones, polvos y gránulos solubles en agua, polvos y gránulos dispersables en agua, etcétera.

Una composición sólida útil para llevar a cabo la invención, tal como una formulación de gránulos soluble en agua o dispersable en agua, contiene en total al menos alrededor de 10% en peso y hasta alrededor de 90% o más en peso de la sustancia química exógena aniónica expresada como equivalente ácido. Preferiblemente, el contenido de sustancia química exógena en una composición sólida concentrada es de alrededor de 25 a alrededor de 75%, más preferiblemente de alrededor de 50 a alrededor de 75% e.a. en peso. Las composiciones sólidas son algunas veces denominadas formulaciones "secas", lo que no debe interpretarse como que están enteramente libres de agua o de otro líquido, sino que meramente se perciben secas al tacto.

De acuerdo con una realización de la invención, una composición sólida concentrada consiste esencialmente en una sustancia química exógena o una sal de la misma, un agente tensioactivo de alquiléter y de amina tal como se los definió en la presente documentación. De acuerdo con otra realización de la invención, una composición sólida concentrada comprende los mismos ingredientes junto con otros excipientes. De acuerdo con una realización particular de la invención, una composición sólida concentrada comprende una sustancia química exógena aniónica o una sal de la misma, un agente tensioactivo de alquiléter y un agente tensioactivo de amina como se los definió anteriormente, y sulfato de amonio. Las composiciones sólidas concentradas preferidas son gránulos solubles en agua o dispersables en agua.

Una composición líquida concentrada útil para la práctica de la invención, tal como una solución o una dispersión acuosa,

contiene en total al menos aproximadamente 10% en peso y hasta aproximadamente 50% o más en peso de la sustancia química exógena expresada como equivalente ácido. Preferiblemente, el contenido de sustancia química exógena en una composición sólida concentrada es de alrededor de 15 a alrededor de 45%, más preferiblemente de alrededor de 20 a alrededor de 40% de e.a. en peso. Las concentraciones en peso/volumen variarán dependiendo de la gravedad específica de la composición líquida. Sin embargo, típicamente la sustancia química exógena aniónica estará presente en alrededor de 180 a alrededor de 540 g de e.a./l, más típicamente en alrededor de 240 a alrededor de 480 g e.a./l.

Las composiciones líquidas concentradas preferidas tienen una fase acuosa continua en la cual está disuelta la sustancia química exógena bajo la forma de una sal soluble en agua de la misma, formando una solución acuosa. El agente tensioactivo de alquiléter típicamente no se disuelve fácilmente en esta solución acuosa y, en su lugar, forma una fase dispersa. El agente tensioactivo de amina puede asociarse con la fase dispersa o distribuirse en la fase acuosa (por ejemplo, como micelas), o ambos. La dispersión de agente tensioactivo de alquiléter en tales composiciones preferidas se estabiliza preferiblemente por medio de un sistema de emulsificación, en el cual puede tener una función el agente tensioactivo de amina. En una realización, el sistema de emulsificación comprende acil fosfatidilcolina, por ejemplo, bajo la forma de lecitina de soya, y un aceite de la fórmula (V) anterior, tal como estearato de butilo. Opcionalmente, puede incluirse un agente de unión tal como un alcohol de bajo peso molecular, DMSO, urea o hidróxido de tetrabutilamonio para mejorar la estabilidad. Esto puede resultar especialmente beneficioso cuando se desea aumentar la

concentración de sustancia química exógena a un alto nivel, por ejemplo, en el caso de glifosato, por sobre 25% de e.a. en peso.

Ilustrativamente, una composición concentrada útil en esta realización de la invención, donde la sustancia química exógena es glifosato bajo la forma de su sal de isopropilamonio (IPA), el agente tensioactivo de alquiléter es cetearet-27 (por ejemplo, PlurafacTM A-38 de BASF) y el agente tensioactivo de amina es seboamina de polioxietileno (15) (por ejemplo, EthomeenTM T/25 de Akzo), tiene los siguientes ingredientes (todos los porcentajes son en peso):

Sal de glifosato	24 a 48% (18 a 36% de e.a.)
Cetearet-27	2 a 10%
seboamina de polioxietileno (15)	2 a 10%
Lecitina de soya	1 a 10%
Estearato de butilo	0,5 a 10%
Agente de unión	0 a 5%
Agua	hasta 100%

En las composiciones líquidas concentradas útiles en esta realización de la invención, una fracción de la sustancia química exógena aniónica, por ejemplo, glifosato, está típicamente fuertemente asociada con, o atrapada por, la fase dispersa. Cuando se diluye la composición con agua para su aplicación foliar, la fracción asociada con o atrapada por la fase dispersa disminuye en gran medida. Sin embargo, ante la evaporación del agua de un depósito de rocío sobre la superficie de una hoja, se cree que la asociación con o el entrapamiento en estructuras supramoleculares de agente tensioactivo ocurre nuevamente.

Se cree que la asociación del glifosato con estructuras supramoleculares de agente tensioactivo en las composiciones

líquidas concentradas de esta realización se correlaciona con la estabilidad física de la composición. Las composiciones menos físicamente estables, por ejemplo, aquellas en las que la separación de fase ocurre dentro de las 24 horas de almacenadas con agitación a 20-25°C, y, en particular, aquellas con una relativamente alta relación de peso de agente tensioactivo de amina a lecitina, muestran típicamente un menor grado de asociación o de entrapamiento de glifosato por las estructuras supramoleculares de agente tensioactivo.

Sin adherir a ninguna teoría particular, se teoriza que la asociación fuerte entre el glifosato y las estructuras supramoleculares de agente tensioactivo en las composiciones de esta realización de la invención tiene una función en el mejoramiento de la asimilación de glifosato a través de las cutículas de la hoja. La asociación o el entrapamiento es fácilmente detectable por técnicas de espectroscopía de NMR. Una de tales técnicas involucra el siguiente procedimiento ilustrativo.

Una muestra de la composición líquida concentrada, convenientemente de alrededor de 200 a alrededor de 500 l, se coloca en un tubo de NMR. Se usa una sonda de difusión que tiene una bobina de gradiente capaz de generar un gradiente de campo lineal de alrededor de 250 gauss/cm a lo largo de la muestra en respuesta al pulso de corriente de 20 amp. Se registran los espectros NMR del protón como una función del gradiente de campo creciente. Se colectan los datos usando pulsos bipolares y secuencias de pulsos LEDS para medir la difusión por el método del gradiente de pulso de campo de Wu et al, Journal of Magnetic Resonance, A115, 260-264, 1995.

La resonancia del glifosato medida en el presente procedimiento es aquella asociada con el grupo metileno adyacente a la porción de fosfonato de la molécula de glifosato, la cual es bien conocida en la técnica. Se mide la intensidad integrada (amplitud) de la resonancia del glifosato en cada espectro y se representa el logaritmo natural de tal amplitud contra el cuadrado del gradiente de campo. Los datos que caen en una línea recta de tal representación son indicativos de la difusión simple en un sistema de un componente. Los datos que caen en una curva que puede resolverse en dos componentes lineales, como en la Figura 1, son indicativos de un sistema de dos componentes que tiene dos reservas de glifosato que difunden a distinta velocidad. El glifosato de mayor velocidad de difusión representa la reserva "libre", es decir, el glifosato presente en el medio acuoso, y el glifosato de menor velocidad de difusión representa la reserva "atrapada", es decir, el glifosato asociado fuertemente con o atrapado en los agregados supramoleculares formados por el agente tensioactivo. El tamaño relativo de las dos reservas puede estimarse extrapolando la coincidencia lineal del componente de línea recta al cero de gradiente de campo (el eje y del gráfico en la Figura 1). La cantidad de glifosato en una reserva es proporcional al antilogaritmo del correspondiente valor de intercepción del eje y.

Algunas composiciones acuosas concentradas de la invención pueden ser descriptas como dispersiones coloidales estables de agregados supramoleculares. Por "estable" en este contexto se interpreta que no ocurre separación de fase alguna durante el almacenamiento de una composición sin agitación a 20B251C por 24 horas. Las composiciones acuosas concentradas más deseables de la invención son dispersiones en las cuales no ocurre una separación de fase durante el almacenamiento sin agitación a temperaturas

constantes o variables de alrededor de 10 a alrededor de 40°C por 48 horas, aún más deseablemente de alrededor de 0 a alrededor de 50°C por 7 días y aún más deseablemente de alrededor de 10°C a alrededor de 60°C por 30 días. La estabilidad a altas temperaturas por breves períodos de tiempo provee una buena indicación de estabilidad a largo plazo bajo condiciones normales de almacenamiento. Se contempla que algunas composiciones concentradas de la invención serán estables por períodos de 1 año o más bajo condiciones normales de almacenamiento.

Proceso para crear una composición líquida concentrada

Las composiciones líquidas concentradas pueden prepararse mezclando los ingredientes juntos en un recipiente adecuado. El grado de agitación requerido depende de los ingredientes precisos, como comprenderán aquellos entrenados en la técnica. Se reconocerá en forma semejante que algunos ingredientes requieren un tratamiento especial.

Una composición acuosa que contiene lecitina y estearato de butilo, como se describió con anterioridad, puede prepararse de la siguiente forma ilustrativa.

Se agrega lecitina a agua en un recipiente adecuado y se la mezcla con agitación, por ejemplo, con un mezclador Variac fijado a 30% de su voltaje máximo, por alrededor de 10 minutos. Esto resulta en que la lecitina se torna hidratada. Se prefiere hidratar la lecitina a una temperatura elevada, por ejemplo, a alrededor de 50°C. Se agregan luego a la lecitina en agua, en cualquier orden, la sustancia química exógena aniónica bajo la forma de una sal soluble en agua de la misma, el agente tensioactivo de alquiléter, el agente tensioactivo de amina y el estearato de butilo. El recipiente que contiene la mezcla

resultante se agita primero en forma moderada, por ejemplo, agitando a mano en el caso de una preparación a pequeña escala, y se lo somete luego a una mezcla más vigorosa hasta que la mezcla queda homogénea. Esto puede lograrse, por ejemplo, mezclando con agitación con un mezclador Variac fijado a 30% de su voltaje máximo, por alrededor de 10 minutos. Como alternativa, esto puede lograrse mezclando con un mezclador Turrax a 20000 rpm por alrededor de 8 minutos. Opcionalmente, la composición puede luego microfluidizarse, por ejemplo, usando un microfluidizador modelo M-110F de Microfluidics International Corp por 5 ciclos a 15000 psi (69 Mpa).

Las composiciones líquidas concentradas útiles para la práctica de la invención no se limitan a aquellas preparadas por el procedimiento anterior o por alguna variante del mismo. Se describen en los Ejemplos otros procedimientos útiles para crear una composición líquida concentrada, o aquél entrenado en la técnica puede desarrollar otros alternativos por medio de experimentación de rutina.

Proceso para crear una composición sólida concentrada

Un proceso para preparar una composición sólida concentrada de la invención comprende un primer paso de mezcla de una sustancia química exógena aniónica, o de una sal de la misma, o de una mezcla de tal sustancia química exógena aniónica y de la sal de la misma, en una forma particulada sólida, con uno o más agentes tensioactivos de alquiléter y con un agente tensioactivo de amina; y, opcionalmente, con otros ingredientes deseados, junto con el agua suficiente como para formar una mezcla acuosa de consistencia adecuada para los pasos adicionales del proceso que se describen inmediatamente a continuación. El agente

923

tensioactivo de alquiléter puede usarse bajo la forma de polvo o puede fundirse antes de agregarse a la mezcla húmeda.

Tal proceso comprende además un segundo paso de granulación de la mezcla acuosa para formar gránulos húmedos coherentes y un tercer paso de secado de los gránulos. Puede usarse cualquier método de granulación conocido en la técnica que sea adecuado para la preparación de gránulos de una sustancia química exógena solubles en agua o dispersables en agua, prefiriéndose los métodos de granulación en plancha y granulación por extrusión. El proceso de extrusión descrito en la Solicitud de Patente del Reino Unido N1 1433882 es un proceso ilustrativo que puede ser útil para preparar composiciones granulares de la presente invención. Puede usarse cualquier método de secado conocido en la técnica que sea adecuado para la preparación de gránulos de una sustancia química exógena solubles en agua o dispersables en agua, prefiriéndose el método de secado en lecho de fluidos.

Las composiciones sólidas concentradas útiles para la práctica de la invención no se limitan a aquellas preparadas por el procedimiento anterior o por alguna variante del mismo. Aquél entrenado en la técnica puede desarrollar otros procesos alternativos para crear composiciones sólidas concentradas por medio de experimentación de rutina.

Aplicación de la composición contemplada sobre el follaje

Las sustancias químicas exógenas se aplican a las plantas en una tasa suficiente como para obtener el efecto deseado. Estas tasas de aplicación se expresan comúnmente como cantidad de sustancia química exógena por unidad de área tratada, por ejemplo, gramos por hectárea (g/ha). Lo que constituye un "efecto

deseado" varía de acuerdo con las referencias y la práctica de aquellos que investigan, desarrollan, comercian y usan una clase específica de sustancia química exógena. Por ejemplo, en el caso de un herbicida, la cantidad aplicada por unidad de área para dar, de manera consistente y confiable, al menos un 85% de control sobre una especie de planta medido como reducción en el crecimiento o mortalidad se usa comúnmente para definir una tasa comercialmente efectiva.

La efectividad como herbicida es uno de los efectos biológicos que pueden mejorarse a través de esta invención. "Efectividad como herbicida", como se lo emplea en la presente documentación, se refiere a cualquier medida observable de control del crecimiento vegetal, que puede incluir una o más de las acciones de (1) matar, (2) inhibir el crecimiento, la reproducción o la proliferación, y (3) remover, destruir o disminuir de otro modo la ocurrencia o la actividad en las plantas.

La selección de las tasas de aplicación que son biológicamente efectivas para una sustancia química exógena específica está dentro de los conocimientos normales de un científico agrícola. Aquellos entrenados en la técnica reconocerán de manera semejante que las condiciones individuales de las plantas, el clima y las condiciones de cultivo, así como la sustancia química exógena específica y la composición seleccionada de la misma, tendrán influencia sobre el grado de efectividad biológica logrado en la práctica de esta invención. Las tasas útiles de aplicación para las sustancias químicas exógenas empleadas pueden depender de todas las condiciones anteriores. Respecto del uso del método de esta invención para el herbicida glifosato, se conoce mucha información acerca de las tasas de aplicación apropiadas. Más de dos décadas de uso de glifosato y publicación de estudios

94

relacionados con tal uso han provisto una información abundante a partir de la cual un practicante del control de hierbas puede seleccionar tasas de aplicación de glifosato que sean efectivas como herbicidas sobre especies particulares en estadios del crecimiento determinados y bajo condiciones ambientales particulares.

Las composiciones herbicidas de glifosato o los derivados de las mismas pueden usarse para controlar numerosas plantas en todo el mundo. Las composiciones de glifosato de la invención pueden aplicarse a una planta en cantidades efectivas como herbicidas y pueden controlar de manera efectiva una o más especies de plantas de uno o más de los siguientes géneros sin restricción: *Abutilon*, *Amaranthus*, *Artemisia*, *Asclepias*, *Avena*, *Axonopus*, *Aborreria*, *Brachiaria*, *Brassica*, *Bromus*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Commelina*, *Convolvulus*, *Cynodon*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Elymus*, *Equisetum*, *Erodium*, *Helianthus*, *Imperata*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Lolium*, *Malva*, *Oryza*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phragmites*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Pteridium*, *Pueraria*, *Rubus*, *Salsola*, *Setaria*, *Sida*, *Sinapis*, *Sorghum*, *Triticum*, *Typha*, *Ulex*, *Xanthium* y *Zea*.

Las especies anuales de hoja ancha particularmente importantes para las cuales se emplean composiciones de glifosato están ejemplificadas sin limitación por las siguientes: hoja de terciopelo (*Abutilon theophrasti*), chual (*Amaranthus* spp), hierba de botón (*Borreria* spp), nabo del aceite, canola, mostaza india, etcétera (*Brassica* spp), comelina (*Commelina* spp), cortadera (*Erodium* spp), girasol (*Helianthus* spp), don diego de día (*Ipomoea* spp), kochia (*Kochia scoparia*), malva (*Malva* spp), trigo sarraceno salvaje, hierba lista, etcétera (*Polygonum* spp), verdolaga (*Portulaca* spp), cardo ruso (*Salsola* spp), sida (*Sida*

93
60

spp), mostaza salvaje (*Sinapis arvensis*) y bardana (*Xanthium* spp).

Las especies anuales de hoja angosta particularmente importantes para las cuales se emplean composiciones de glifosato están ejemplificadas sin limitación por las siguientes: avena salvaje (*Avena fatua*), pasto (*Axonopus* spp), bromo oscuro (*Bromus tectorum*), pasto cangrejo (*Digitaria* spp), pasto de granero (*Echinochloa crus B galli*), pasto de ganso (*Eleusine indica*), pasto anual de centeno (*Lolium multiflorum*), arroz (*Oryza sativa*), otocloa (*Ottochloa nodosa*), pasto de bahía (*Paspalum notatum*), pasto de canario (*Phalaris* spp), cola de zorro (*Setaria* spp), trigo (*Triticum aestivum*) y maíz (*Zea mays*).

Las especies perennes de hoja ancha particularmente importantes para las cuales se emplean composiciones de glifosato están ejemplificadas sin limitación por las siguientes: artemisa (*Artemisia* spp), hierba de leche (*Asclepisa* spp), cardo de Canadá (*Cisium arvense*), enredadera de campo (*Convolvulus arvensis*) y kudzu (*Pueraria* spp).

Las especies perennes de hoja angosta particularmente importantes para las cuales se emplean composiciones de glifosato están ejemplificadas sin limitación por las siguientes: braquiaria (*Brachiaria* spp), pasto de las bermudas (*Cynodon dactylon*), ciprés amarillo (*Cyperus esculentus*), ciprés púrpura (*C rotundus*), pasto de pato (*Elymus repens*), lalang (*Imparata cylindrica*), pasto de centeno perenne (*Lolium perenne*), pasto de Guinea (*Panicum maximum*), pasto dilatado (*Paspalum dilatatum*), caña (*Phragmites* spp), pasto de Johnson (*Sorghum halepense*) y cola de gato (*Typha* spp).

Otras especies perennes particularmente importantes para las cuales se emplean composiciones de glifosato están ejemplificadas sin limitación por las siguientes: cola de caballo (*Equisetum* spp), helecho (*Pteridium aquilinum*), mora (*Rubus* spp) y aulaga (*Ulex europaeus*).

Entonces, el método de la invención en donde el glifosato es la sustancia química exógena aniónica, puede ser útil sobre cualquiera de las especies anteriores. En un proceso contemplado en particular, se aplica una composición para el tratamiento de plantas de la invención, que comprende glifosato bajo la forma de una o más sales del mismo, sobre el follaje de plantas de cultivo transformadas genéticamente para tolerar glifosato, y de manera simultánea sobre el follaje de hierbas o de plantas no deseadas que crecen en las cercanías de tales plantas de cultivo. Este proceso resulta en el control de las hierbas o de las plantas no deseadas al tiempo que deja a las plantas de cultivo prácticamente sin daño alguno. Las plantas de cultivo genéticamente transformadas para tolerar el glifosato incluyen aquellas cuyas semillas son vendidas por Monsanto o bajo licencia de Monsanto con la marca Roundup Ready⁷. Éstas incluyen variedades de algodón, soya, canola y maíz.

La aplicación de las composiciones para el tratamiento de plantas sobre el follaje de las plantas se logra preferiblemente por medio del rocío, usando cualquier método convencional para rociar líquidos, tal como cañones de rocío o atomizadores de disco giratorio. El método de la presente invención puede usarse en técnicas de cultivo de precisión, en las cuales se emplea un aparato para variar la cantidad de sustancia química exógena aplicada a distintas partes de un campo, dependiendo de variables tales como la especie particular de planta presente, el estadio

97
62

de crecimiento de la planta, el estado de humedad del suelo, etcétera. En una realización de tales técnicas, puede usarse un sistema de posicionamiento global operado con el aparato de rocío para aplicar la cantidad deseada de la composición a distintas partes de un campo.

Una composición para el tratamiento de plantas está preferiblemente lo suficientemente diluida para ser rociada con facilidad usando equipo de rocío agrícola convencional. Las tasas de aplicación adecuadas para la presente invención varían dependiendo de varios factores, incluyendo el tipo y la concentración del ingrediente activo y la especie de planta involucrada. Las tasas útiles para la aplicación de una composición acuosa a un campo de follaje puede variar entre alrededor de 25 y alrededor de 1000 litros por hectárea (l/ha), preferiblemente entre alrededor de 50 y alrededor de 300 l/ha por aplicación de rocío.

EJEMPLOS

Los siguientes Ejemplos solamente se proveen con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Los Ejemplos permitirán una mejor comprensión de la invención y la percepción de sus ventajas así como ciertas variaciones en su ejecución.

Se utilizó el siguiente procedimiento para evaluar las composiciones de los Ejemplos con el fin de determinar la eficacia herbicida, excepto cuando se indique lo contrario.

Se sembraron semillas de las especies vegetales indicadas en macetas cuadradas de 85 mm en una mezcla de tierra esterilizada

previamente con vapor y prefertilizado con el fertilizante 14-14-14 NPK de liberación lenta a una dosis de 3,6 kg/m³. Las macetas se colocaron en invernadero con subirrigación. Aproximadamente una semana después de la emerger, se entresacaron las plántulas según necesidad, incluyendo la eliminación de cualquier planta no saludable o anormal, con el fin de crear una serie uniforme de macetas de prueba.

Las plantas se mantuvieron en invernadero durante toda la duración de la prueba, donde recibían un mínimo de 14 horas de luz por día. Cuando la luz natural no era suficiente para lograr los requerimientos diarios, se empleaba luz artificial con una intensidad de aproximadamente 475 microeinsteins para compensar la diferencia. Las temperaturas de exposición no se controlan con precisión, pero el promedio era de 27 °C aproximadamente durante el día y de 18 °C aproximadamente durante la noche. Las plantas fueron subirrigadas durante toda la prueba para asegurar niveles de humedad adecuados en la tierra.

Las macetas fueron asignadas a distintos tratamientos con un diseño experimental completamente aleatorio, con 3 replicaciones. Se dejó un juego de macetas sin tratar como referencia, contra el cual se compararon más adelante los efectos de los tratamientos.

La aplicación de las composiciones de glifosato se efectuó por rociado con un rociador de surco equipado con una tobera 9501E calibrado para distribuir un volumen de rociado de 93 l/ha a una presión de 166 kPa. Después del tratamiento, las macetas vuelven al invernadero hasta estar listas para su evaluación.

99
64

Los tratamientos se efectuaron utilizando composiciones acuosas diluidas. Se puede preparar como composiciones para rociado directamente a partir de sus ingredientes o por dilución con agua de composiciones concentradas preformuladas. Todas las comparaciones se efectuaron con iguales dosis de equivalente ácido de glifosato. El grado de dilución que requiere la composición concentrada de glifosato para elaborar una composición para tratamiento de plantas se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$A = RS/VC$$

donde A es el volumen en mililitros (ml) de la composición de glifosato que se debe agregar a la composición para tratamiento de plantas en preparación, R es la dosis de glifosato requerida en gramos de equivalente ácido por hectárea (g e.a./ha), S es el volumen total en mililitros (ml) de composición para tratamiento de plantas en preparación, V es la dosis de aplicación en litros por hectárea (l/ha) de composición para tratamiento de plantas, denominado por convención "volumen de rociado" y C es la concentración de glifosato en gramos de equivalente ácido por litro (g e.a./l) en la composición de glifosato.

Para evaluar la eficacia herbicida, todas las plantas de la prueba son examinadas por un solo técnico quien registra el porcentaje de inhibición, una medida visual de la eficacia de cada tratamiento por comparación con plantas no tratadas. Una inhibición del 0% indica que no hubo efecto y una inhibición del 100% indica que todas las plantas están muertas. Una inhibición

del 85% o más se considera, en la mayoría de los casos, aceptable para un uso normal de herbicida; sin embargo, en pruebas en invernadero, como las que se describen en estos Ejemplos, es habitual aplicar composiciones a dosis que proporcionen menos de un 85% de inhibición, ya que esto facilita la discriminación entre composiciones que presentan diferentes niveles de eficacia.

Ejemplo 1

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 1a. CS-20 de Heterene es cetearet-20 (polioxietilen- C_{16-18} -alquiléter que posee un promedio de 20 unidades de oxietileno por molécula). PlurafacTM A-38 de BASF es cetearet-27 (polioxietilen- C_{16-18} -alquiléter que posee un promedio de 27 unidades de oxietileno por molécula). EthomeenTM T/25 de Akzo es polioxietilen seboamina que posee un promedio de 15 unidades de oxietileno por molécula. La lecitina usada era un producto de lecitina de soya de Avanti que contenía 45% de fosfolípidos. Todas las composiciones de este Ejemplo son emulsiones de aceite en agua y se prepararon mediante el siguiente proceso. ✓

La lecitina se hidrató primero y se dispersó en agua como una solución madre 15% en peso por sonicación usando un desmembrador Fisher Sonic, Modelo 550, equipado con una punta de sonda de 2,4 cm con un período de pulsos definido en 15 segundos, con intervalos de 1 minuto entre pulsos para permitir el enfriamiento. La salida de potencia se definió en el nivel 8. La sonicación se continuó durante 3 minutos (períodos de 12 pulsos). A continuación, se mezclaron exhaustivamente las cantidades necesarias de estearato de butilo, lecitina y agentes

101
66

tensioactivos de alquiléter y/o amina, junto con agua adicional si fuera necesario. El agente tensioactivo de alquiléter se calentó para llevarlo a una condición de fluidez antes del mezclado. Después se agregó la cantidad necesaria de sal de glifosato IPA (en la forma de MON 0139, una solución acuosa 62% en peso de sal de glifosato IPA) a la mezcla resultante con agitación adicional. Se agregó la cantidad necesaria de agua para llevar la concentración de glifosato y otros ingredientes al nivel deseado. La composición fue sometida finalmente a mezclado de alto corte usando un mezclador Silverson L4RT-A equipado con un bafle emulsor de medios, que funcionó durante 3 minutos a 7.000 r.p.m.

Tabla 1ª

Composición concentrada	Glifosato g e.a./l	% en peso				
		Lecitina	Estearato de butilo	Ethomeen T/25	CS-20	Plurafac A-38
1-01	220	0,75	0,75	1,5		
1-02	220	0,75	0,75	1,5		
1-03	220	0,75	0,75	(3,0)		
1-04	220	0,75	7,50	1,5		
1-05	220	0,75	7,50	3,0		
1-06	220	3,75	3,75	3,0**		
1-07	220	1,50	1,50	3,0		
1-08	220	1,50	1,50	1,5		
1-09	220	3,75	3,75	1,5	1,5	
1-10	220	1,50	1,50	1,5	1,5	
1-11	220	3,75	7,50	1,5	1,5	
1-12	220	3,75	1,50	1,5	1,5	
1-13	220	0,75	3,75	1,5	1,5	
1-14	220	0,75	7,50	1,5	1,5	
1-15	220	0,75	(3,75)	3,0	3,0	
1-16	220	0,75	7,50	3,0		3,0
1-17	220	7,50	3,0			

NO depende solamente de la utilización de los dos tensioactivos ni de la proporción.

	Clips	lechn	steno	Elkome	CSO	pl/olc
1-18	220	0,75	7,50		3,0	4

La concentración de glifosato en cada una de las composiciones anteriores fue de aproximadamente 20% e.a. en peso. Por consiguiente, la relación de pesos de alquiléter + agente tensioactivo de amina con respecto a e.a. de glifosato fue de aproximadamente 0,3:1, donde la concentración total de alquiléter + agente tensioactivo de amina fue de 6% en peso, y aproximadamente 0,15:1, donde la concentración total de alquiléter + agente tensioactivo de amina fue de 3% en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés, una forma de pasto colorado (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y luego se trataron mediante los procedimientos estándar descritos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 23 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 18 días después de la aplicación.

Se diluyeron dos formulaciones comerciales concentradas de glifosato y se aplicaron como tratamientos comparativos estándar. Dichas formulaciones fueron el herbicida Accord⁷ de Monsanto, que consiste esencialmente de 480 g/l sal de glifosato IPA (aproximadamente 360 g e.a./l) en solución acuosa, y el herbicida Roundup⁷ Ultra de Monsanto, que contiene 480 g/l sal de glifosato IPA (aproximadamente 360 g e.a./l) en solución acuosa junto con un agente tensioactivo.

Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 1 b.

Tabla 1b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Accord ⁷	100	12	62
	200	5	55
	300	23	63
	400	43	78
Roundup ⁷ Ultra	100	27	82
	200	62	98
	300	88	95
	400	96	99
1-01	100	13	79
	200	68	95
	300	82	99
	400	95	91
1-02	100	27	82
	200	60	97
	300	81	95
	400	87	99
1-03	100	37	77
	200	62	96
	300	78	98
	400	89	90
1-04	100	37	84
	200	57	95
	300	84	99
	400	89	100
1-05	100	33	77
	200	65	100
	300	78	97
	400	88	97
1-06	100	43	78
	200	62	95
	300	87	97

204
69

	400	95	96
1-07	100	48	78
	200	80	91
	300	90	99
	400	76	93
1-08	100	48	83
	200	67	89
	300	86	96
	400	93	97
1-09	100	62	84
	200	82	98
	300	85	99
	400	91	97
1-10	100	63	80
	200	75	96
	300	85	99
	400	99	99
1-11	100	42	75
	200	78	98
	300	92	99
	400	93	100
1-12	100	52	80
	200	73	93
	300	86	99
	400	97	97
1-13	100	55	83
	200	75	97
	300	97	99
	400	92	99
1-14	100	52	87
	200	73	95
	300	91	97
	400	87	98
1-15	100	57	83
	200	92	96
	300	98	100
	400	100	98
1-16	100	79	88
	200	87	97

	300	99	99
	400	97	94
1-17	100	58	83
	200	47	94
	300	88	98
	400	91	93
1-18	100	58	87
	200	75	91
	300	83	99
	400	91	98

La composición 1-18, que contenía 3% del agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38, proporcionó una eficacia herbicida sobresaliente. La adición de 3% del agente tensioactivo de amina EthomeenTM T/25 (composición 1-16) mejoró adicionalmente la eficacia. La composición 1-14, en la cual el contenido de alquiléter y agentes tensioactivos de amina se había reducido a 1,5% de cada uno, se comportó inesperadamente casi igual que la composición 1-18 (3% de alquiléter, sin amina) y mejor que la composición 1-05 (sin alquiléter, 3% de amina). En todas estas composiciones, el contenido de lecitina fue del 0,75% y el contenido de estearato de butilo fue del 7,5%.

Quizás debido al contenido relativamente alto de estearato de butilo en estas composiciones, la eficacia herbicida producida por el agente tensioactivo de alquiléter era tan alto que no se pudo observar una verdadera interacción sinérgica entre el alquiléter y los agentes tensioactivos de amina; sin embargo, el excelente rendimiento de la composición 1-14 proporciona un indicio importante de dicha interacción.

Ejemplo 2

306
21

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 2a. Todas son emulsiones de aceite en agua y se prepararon mediante el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto que para las composiciones 2-01 a 2-08 y 2-11 a 2-17 la lecitina se hidrató y no se dispersó por ultrasonificación sino por microfluidización, usando un microfluidizador Modelo M-110F de Microfluidics International Corp., en 3 ciclos.

Tabla 2a

Comp. conc.	Glifosato o g e.a./l	% en peso					
		Lecitina	Estearato o de butilo	Ethomeen T/25	MON 0818	CS-20	Plurafac A-38
2-01	220	0,75	3,75	3,0			3,0
2-02	220	0,75	0,75	3,0			3,0
2-03	220	0,75	3,75	3,0		3,0	
2-04	220	0,75	0,75	3,0		3,0	
2-05	220	6,00	1,50	3,0		3,0	
2-06	220	6,00	1,50	3,0			3,0
2-07	220	4,00	1,00	3,0		3,0	
2-08	220	4,00	1,00	3,0			3,0
2-09	220	0,75	3,75	3,0			3,0
2-10	220	0,75	0,75	3,0			3,0
2-11	220	0,75	3,75	6,0			
2-12	220	0,75	3,75			6,0	
2-13	345	6,00	1,50	4,5	4,5		
2-14	345	6,00	1,50	6,0			3,0
2-15	345	6,00	1,50	6,0	6,0		
2-16	345	0,50	7,50	12,0			
2-17	345	6,00	1,50	4,5	4,5		3,0

La concentración de glifosato en las composiciones 2-01 a 2-12 fue de aproximadamente 20% e.a. en peso. La concentración de

glifosato en las composiciones 2-13 a 2-17 fue de aproximadamente 30% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 19 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 15 días después de la aplicación.

Se diluyeron los compuestos Accord y Roundup Ultra y se aplicaron como tratamientos comparativos, como en el Ejemplo 1. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 2b.

Tabla 2b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Accord	150	45	82
	250	55	71
	350	80	72
	450	88	77
Roundup Ultra	150	55	83
	250	89	88
	350	97	93
	450	99	93
2-01	150	92	83
	250	96	96
	350	99	96
	450	100	86
2-02	150	85	93
	250	97	78

	350	97	90
	450	99	90
2-03	150	87	85
	250	98	92
	350	99	95
	450	100	95
2-04	150	87	89
	250	97	92
	350	99	94
	450	99	91
2-05	150	87	77
	250	98	89
	350	99	93
	450	99	84
2-06	150	12	18
	250	96	73
	350	99	85
	450	99	84
2-07	150	82	89
	250	88	96
	350	96	98
	450	97	97
2-08	150	88	94
	250	95	90
	350	99	98
	450	99	98
2-09	150	94	94
	250	95	100
	350	97	99
	450	99	98
2-10	150	94	94
	250	98	99
	350	99	97
	450	99	96
2-11	150	83	81
	250	94	88
	350	98	93
	450	99	99
2-12	150	68	79

	250	95	96
	350	98	100
	450	99	98
2-13	150	86	98
	250	95	98
	350	99	100
	450	100	98
2-14	150	85	98
	250	98	98
	350	99	98
	450	100	98
2-15	150	86	95
	250	97	97
	350	99	95
	450	100	96
2-16	150	93	94
	250	98	98
	350	99	98
	450	100	97
2-17	150	95	96
	250	98	100
	350	100	100
	450	100	98

La composición 2-11, que contenía 6% del agente tensioactivo de amina EthomeenTM T/25, proporcionó una eficacia herbicida sobresaliente. La composición 2-12, que contenía 6% del agente tensioactivo de alquiléter CS-20, era ligeramente menos efectiva a la dosis más baja de glifosato para ABUTH. La composición 2-03, que contenía 3% de cada uno de EthomeenTM T/25 y CS-20, era por lo menos tan efectiva como la composición 2-11. En todas estas composiciones, el contenido de lecitina fue de 0,75% y el contenido de estearato de butilo fue de 3,75%.

La eficacia herbicida producida por el agente tensioactivo de amina en esta prueba era tan alta que no se pudo observar una verdadera interacción sinérgica entre los agentes tensioactivos

110
75

de alquiléter y de amina; sin embargo, el excelente rendimiento de la composición 2-03 proporciona un indicio importante de dicha interacción.

Ejemplo 3

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 3a. Todas se prepararon mediante el siguiente proceso. Se incorporó agente tensioactivo de alquiléter (CS-20 o PlurafacTM A-38) y agente tensioactivo de amina (EthomeenTM T/25) en agua en un recipiente para formulaciones y la mezcla resultante se calentó a 55 C durante 2 horas sobre un baño con agitación. Se dejó que la mezcla se enfriara, después se agregó sal de glifosato IPA, en la forma de MON 0139, con agitación suave para formar una mezcla preliminar de glifosato/agente tensioactivo. A continuación se agregó lecitina (Avanti, 45% de fosfolípidos) a esta mezcla preliminar, con agitación para romper los grumos. La mezcla se dejó durante 1 hora aproximadamente para permitir la hidratación de la lecitina, luego se agregó estearato de butilo bajo agitación adicional. Se continuó agitando hasta que no se producía separación de fases. La mezcla en el recipiente para formulaciones fue transferida entonces a un microfluidizador (Microfluidics International Corp., Modelo M-110F) y se microfluidizó durante 3-5 ciclos a 10.000 psi (69 MPa). En cada ciclo, el recipiente se enjuagó con la mezcla microfluidizada. En el último ciclo, la composición terminada se recogió en un recipiente limpio.

Tabla 3^a

112
76

Comp. concc.	Glifosat o g e.a./l	% en peso				
		Lecitina	Estearat o de butilo	Ethomeen T/25	CS-20	Plurafac A-38
3-01	220	1,5	1,5	3,0	3,0	
3-02	220	1,5	1,5	3,0		3,0
3-03	220	1,5	1,5	6,0	3,0	
3-04	220	1,5	1,5	6,0		3,0
3-05	220	3,0	1,5	3,0	3,0	
3-06	220	3,0	1,5	3,0		3,0
3-07	348	1,5	1,5	6,0	3,0	
3-08	348	3,0	1,5	3,0	3,0	

La concentración de glifosato en las composiciones 3-01 a 3-06 fue de aproximadamente 20% e.a. en peso. La concentración de glifosato en las composiciones 3-07 y 3-08 fue de aproximadamente 30% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 17 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 18 días después de la aplicación.

Se diluyeron los compuestos Accord⁷ y Roundup⁷ Ultra y se aplicaron como tratamientos comparativos, como en el Ejemplo 1. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 3b.

Tabla 3b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Accord ⁷	100	28	32
	200	41	37
	300	73	64
	400	22	30
Roundup ⁷ Ultra	100	38	32
	200	82	73
	300	89	91
	400	97	89
3-01	100	51	40
	200	89	75
	300	96	92
	400	95	98
3-02	100	76	57
	200	98	81
	300	97	86
	400	96	98
3-03	100	69	60
	200	98	63
	300	95	82
	400	99	90
3-04	100	61	60
	200	94	84
	300	97	89
	400	99	97
3-05	100	64	53
	200	95	82
	300	96	90
	400	95	98
3-06	100	61	58
	200	94	78
	300	88	87
	400	100	94
3-07	100	56	61
	200	88	77
	300	91	82

	400	97	89
3-08	100	42	52
	200	82	80
	300	86	90
	400	97	92

Las composiciones 3-01 a 3-08 de la invención exhibieron un grado muy alto de eficacia herbicida sobre ABUTH y ECHCF, aún frente al estándar alto definido por Roundup⁷ Ultra.

Ejemplo 4

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 4a. BrijTM 78 de ICI es oioxietilenesteariléter que posee un promedio de 20 unidades de oxietileno por molécula. BrijTM 700 de ICI es polioxietilenesteariléter que posee un promedio de 100 unidades de oxietileno por molécula. MON 0818 de Monsanto es un agente tensioactivo basado en polioxietilen seboamina que posee un promedio de 15 unidades de oxietileno por molécula.

Las composiciones 4-01 a 4-04 y 4-08 se prepararon de la siguiente manera. Se agregó una cantidad deseada de sal de glifosato IPA en la forma de MON 0139 a una cantidad pesada de agente tensioactivo de alquiléter y/o de amina. Se aplicó calor al agente tensioactivo de alquiléter para llevarlo a una condición de fluidez antes de la adición de MON 0139. Después se agregó la cantidad necesaria de agua para llevar la concentración de glifosato y los demás ingredientes al nivel deseado. La composición fue sometida finalmente a mezclado de alto corte

usando un mezclador Silverson L4RT-A equipado con un bafle emulsor de medios, que funcionó durante 3 minutos a 7.000 r.p.m.

Las composiciones 4-05 a 4-07 y 4-09 a 4-18 contenían sílice particulado coloidal y se prepararon de la siguiente manera. Se suspendió la cantidad necesaria de sílice seleccionado en una solución concentrada de sal de glifosato IPA (MON 0139) y se agitó con enfriamiento para asegurar homogeneidad de la mezcla resultante de glifosato/sílice. En el caso de las composiciones 4-09 a 4-18 que también contenían los agentes tensioactivos de alquiléter y de amina, los agentes tensioactivos seleccionados se agregaron en la cantidad necesaria en peso. Se aplicó calor al agente tensioactivo de alquiléter para llevarlo a una condición de fluidez antes de la adición a la mezcla de glifosato/sílice. Después se agregó la cantidad necesaria de agua para llevar la concentración de glifosato y de los demás ingredientes al nivel deseado. La composición fue sometida finalmente a mezclado de alto corte usando un mezclador Silverson L4RT-A equipado con un bafle emulsor de medios, que funcionó durante 3 minutos a 7.000 r.p.m.

Se utilizaron los siguientes tipos de sílice, todos de Degussa:
A = Aerosil™ 380; B = Aerosil™ MOX-80; C = Aerosil™ MOX-170.

Todas las composiciones de este Ejemplo, excepto las composiciones 4-01 a 4-03, eran aceptablemente estables durante el almacenamiento.

Tabla 4^a

Composición concentrada	Glifosato g e.a./l	% en peso				Tipo de sílice
		Brij 78	Brij 700	MON 0818	sílice	
4-01	488	3,0				
4-02	488	4,5				
4-03	488	6,0				

4-04	488			3,0		
4-05	488				1,5	A
4-06	488				1,5	B+C (1:1)
4-07	488				3,0	A+B (1:1)
4-08	488		1,5			
4-09	488	3,0		3,0	1,5	A
4-10	488	4,5		3,0	1,5	A
4-11	488	6,0		3,0	1,5	A
4-12	488	3,0		3,0	1,5	B+C (1:1)
4-13	488	4,5		3,0	1,5	B+C (1:1)
4-14	488	6,0		3,0	1,5	B+C (1:1)
4-15	488	3,0		3,0	1,5	A+B (1:1)
4-16	488	4,5		3,0	1,5	A+B (1 :1)
4-17	488	6,0		3,0	1,5	A+B (1:1)
4-18	488		4,5	3,0	1,5	B+C (1:1)

La concentración de glifosato en todas las composiciones fue de aproximadamente 40% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 16 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 21 días después de la aplicación.

Se diluyeron los compuestos Accord⁷ y Roundup⁷ Ultra y se aplicaron como tratamientos comparativos, como en el Ejemplo 1. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 4b.

Tabla 4b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Accord ⁷	100	2	23
	200	18	50
	300	42	67
	400	63	80
Roundup ⁷ Ultra	100	20	47
	200	40	86
	300	83	98
	400	93	98
4-01	100	10	75
	200	62	83
	300	80	96
	400	93	99
4-02	100	40	60
	200	77	92
	300	87	97
	400	93	99
4-03	100	23	40
	200	38	63
	300	78	91
	400	97	91
4-04	100	20	38
	200	23	77
	300	43	94
	400	73	94
4-05	100	7	30
	200	25	37
	300	42	60
	400	67	63
4-06	100	7	30
	200	20	53
	300	52	67
	400	83	67
4-07	100	5	35
	200	20	63
	300	57	80

	400	43	85
4-08	100	22	83
	200	47	99
	300	86	98
	400	78	100
4-09	100	12	45
	200	25	77
	300	40	83
	400	37	95
4-10	100	13	53
	200	73	99
	300	85	98
	400	99	99
4-11	100	25	50
	200	60	88
	300	93	99
	400	99	99
4-12	100	25	45
	200	57	88
	300	85	97
	400	100	94
4-13	100	30	52
	200	68	87
	300	93	99
	400	100	92
4-14	100	40	45
	200	73	88
	300	81	98
	400	100	99
4-15	100	8	57
	200	33	96
	300	81	99
	400	95	99
4-16	100	10	62
	200	48	83
	300	99	98
	400	100	100
4-17	100	27	58
	200	65	92

228
83

	300	75	98
	400	93	99
4-18	100	5	40
	200	33	87
	300	55	98
	400	75	98

Ejemplo 5

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 5a.

Las composiciones 5-12 a 5-14 se prepararon de la misma manera que las composiciones 4-01 a 4-04 y 4-08 del Ejemplo 4. Las composiciones 5-01 a 5-11 y 5-15 a 5-17 se prepararon de la misma manera que las composiciones 4-09 a 4-18 del Ejemplo 4. Se utilizaron los siguientes tipos de sílice, todos de Degussa: A = Aerosil™ 380; B = Aerosil™ MOX-80; C = Aerosil™ MOX-170.

Tabla 5a

Comp. conc.	Glifosat o g e.a./l	% en peso				Tipo de sílice
		Brij 78	Ethomeen T/25	propilengl icol	sílic e	
5-01	488	3,0			0,8	A
5-02	488	6,0			1,5	B+C (1:1)
5-03	488	4,5			1,5	A
5-04	488	4,5	2,25	0,5	1,5	A+B (2:1)
5-05	488	4,5		0,5	1,5	A+B (2:1)
5-06	488	6,0		0,5	1,5	A+B (2:1)
5-07	488	3,0	1,50	0,5	1,5	A+B (2:1)
5-08	488	6,0	3,00	0,5	1,5	A+B (2:1)
5-09	488	3,0	1,50	0,5	1,5	A
5-10	488	4,5	2,25	0,5	1,5	A
5-11	488	6,0	3,00	0,5	1,5	A

5-12	488		1,50	0,5		
5-13	488		2,25	0,5		
5-14	488		3,00	0,5		
5-15	488		1,50	0,5	1,5	A+B (2:1)
5-16	488		2,25	0,5	1,5	A+B (2:1)
5-17	488		3,00	0,5	1,5	A+B (2:1)

La concentración de glifosato en todas las composiciones fue de aproximadamente 40% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 16 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 20 días después de la aplicación.

Se diluyeron los compuestos Accord⁷ y Roundup⁷ Ultra y se aplicaron como tratamientos comparativos, como en el Ejemplo 1. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 5b.

Tabla 5b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Accord ⁷	100	0	3
	200	10	12
	300	43	22
	400	47	27
Roundup ⁷ Ultra	100	13	15
	200	25	22
	300	58	53

	400	68	82
5-01	100	30	20
	200	60	53
	300	73	88
	400	87	96
5-02	100	40	23
	200	63	55
	300	88	87
	400	93	93
5-03	100	42	20
	200	72	55
	300	82	83
	400	90	88
5-04	100	60	32
	200	70	57
	300	90	88
	400	90	93
5-05	100	47	32
	200	67	57
	300	88	85
	400	94	88
5-06	100	33	37
	200	68	67
	300	82	80
	400	90	88
5-07	100	35	37
	200	67	70
	300	87	85
	400	97	93
5-08	100	32	35
	200	67	77
	300	85	92
	400	97	95
5-09	100	27	33
	200	57	67
	300	88	83
	400	93	95
5-10	100	13	33

	200	62	58
	300	80	80
	400	92	92
5-11	100	13	20
	200	60	57
	300	88	63
	400	93	82
5-12	100	10	27
	200	53	53
	300	70	67
	400	88	85
5-13	100	3	28
	200	50	57
	300	67	70
	400	90	82
5-14	100	3	28
	200	55	57
	300	70	83
	400	87	87
5-15	100	10	20
	200	58	43
	300	70	72
	400	83	85
5-16	100	12	22
	200	55	57
	300	73	77
	400	92	90
5-17	100	7	20
	200	53	55
	300	70	75
	400	85	88

Ejemplo 6

Se prepararon composiciones de tratamiento de plantas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 6a.

Las composiciones 6-01 a 6-08 son, cada una, representativas de cinco composiciones de tratamiento de plantas preparadas para proporcionar dosis de e.a. de glifosato de 100, 200, 300, 400 y 500 g e.a./ha cuando se aplicaban a razón de 93 l/ha. Las relaciones de peso de agente tensioactivo total a e.a. de glifosato se mantuvo constante en las cinco dosis de e.a. de glifosato. Las relaciones que se muestran en la Tabla 6a son sobre la base de agente tensioactivo "activo", no como un agente tensioactivo "listo para usar", con respecto a ArquadTM C-50, que se suministra a un 50% de concentración. Las composiciones de tratamiento de plantas se prepararon mezclando simplemente los ingredientes en agua a la dilución requerida. La sal de glifosato IPA se suministró como MON 0139. PlurafacTM A-38 de BASF es un agente tensioactivo de polioxietilen-C₁₆₋₁₈-alquiléter que posee un promedio de aproximadamente 27 unidades de oxietileno por molécula. ArquadTM C-50 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de cocoalquiltrimetilamonio cuaternario sin unidades de oxietileno. MON 0818 de Monsanto es un agente tensioactivo basado en polioxietilen seboamina que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula.

Tabla 6a

Composición n	Relación de peso de agente tensioactivo total / e.a. de glifosato	Agente(s) tensioactivo(s) (relación de peso)
6-01	0,4:1	Plurafac A-38
6-02	0,4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (10:1)
6-03	0,4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (2:1)
6-04	0,4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (1:1)
6-05	0,4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (1:2)
6-06	0,4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (1:10)

6-07	0,4:1	Arquad C-50
6-08	0,4:1	Plurafac A-38 + MON 0818 (1:1)

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 15 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 19 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Se rociaron dos juegos de macetas replicadas con Roundup⁷ Ultra, como primer y último juego de tratamiento aplicado. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 6b.

Tabla 6b

Composición de tratamiento de plantas	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
MON 0139	100	2	50
	200	3	30
	300	6	55
	400	6	65
	500	27	65
Roundup ⁷ Ultra (primer juego)	100	12	0
	200	6	52
	300	47	65

	400	72	70
	500	83	73
Roundup ⁷ Ultra (segundo juego)	100	4	38
	200	5	42
	300	30	63
	400	60	78
	500	68	81
6-01	100	1	33
	200	9	57
	300	48	70
	400	73	70
	500	73	82
6-02	100	4	48
	200	11	63
	300	31	68
	400	68	78
	500	75	97
6-03	100	0	23
	200	5	57
	300	9	68
	400	62	82
	500	67	79
6-04	100	5	10
	200	17	63
	300	16	68
	400	67	68
	500	72	77
6-05	100	5	27
	200	7	53

	300	47	63
	400	63	73
	500	73	80
6-06	100	4	47
	200	6	53
	300	20	62
	400	50	68
	500	70	78
6-07	100	7	48
	200	4	52
	300	7	63
	400	15	88
	500	48	80
6-08	100	2	63
	200	12	72
	300	47	82
	400	68	86
	500	77	100

La interacción sinérgica aparente de los datos de Wyrill & Burnside, *op. cit.* , entre Plurafac™ A-46 y Arquad™ C-50, a relaciones muy altas de agente tensioactivo con respecto a e.a. de glifosato, no fue evidente en esta prueba usando Plurafac™ A-38 y Arquad™ C-50 a relaciones de agente tensioactivo con respecto a los e.a. de glifosato en la presente invención, que son mucho más bajos que las de Wyrill & Burnside.

Ejemplo 7

128 g

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 7a.

Las composiciones 7-01 a 7-05 se prepararon mezclando los ingredientes en agua y agitando la mezcla sobre un baño con agitación a 50 C durante 30 minutos. Ethoquad™ C/25 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de polioxietilen - N - metilcocoalquilamonio cuaternario que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula. Ethoquad™ 18/25 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de polioxietilen-N- metilestearilamonio cuaternario que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula.

Tabla 7^a

Composición concentrada	Glifosato g e.a./l	% en peso		
		Plurafac A-38	Ethoquad C/25	Ethoquad 18/25
7-01	62	3,0		
7-02	62	2,1	0.9	
7-03	62	1,5	1,5	
7-04	62	2,1		0.9
7-05	62	1,5		1,5

La concentración de glifosato en todas las composiciones fue de aproximadamente 6% de e.a. en peso. Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicada de cada especie, en dos juegos de

tres macetas. La evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 7b.

Tabla 7b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
MON 0139	100	6	40
	200	48	52
	300	65	62
	400	70	64
	500	85	68
Roundup ⁷ Ultra	100	63	56
	200	82	77
	300	91	84
	400	96	91
	500	97	96
7-01	100	76	61
	200	89	81
	300	96	94
	400	97	96
	500	99	97
7-02	100	77	72
	200	93	92
	300	97	96
	400	98	94
	500	99	96
7-03	100	78	68

	200	94	89
	300	96	95
	400	98	97
	500	98	97
7-04	100	80	71
	200	91	86
	300	97	90
	400	98	92
	500	98	94
7-05	100	79	71
	200	94	93
	300	96	94
	400	98	94
	500	98	96

Las composiciones 7-02 a 7-05, cada una de las cuales contenía tanto un agente tensioactivo de alquiléter (PlurafacTM A-38) como un agente tensioactivo de amina (EthoquadTM C/25 o 18/25) como lo requiere la presente invención, exhibieron una mayor eficacia herbicida en esta prueba que la composición 7-01, que solamente contenía el componente alquiléter pero a la misma concentración total de agente tensioactivo.

Ejemplo 8

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 8a.

Las composiciones 8-01 a 8-06 se prepararon mezclando los ingredientes en agua y agitando la mezcla sobre un baño con agitación a 50 C durante 30 minutos. HetoxolTM CS-25 de Heterene es un agente tensioactivo de polioxietilen-C₁₆₋₁₈-alquiléter que

posee un promedio de aproximadamente 25 unidades de oxietileno por molécula. PlurafacTM A-38 de BASF es un agente tensioactivo de polioxietilen-C₁₆₋₁₈-alquiléter que posee un promedio de aproximadamente 27 unidades de oxietileno por molécula. EthomeenTM T/25 de Akzo es un agente tensioactivo de polioxietilen seboamina cuaternaria que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula. TrymeenTM 6617 de Henkel es un agente tensioactivo de polioxietilen seboamina cuaternaria que posee un promedio de aproximadamente 50 unidades de oxietileno por molécula.

Tabla 8^a

Comp. con.	Glifosat o g e.a./l	% en peso			
		Plurafac A-38	Hetoxol CS- 25	Ethomeen T/25	Trymeen 6617
8-01	62	3,0			
8-02	62	1,5		1,5	
8-03	62		3,0		
8-04	62		1,5	1,5	
8-05	62		1,5		1,5
8-06	62				3,0

La concentración de glifosato en todas las composiciones fue de aproximadamente 6% e.a. en peso. Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y se trataron mediante los procedimientos estándar descritos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 15 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

230
85

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 8b.

Tabla 8b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición
		ABUTH
MON 0139	100	0
	200	5
	300	52
	400	71
	500	77
Roundup ⁷ Ultra	100	2
	200	42
	300	78
	400	84
	500	92
8-01	100	3
	200	52
	300	79
	400	88
	500	93
8-02	100	13
	200	58
	300	75
	400	96
	500	97
8-03	100	7
	200	57
	300	77
	400	89
	500	94
8-04	100	5
	200	49
	300	82

	400	90
	500	95
8-05	100	14
	200	60
	300	76
	400	91
	500	94
8-06	100	1
	200	21
	300	71
	400	83
	500	92

Ejemplo 9

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 9a.

Las composiciones 9-01 a 9-04 se prepararon mezclando los ingredientes en agua y agitando la mezcla sobre un baño con agitación a 50 C durante 30 minutos. Las concentraciones de Arquad™ T-50, que se suministra a un 50% de concentración, se muestran en la Tabla 9a sobre una base de agente tensioactivo Aactivo®, no como un agente tensioactivo Alisto para usar®. Arquad™ T -50 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de seboalquiltrimetilamonio cuaternario sin unidades de oxietileno. Ethoquad™ C/25 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de polioxietilen - N - metilcocoalquilamonio cuaternario que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula. Ethoquad™ 18/25 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de polioxietilen - N - metilestearilamonio cuaternario que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula.

232.
97

Tabla 9a

Comp. conc.	Glifosat o g e.a./l	% en peso			
		Plurafac A-38	Arquad T- 50	Ethoquad C/25	Ethoquad 18/25
9-01	62	3,0			
9-02	62	1,5	1,5		
9-03	62	1,5		1,5	
9-06	62	1,5			

La concentración de glifosato en todas las composiciones fue de aproximadamente 6% e.a. en peso. Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y se trataron mediante los procedimientos estándar descritos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 19 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 9b.

Tabla 9b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición
		ABUTH
MON 0139	100	6
	200	12
	300	58
	400	72
	500	80
Roundup ⁷ Ultra	100	8
	200	64

L33
68.

	300	77
	400	81
	500	89
9-01	100	57
	200	76
	300	81
	400	83
	500	93
9-02	100	11
	200	75
	300	77
	400	86
	500	92
9-03	100	55
	200	76
	300	84
	400	91
	500	97
9-04	100	58
	200	76
	300	84
	400	92
	500	94

La mezcla del agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38 con un agente tensioactivo de amina sin unidades de oxietileno (ArquadTM T-50, composición 9-02) produjo una eficacia herbicida significativamente menor con glifosato que una mezcla similar con un agente tensioactivo de polioxietilenamina (EthoquadTM C/25 o 18/25, composiciones 9-03 y 9-04 respectivamente).

Ejemplo 10

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 10a.

Las composiciones 10-01 a 10-06 se prepararon mezclando los ingredientes en agua y agitando la mezcla sobre un baño con agitación a 50 °C durante 30 minutos.

Tabla 10a

Composición concentrada	Glifosato g e.a./l	% en peso	
		Hetoxol CS-25	Ethoquad 18/25
10-01	62	2,0	
10-02	62	1.6	0,4
10-03	62	1,4	0.6
10-04	62	1,0	1,0
10-05	62	0.6	1,4
10-06	62		2,0

La concentración de glifosato en todas las composiciones fue de aproximadamente 6% e.a. en peso. Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y se trataron mediante los procedimientos estándar descritos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 23 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 10b.

Tabla 10b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición
		ABUTH
MON 0139	100	1
	200	10
	300	29
	400	49
	500	77
Roundup ⁷ Ultra	100	10
	200	60
	300	82
	400	86
	500	93
10-01	100	42
	200	78
	300	88
	400	95
	500	98
10-02	100	53
	200	83
	300	96
	400	98
	500	98
10-03	100	52
	200	82
	300	92
	400	98
	500	99
10-04	100	56
	200	84
	300	96
	400	98
	500	98
10-05	100	49
	200	82
	300	96
	400	97
	500	98

10-06	100	7
	200	55
	300	75
	400	92
	500	98

Las composiciones 10-02 a 10-05 de la presente invención, que contenían mezclas de un agente tensioactivo de alquiléter (HetoxolTM CS-25) y un agente tensioactivo de amina (EthoquadTM 18/25) exhibieron una mayor eficacia herbicida que la composición 10-01 (el alquiléter sólo) o 10-06 (la amina sola) a la misma concentración total de agente tensioactivo.

Ejemplo 11

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 11a.

Las composiciones 11-01 a 11-04 se prepararon por adición a agua, en la siguiente secuencia, del agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38, luego lecitina de soja (95% fosfolípidos, Avanti), después el agente tensioactivo de amina MON 0818, a continuación estearato de butilo. Si se incluía un agente acoplante, se agregó primero al PlurafacTM A-38 antes de agregar los demás ingredientes. La mezcla resultante se homogeneizó en un mezclador durante 10 minutos y luego se colocó sobre un baño con agitación a 50 C durante 30 minutos. Finalmente se agregó sal de glifosato IPA en la forma de MON 0139 y la composición se mezcló cuidadosamente.

137
102

Tabla 11a

Comp. conc.	Glifosat o	% en peso					Agente acoplant e
		Lecit ina	Estearat o de butilo	Plurafa c A-38	MON 0818	Agente acoplant e	
11-01	220	3,0	1,5	3,0	3,0	ninguno	
11-02	357	5,0	2,5	4,5	4,5	2,5	Etanol
11-03	357	5,0	2,5	4,5	4,5	1,0	Urea
11-04	347	5,0	2,5	4,5	4,5	1,0	N(Bu) ₄ OH *

* hidróxido de tetrabutilamonio

La concentración de glifosato en la composición 11-01 fue de aproximadamente 20% e.a. en peso, en las composiciones 11-02 a 11-04 fue de aproximadamente 30% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 17 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 11b.

Tabla 11b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición
		ABUTH

MON 0139	100	22
	200	38
	400	74
	600	89
	800	92
Roundup ⁷ Ultra	100	46
	200	69
	400	96
	600	98
	800	100
11-01	100	66
	200	77
	400	96
	600	98
	800	100
11-02	100	62
	200	77
	400	97
	600	99
	800	100
11-03	100	65
	200	77
	400	96
	600	99
	800	99
11-04	100	58
	200	78
	400	97
	600	97
	800	100

Ejemplo 12

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 12a.

139^{10a}

Las composiciones 12-01 a 12-03 se prepararon mediante el siguiente procedimiento. Se agregó lecitina de soya (95% fosfolípidos, Avanti) a agua y se homogeneizó con un mezclador Variac, definido en un 30% de voltaje máximo, durante 10 minutos aproximadamente, con el fin de hidratar la lecitina. A la lecitina hidratada en agua se agregó luego el agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38, el agente tensioactivo de amina MON 0818, estearato de butilo, un agente acoplante y sal de glifosato IPA en la forma de MON 0139. La mezcla resultante se agitó primero por agitación manual y después se mezcló con un mezclador Turrax a 20.000 r.p.m. durante 8 minutos aproximadamente.

Tabla 12^a

Comp. conc.	Glifosato g e.a./l	% en peso					Agente acoplante
		Lecitina	Estearato de butilo	Plurafac A-38	MON 0818	Agente acoplante	
12-01	354	5,0	2,5	4,5	4,5	0,5	DMSO
12-02	330	4,0	2,0	6,5	6,0	1,0	Butanol
12-03	353	4,0	2,0	8,5	4,5	1,0	Butanol

La concentración de glifosato en cada composición fue de aproximadamente 30% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Un juego de tres macetas de cada tratamiento fue sometido a lluvia artificial, usando un irrigador elevado, en una cantidad de 6 mm, una hora

240
105

después de la aplicación de las composiciones de tratamiento de plantas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 18 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 12b.

Tabla 12b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición, ABUTH	
		Sin lluvia	Con lluvia
MON 0139	250	53	27
	500	82	42
	750	96	62
Roundup ⁷ Ultra	250	88	47
	500	99	70
	750	100	87
12-01	250	97	66
	500	99	83
	750	100	95
12-02	250	97	77
	500	99	90
	750	100	97
12-03	250	95	73
	500	100	86
	750	100	96

Las composiciones 12-01 a 12-03 son representativas de una realización de la presente invención en la cual se coformula un alquiléter y un agente tensioactivo de amina con glifosato de manera tal que se considera que el glifosato está fuertemente

asociado con o atrapado por agregados supramoleculares. Las composiciones 12-01 a 12-03 en la prueba en invernadero de este Ejemplo no solo exhibió una eficacia herbicida significativamente mayor con respecto a la provista por el estándar comercial Roundup⁷ Ultra en ausencia de lluvia; además, mostraron una resistencia muy mejorada las lluvias.

Ejemplo 13

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 13a.

La composición 13-01 contenía sílice particulado coloidal, AerosilTM 380 de Degussa, y se preparó de la siguiente manera. Se suspendió la cantidad necesaria de AerosilTM 380 en una solución concentrada de sal de glifosato IPA (MON 0139) y se agitó con enfriamiento para asegurar la homogeneidad de la mezcla resultante de glifosato/sílice. El agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38 se calentó para llevarlo a una condición de fluidez y después se agregó en la cantidad necesaria en peso a la mezcla de glifosato/sílice. Después se agregó la cantidad necesaria de agua para llevar la concentración de glifosato y de los demás ingredientes al nivel deseado. La composición fue sometida finalmente a mezclado de alto corte usando un mezclador Silverson L4RT-A equipado con un bafle emulsor de medios, funcionando durante 3 minutos a 7.000 r.p.m. Las composiciones 13-02 a 13-05 se prepararon mediante el procedimiento del Ejemplo 12.

L42
107

Comp. conc.	Glifosato g e.a./l	% en peso					Otro
		Lecitina	Estearato de butilo	Plurafa c A-38	MON 0818	Otro	ingredi ente
13-01	357			10,0		1,25	Aerosil 380
13-02	347	4,0	2,0	6,5	6,5	1,0	butanol
13-03	349	4,0	2,0	8,5	4,5	1,0	butanol
13-04	335	4,0	2,0	10,0	3,0	1,0	butanol
13-05	357	5,0	2,0	4,5	4,5	1,0	DMSO

La concentración de glifosato en cada composición fue de aproximadamente 30% e.a. en peso. Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y se trataron mediante los procedimientos estándar descritos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Un juego de tres macetas de cada tratamiento fue sometido a lluvia artificial, usando un irrigador elevado, con una cantidad de 6 mm, una hora después de la aplicación de las composiciones de tratamiento de plantas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 22 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 13b.

Tabla 13b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición, ABUTH	
		sin lluvia	con lluvia

MON 0139	300	68	10
	600	93	35
	900	97	60
Roundup ⁷ Ultra	300	78	57
	600	98	70
	900	100	73
13-01	300	98	70
	600	99	86
	900	100	98
13-02	300	97	67
	600	99	93 I
	900	100	93
13-03	300	98	72
	600	100	82
	900	100	97
13-04	300	98	70
	600	99	85
	900	100	93
13-05	300	100	68
	600	98	94
	900	100	98

Las composiciones 13-02 a 13-05 son representativas de una realización de la presente invención en la cual se coformula un agente tensioactivo de alquiléter y de amina con glifosato de manera tal que se considera que el glifosato está fuertemente asociado con o atrapado en agregados supramoleculares. Las composiciones 13-02 a 13-05 en la prueba de invernadero de este Ejemplo no solo exhibió una eficacia herbicida significativamente mejor con respecto a la obtenida con el estándar comercial Roundup⁷ Ultra en ausencia de lluvia, sino que además presentaron una resistencia a la lluvia muy mejorada. La composición 13-01, que contenía un agente tensioactivo de alquiléter pero no un agente tensioactivo de amina, también presentó una excelente eficacia herbicida y resistencia a la lluvia.

244
105

Ejemplo 14

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 14a.

La composición 14-01 se preparó por adición de sílice particulado coloidal (una mezcla de Aerosil™ 380 y Aerosil™ MOX-80 de Degussa, en una relación de peso de 9:1) a una solución de sal de glifosato IPA (MON 0139) y mezclado con un mezclador Turrax sobre hielo a 20.500 r.p.m. durante aproximadamente 8 minutos con el fin de formar la mezcla de glifosato/sílice. Después se agregó el agente tensioactivo de alquiléter Plurafac™ A-38 de BASF a la mezcla de glifosato/sílice y la composición resultante se mezcló con un mezclador Turrax sobre hielo a 20.500 r.p.m. durante otros 5 minutos. Las composiciones 14-02 a 14-05 se prepararon mediante el procedimiento del Ejemplo 12.

Tabla 14a

Comp. conc.	Glifosat o g e.a./l	% en peso					Otro ingrediente
		Lecitin a	Estearato de butilo	Plurafa c A-38	MON 0818	Otro	
14-01	472			13,5		2,5	sílice coloidal
14-02	351	5,0	2,5	4,5	4,5	0,5	DMSO
14-03	354	6,0	2,5	6,5	6,5	0,5	DMSO
14-04	335	5,0	2,5	6,5	4,5 ¹	0,5	butanol
14-05	357	5,0	2,5	6,5 ²	8,5	1,0	urea

¹ En esta composición se reemplazó MON 0818 por Ethoquad™ 18/25 de Akzo

² En esta composición se reemplazó Plurafac™ A-38 por Hetoxol™ CS-25 de Heterene

143
110

La concentración de glifosato en la composición 14-01 fue de aproximadamente 40% e.a. en peso. La concentración de glifosato en las composiciones 14-02 a 14-05 fue de aproximadamente 30% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas de cada especie, en dos juegos de tres macetas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 18 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 15 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 14b.

Tabla 14b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
MON 0139	100	1	4
	200	5	32
	300	45	45
	400	56	50
	500	2	59
Roundup ⁷ Ultra	100	31	44
	200	74	56
	300	88	72
	400	97	77
	500	99	86
14-01	100	53	43
	200	74	48

246.
111

	300	88	64
	400	94	78
	500	99	86
14-02	100	45	40
	200	73	52
	300	92	65
	400	97	77
	500	99	89
14-03	100	55	37
	200	79	58
	300	94	72
	400	95	74
	500	99	94
14-04	100	57	41
	200	81	61
	300	93	76
	400	96	80
	500	99	88
14-05	100	57	43
	200	81	60
	300	94	79
	400	98	82
	500	99	91

Ejemplo 15

Las composiciones concentradas acuosas 15-01 a 15-05 se prepararon de manera idéntica a las composiciones 14-01 a 14-05 respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 15a.

Tabla 15a

Comp. con.	Glifosat o g e.a./l	% en peso					Otro ingrediente
		Lecitin a	Estearato de butilo	Plurafa c A-38	MON 0818	Otro	
15-01	472			13,5		2,5	sílice coloidal

247.
112

15-02	351	5,0	2,5	4,5	4,5	0,5	DMSO
15-03	354	6,0	2,5	6,5	6,5	0,5	DMSO
15-04	335	5,0	2,5	6,5	4,5 ¹	0,5	butanol
15-05	357	5,0	2,5	6,5 ²	8,5	1,0	urea

¹ En esta composición se reemplazó MON 0818 por EthoquadTM 18/25 de Akzo

² En esta composición se reemplazó PlurafacTM A-38 por HetoxolTM CS-25 de Heterene

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH), campanilla (*Ipomoea* sp., IPOSS) y sida (*Sida spinosa*, SIDSP) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas de cada especie, en dos juegos de tres macetas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 13 días después de la siembra de IPOSS, 20 días después de la siembra de ABUTH y 24 días después de la siembra de SIDSP, y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 15 días después de la aplicación.

Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. Los resultados, promediados de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 15b.

Tabla 15b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición		
		ABUTH	IPOSS	SIDSP
MON 0139	100	1	0	13
	200	29	17	30
	400	62	63	58

148
113

	600	70	68	68
	800	81	79	73
Roundup ⁷ Ultra	100	46	6	45
	200	75	60	68
	400	90	75	84
	600	98	84	83
	800	99	94	92
15-01	100	71	11	8
	200	81	46	78
	400	93	71	84
	600	98	82	90
	800	9991	88 I	
15-02	100	61	5	48
	200	81	67	66
	400	94	81	82
	600	97	91	88
	800	98	94	91
15-03	100	66	8	51
	200	83	59	69
	400	94	75	84
	600	98	85	90
	800	99	92	93
15-04	100	71	20	57
	200	83	69	77
	400	96	81	85
	600	98	92	92
	800	99	98	94
15-05	100	68	17	68
	200	84	54	78
	400	97	81	86
	600	98	88	92
	800	99	95	94

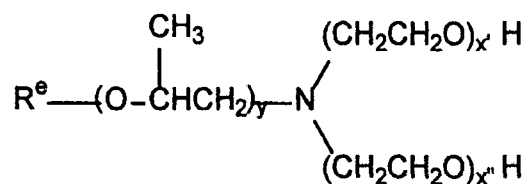
Ejemplo 16

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 16a.

L49.
114

Las composiciones 16-01 a 16-13 se prepararon todas mediante el siguiente procedimiento. Primero se calentaba el o los agentes tensioactivos si fuera necesario para llevarlos a un estado de fluidez. Se mezcló glifosato de amonio seco en polvo (MON 8750 de Monsanto) con una pequeña cantidad de agua (típicamente alrededor de 5 g por 100 g de todos los demás ingredientes) y con el o los agentes tensioactivos para obtener una mezcla húmeda que se amasó hasta producir una pasta homogénea suave de tipo masa. Esta pasta se transfirió a un extrusor radial equipado con baffles que presentaban orificios de 1 mm y se extruyó a través de estos orificios. Las cadenas resultantes de extrudado se rompían espontáneamente formando gránulos cilíndricos cortos que luego se secaron en lecho fluido.

Los agentes tensioactivos usados en las composiciones de este Ejemplo eran el agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38 de BASF y los agentes tensioactivos de amina A, B y C, respectivamente polioxietilen (20) seboamina, cloruro de polioxietilen-(10) - N - metilseboamonio (EthoquadTM T/20 de Akzo) y un agente tensioactivo de fórmula



donde Re es C₁₂₋₁₅-alquilo, y es 2 y x = + x@ es un número promedio de aproximadamente 5, como se describe en la Patente de EE.UU. N1: 5.750.468.

450
115

Composición de gránulos	% en peso				
	E.a. de glifosato	Plurafac A-38	Ag. tensioactivo amina A	Ag. tensioactivo amina B	Ag. tensioactivo amina C
16-01	68,0	21,4			
16-02	68,0	16,0	5,4		
16-03	68,0	10,7	10,7		
16-04	68,0	5,5	16,0		
16-05	68,0		21,4		
16-06	68,0	16,0		5,4	
16-07	68,0	10,7		10,7	
16-08	68,0	5,5		16,0	
16-09	68,0			21,4	
16-10	68,0	16,0			5,4
16-11	68,0	10,7			10,7
16-12	68,0	5,5			16,0
16-13	68,0				21,4

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 17 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 20 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 16b.

252
116

Tabla 16b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Roundup ⁷ Ultra	50	3	10
	100	50	53
	200	85	88
	300	90	100
	500	100	97
16-01	50	33	5
	100	70	53
	200	93	83
	300	98	92
	500	100	100
16-02	50	30	13
	100	70	67
	200	93	87
	300	100	96
	500	100	99
16-03	50	23	27
	100	68	70
	200	98	89
	300	99	95
	500	100	99
16-04	50	10	33
	100	67	73
	200	98	93
	300	99	99
	500	100	98
16-05	50	0	20
	100	33	57
	200	87	82
	300	95	93
	500	100	97
16-06	50	42	28
	100	72	60
	200	94	83
	300	100	95

152
117

	500	100	98
16-07	50	38	45
	100	75	70
	200	99	85
	300	100	99
	500	100	100
16-08	50	30	47
	100	75	70
	200	99	85
	300	99	99
	500	100	94
16-09	50	0	17
	100	33	67
	200	87	83
	300	98	94
	500	100	92
16-10	50	32	40
	100	70	57
	200	94	83
	300	100	95
	500	100	100
16-11	50	17	43
	100	67	65
	200	97	97
	300	100	97
	500	100	98
16-12	50	10	30
	100	60	65
	200	88	85
	300	98	90
.	500	100	95
16-13	50	0	20
	100	10	55
	200	65	83
	300	95	83
	500	100	100

LS3
118

Se observó una clara evidencia de interacción sinérgica entre los componentes agente tensioactivo de alquiléter y agente tensioactivo de amina de las composiciones de este Ejemplo. En el caso de los agentes tensioactivos de amina A y C, el sinergismo fue evidente con ECHCF; en el caso del agente tensioactivo de amina B, el sinergismo fue evidente con ambos ABUTH y ECHCF.

Ejemplo 17

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 17a.

Las composiciones 17-01 a 17-10 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16. Las composiciones 17-06 a 17-10 contenían, además de la sal de amonio de glifosato y el o los agentes tensioactivos, sulfato de amonio. Este se agregó a la mezcla húmeda durante el amasado de la misma.

Tabla 17a

Composición de gránulos	% en peso			
	e.a. Glifosato	Plurafac A-38	agente tensioactivo de amina A	sulfato de amonio
17-01	68,0	21,0		
17-02	68,0	15,8	5,2	
17-01	68,0	10,5	10,5	
17-04	68,0	5,2	15,8	
17-05	68,0		21,0	
17-06	34,0	10,3		50,0
17-07	34,0	7,8	2,5	50,0
17-08	34,0	5,2	5,2	50,0
17-09	34,0	2,5	7,8	50,0
17-10	34,0		10,3	50,0

254
119

Se cultivaron plantas del género *Eroduan* (*Erodium* sp. EROSS) y hierba azulada anual (*Poa annua*, POAAN) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 41 días después de la siembra de EROSS y POAAN y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 21 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento. se muestran en la Tabla 17b.

Tabla 17b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		EROSS	POAAN
Roundup ⁷ Ultra	400	50	30
	600	75	43
	800	88	60
	1000	97	75
17-01	400	77	40
	600	87	63
	800	88	68
	1000	95	70
17-02	400	70	22
	600	85	42
	800	95	53
	1000	90	75
17-03	400	78	30
	600	90	45
	800	93	65
	1000	95	68

255
120

17-04	400	72	37
	600	88	53
	800	93	53
	1000	93	67
17-05	400	52	28
	600	67	42
	800	83	42
	1000	95	63
17-06	400	68	38
	600	90	45
	800	92	48
	1000	97	62
17-07	400	80	40
	600	88	45
	800	97	62
	1000	95	68
17-08	400	82	48
	600	92	63
	800	98	60
	1000	97	78
17-09	400	73	53
	600	88	60
	800	90	63
	1000	97	88
17-10	400	55	37
	600	80	48
	800	85	48
	1000	92	62

Se observó una interacción sinérgica evidente entre el agente tensioactivo de alquiléter y el agente tensioactivo de amina de las composiciones de este Ejemplo con EROSS y POAAN en el caso de las composiciones 17-07 a 17-09 que contenían sulfato de amonio.

Ejemplo 18

236
pi

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 18a.

Las composiciones 18-01 a 18-05 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16 y eran idénticas a las composiciones 17-01 a 17-05, respectivamente.

Tabla 18a

Composición de gránulos	% en peso			
	E.a. Glifosato	Plurafac A- 38	agente tensioactivo de amina A	sulfato de amonio
18-01	68,0	21,0		
18-02	68,0	15,8	5 2	
18-03	68,0	10,5	10,5	
18-04	68,0	5,2	15,8	
18-05	68,0		21,0	

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 18 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 17 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 18b.

LS7.
122

Tabla 18b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Roundup ⁷ Ultra	100	18	35
	200	83	70
	300	90	92
	400	99	90
	600	98	90
18-01	100	53	35
	200	85	73
	300	97	85
	400	100	94
	600	100	98
18-02	100	68	47
	200	94	77
	300	99	87
	400	100	95
	600	100	99
18-03	100	60	50
	200	95	80
	300	97	93
	400	100	95
	600	100	98
18-04	100	40	50
	200	85	78
	300	98	90
	400	99	95
	600	100	99
18-05	100	10	27
	200	78	58
	300	83	77
	400	90	87
	600	99	93

Se observó una evidente interacción sinérgica entre el componente agente tensioactivo de alquiléter y agente

LS 8
123

tensioactivo de amina de las composiciones de este Ejemplo con ABUTH y ECHCF.

Ejemplo 19

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 19a.

Las composiciones 19-01 a 19-10 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16. Las composiciones 19-06 a 19-10 contenían, además de sal de amonio de glifosato y uno o varios agentes tensioactivos, sulfato de amonio. Este se agregó a la mezcla húmeda durante el amasado de la misma. Las composiciones 19-01 a 19-10 eran idénticas a las composiciones 17-01 a 17-10, respectivamente.

Tabla 19a

Composición de gránulos	% en peso			
	e.a. Glifosato	Plurafac A- 38	agente tensioactivo de amina A	Sulfato de amonio
19-01	68,0	21,0		
19-02	68,0	15,8	5,2	
19-03	68,0	10,5	10,5	
19-04	68,0	5,2	15,8	
19-05	68,0		21,0	
19-06	34,0	10,3		50,0
19-07	34,0	7,8	2,5	50,0
19-08	34,0	5,2	5,2	50,0
19-09	34,0	2,5	7,8	50,0
19-10	34,0		10,3	50,0

Se cultivaron plantas de nabo (*Brassica juncea*, BRSJU) y bromo pubescente (*Bromus tectorum*, BROTE) y se trataron mediante los

LS9
124

procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 25 días después de la siembra de BRSJU y BROTE y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 18 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 19b.

Tabla 19b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		BRSJU	BROTE
Roundup ⁷ Ultra	300	48	90
	400	62	93
	600	65	97
	800	88	99
19-01	300	42	52
	400	60	67
	600	80	85
	800	83	90
19-02	300	43	53
	400	75	88
	600	77	98
	800	88	99
19-03	300	50	82
	400	82	93
	600	90	97
	800	92	100
19-04	300	52	80
	400	75	94
	600	85	98
	800	92	100

260
p25

19-05	300	52	63
	400	68	90
	600	87	98
	800	87	98
19-06	300	57	65
	400	58	85
	600	78	93
	800	85	99
19-07	300	47	57
	400	73	83
	600	83	97
	800	90	100
19-08	300	52	88
	400	82	94
	600	85	98
	800	92	99
19-09	300	62	80
	400	78	87
	600	92	99
	800	90	100
19-10	300	47	60
	400	63	87
	600	83	97
	800	92	99

Se observó una evidente interacción sinérgica entre el componente tensioactivo de alquiléter y el componente tensioactivo de amina de las composiciones de este Ejemplo con BRSJU y BROTE.

Ejemplo 20

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 20a.

LG 1
126

Las composiciones 20-01 a 20-04 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16. Estas composiciones contenían, además de sal de amonio de glifosato y agente(s) tensioactivo(s), polietilenglicol que presentaba un peso molecular promedio de aproximadamente 8000 (PEG 8000). Este se calentó hasta alcanzar un estado de fluidez y se agregó a la mezcla húmeda durante el amasado de la misma. Los agentes tensioactivos utilizados en las composiciones de este Ejemplo fueron los siguientes agentes tensioactivos de alquiléter: polioxietilenesteariléter que posee un promedio de aproximadamente 10 unidades de oxietileno por molécula (estearet-10, BrijTM 76 de ICI) y polioxietilenesteariléter que posee un promedio de aproximadamente 20 unidades de oxietileno por molécula (estearet-20, EmthoxTM 5888 de Henkel). Las composiciones que se incluyeron a efectos comparativos contenían otros agentes tensioactivos no iónicos: polioxietilendodecilfenol que posee un promedio de aproximadamente 10 unidades de oxietileno por molécula (POE(10) - dodecilfenol) o polioxietilensorbitanlauriléster que posee un promedio de aproximadamente 20 unidades de oxietileno por molécula (TweenTM 20 de ICI). El agente tensioactivo de amina en todas las composiciones era cloruro de polioxietilen-N- metilseboamonio que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula (EthoquadTM T/25 de Akzo) y cloruro de polioxietilen - N - metilestearilamonio que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula (EthoquadTM 18/25 de Akzo). Se comprenderá que estos dos agentes tensioactivos de amina son muy similares, ya que solamente difieren en la hidrogenación del grupo seboalquilo que provee una porción estearilo en EthoquadTM 18/25.

162
127

Tabla 20a

Composición de gránulos	% en peso				Ag. Tensioactivo no iónico
	e.a. de glifosato	ag. tensioactivo no iónico	Ethoquad T/25	PEG 8000	
20-01	64,5	10,0	20,0	10,0	Tween 20
20-02	64,5	10,0	20,0 ¹	10,0	POE(10) dodecilfenol
20-03	64,5	10,0	20,0	10,0	Estearat-10
20-04	64,5	10,0	20,0	10,0	Estearat-20

1 EthoquadTM 18/25 en lugar de EthoquadTM T/25

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 18 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 17 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. También se incluyó la composición 16-05 del Ejemplo 16 como tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 20b.

Tabla 20b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Roundup ⁷ Ultra	100	20	30
	200	78	65
	300	97	72

163
128

	500	100	96
16-05	100	5	30
	200	63	63
	300	85	70
	500	100	77
20-01	100	2	43
	200	72	67
	300	96	73
	500	100	82
20-02	100	5	13
	200	67	68
	300	85	75
	500	99	77
20-03	100	12	40
	200	88	67
	300	96	73
	500	99	92
20-04	100	75	45
	200	98	73
	300	99	77
	500	100	90

Las composiciones 20-03 y 20-04 de la invención presentaron una mayor eficacia herbicida que las composiciones 20-01 ó 20-02, en especial con ABUTH. La eficacia herbicida superior de la composición 20-04, que contenía el agente tensioactivo de alquiléter estearet-20 y el agente tensioactivo de amina Ethoquad™ T/25, era particularmente marcada.

Ejemplo 21

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 21a.

Las composiciones 21-01, 21-03 y 21-04 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16 y eran

LB4
129

idénticas a las composiciones 20-01, 20-03 y 20-04 respectivamente.

Tabla 21a

Composición de gránulos	% en peso				Ag. tensioactivo no iónico
	E.a. de glifosato	agente tensioactivo no iónico	Ethoqua d T/25	PEG 8000	
21-01	64,5	10,0	20,0	10,0	Tween 20
21-03	64,5	10,0	20,0	10,0	Estearat-10
21-04	64,5	10,0	20,0	10,0	Estearat -20

Se cultivaron plantas del género *Kochia* (*Kochia scoparia*, KCHSC), bromo pubescente (*Bromus tectorum*, BROTE) y trigo de invierno (*Triticum aestivum*, TRZAW) y se trataron mediante los procedimientos estándar descritos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a seis macetas replicadas de KCHSC. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 35 días después de la siembra de KCHSC, 27 días después de la siembra de BROTE y 14 días después de la siembra de TRZAW. La evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 15 días después de la aplicación a KCHSC y 21 días después de la aplicación a BROTE y TRZAW.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. También se incluyó la composición 16-05 del Ejemplo 16 como tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las repeticiones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 21 b.

16S
130

Tabla 21b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición		
		KCHSC	BROTE	TRZAW
Roundup ⁷ Ultra	100	37	46	33
	200	83	86	76
	400	99	92	97
	600	100	99	97
16-05	100	36	12	50
	200	82	63	81
	400	98	82	99
	600	100	100	100
21-01	100	35	28	59
	200	84	74	87
	400	99	92	100
	600	100	98	100
21-03	100	43	36	56
	200	77	90	94
	400	96	99	98
	600	100	100	99
21-04	100	44	43	37
	200	92	73	91
	400	100	99	100
	600	100	100	100

Ejemplo 22

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 22a.

Las composiciones 22-01 a 22-17 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16. Todas las composiciones contenían el agente tensioactivo de amina A del Ejemplo 16. Los agentes tensioactivos de alquiléter utilizados en las composiciones de este Ejemplo fueron: polioxietilen(C₁₂-alquil)éter que posee un promedio de 4 unidades aproximadamente

266
(3)

de oxietileno por molécula (lauret-4, Brij™ 30 de ICI), polioxietilen(C₁₂-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 12 unidades de oxietileno por molécula (lauret-12, Trycol™ 5967 de Henkel), polioxietilen(C₁₂-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 23 unidades de oxietileno por molécula (lauret-23, Trycol™ 5964 de Henkel), polioxietilen(C₁₈-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 5 unidades de oxietileno por molécula (estearet-5), polioxietilen(C₁₈-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 10 unidades de oxietileno por molécula (estearet-12, Brij™ 76 de ICI), polioxietilen(C₁₈-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 20 unidades de oxietileno por molécula (estearet-20, Emthox™ 5888 de Henkel), polioxietilen(C₁₈-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 30 unidades de oxietileno por molécula (estearet-30, STA-30 de Heterene) y polioxietilen(C₁₆₋₁₈-alquil)éter que posee un promedio de aproximadamente 23 unidades de oxietileno por molécula (cetearet-23, Plurafac™ A-38 de BASF).

Tabla 22a

Composición de gránulos	% en peso			Ag. tensioactivo de alquiléter
	E.a. de glifosato	Ag. tensioactivo de alquiléter	Ag. tensioactivo de amina A	
22-01	68,0	21,4		Lauret-4
22-02	68,0	10,7	10,7	Lauret-4
22-03	68,0	21,4		Lauret-12
22-04	68,0	10,7	10,7	Lauret-12
22-05	68,0	21,4		Lauret-23
22-06	68,0	10,7	10,7	Lauret-23
22-07	68,0	21,4		Estearet-5
22-08	68,0	10,7	10,7	Estearet-5
22-09	68,0	21,4		Estearet-10

L67
152

22-10	68,0	10,7	10,7	Estearet-10
22-11	68,0	21,4		Estearet-20
22-12	68,0	10,7	10,7	Estearet-20
22-13	68,0	21,4		Estearet-30
22-14	68,0	10,7	10,7	Estearet-30
22-15	68,0	21,4		Cetearet-23
22-16	68,0	10,7	10,7	Cetearet-23
22-17	68,0		21,4	ninguno

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 17 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 15 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 22b. En los casos donde una mezcla de agentes tensioactivos de alquiléter y de amina producían una eficacia herbicida que era por lo menos igual a la mejor de los agentes tensioactivos de alquiléter o de amina solos, a la misma concentración total de agente tensioactivo, el porcentaje promedio de inhibición *nn* para dicha mezcla se resalta de la siguiente manera: ** *nn* **.

Tabla 22b

Composición concentrada	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición	
		ABUTH	ECHCF
Roundup ⁷ Ultra	100	50	28
	200	85	40

L68
133

	300	99	57
	500	100	89
22-01	100	0	3
	200	10	8
	300	70	33
	500	80	45
22-02	100	0	** 37 **
	200	63	22
	300	80	55
	500	90	** 90 **
22-03	100	0	30
	200	60	38
-	300	82	53
	500	90	90
22-04	100	** 27 **	** 33 **
	200	78	40
	300	** 92 **	55
	500	98	** 93 **
22-05	100	5	33
	200	73	43
	300	90	57
	500	95	92
22-06	100	2	** 35 **
	200	73	42
	300	87	** 73 **
	500	94	** 100 **
22-07	100	0	8
	200	8	27
	300	32	43
	500	55	47
22-08	100	3	** 37 **
	200	** 85 **	** 48 **
	300	** 96 **	** 70 **
	500	** 99 **	** 95 **
22-09	100	5	20
	200	78	32
	300	88	47
	500	92	97

22-10	100	**55 **	** 38 **
	200	** 83 **	** 47 **
	300	** 93 **	** 73 **
	500	** 99 **	** 100 **
22-11	100	53	35
	200	87	47
	300	96	75
	500	99	98
22-12	100	** 78 **	** 35 **
	200	** 93 **	45
	300	** 98 **	** 87 **
	500	** 100 **	97
22-13	100	73	30
	200	87	38
	300	97	57
	500	99	95
22-14	100	** 77**	** 33 **
	200	** 87 **	** 47 **
	300	** 97 **	** 62 **
	500	** 99 **	** 95 ** I
22-15	100	75	28
	200	89	45
	300	98	77
	500	100	95
22-16	100	** 77 **	** 35 **
	200	88	** 47 **
	300	** 98 **	** 88 **
	500	99	** 99 **
22-17	100	13	27
	200	80	42
	300	83	60
	500	99	73

A partir de los datos de la Tabla 22b se puede observar que cuando el agente tensioactivo de alquiléter tenía un grupo alquilo(C_{12}) relativamente corto, como en las composiciones 22-01 a 22-06, había algunos casos esporádicos en que la mezcla con el agente tensioactivo de amina A producía una eficacia herbicida

170.
(3)

por lo menos igual a la mejor eficacia del alquiléter o de la amina. Con alquiléteres de cadena más larga (C_{16-18}), sin embargo, era común y no una excepción un rendimiento igual a superior de la mezcla con el agente tensioactivo de amina A (en comparación con cualquier agente tensioactivo solo). En algunos casos hubo evidencia de una interacción sinérgica muy dramática. El mayor grado de eficacia herbicida se obtuvo con alquiléteres de C_{16-18} que presentaban 20 o más unidades de oxietileno por molécula.

Ejemplo 23

Las composiciones concentradas acuosas 23-01 y 23-02 se prepararon con sal de glifosato IPA e ingredientes excipientes tal como se muestra en la Tabla 23a. NeodolTM 25-9 de Shell es un agente tensioactivo de polioxietilen- C_{13} -alquiléter que posee un promedio de aproximadamente 9 unidades de oxietileno por molécula. BrijTM 56 de ICI es un agente tensioactivo de polioxietilencetiléter que posee un promedio de aproximadamente 10 unidades de oxietileno por molécula. RhodaquatTM DAET de Rhodia es un agente tensioactivo de disoalquilsulfato de amonio cuaternario sin unidades de oxietileno. EthoquadTM T/25 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de polioxietilen seboalquiltrimetilamonio cuaternario que posee un promedio de aproximadamente 15 unidades de oxietileno por molécula. Las composiciones 23-01 y 23-02 se prepararon mezclando los ingredientes con calentamiento y agitación hasta que la mezcla resultante era homogénea. La composición 23-01 solamente se incluyó con fines comparativos.

Tabla 23a

L+L
136

Composición concentrada	Glifosato g e.a./l	% en peso			
		Neodol 25-9	Brij 56	Rhodaquat DAET	Ethoquad T/25
23-01	345	7,5		7,5	
23-02	349		7,5		7,5

La concentración de glifosato en cada una de las composiciones 23-01 y 23-02 fue de aproximadamente 30% e.a. en peso.

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente, excepto que cada tratamiento se aplicó a 6 macetas replicadas, en dos juegos de tres macetas. Un juego de tres macetas de cada tratamiento fue sometido a lluvia artificial, usando un irrigador elevado, con una cantidad de 6 mm, una hora después de la aplicación de las composiciones de tratamiento de plantas. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 18 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación.

Además de las composiciones 23-01 y 23-02, se incluyó la composición 12-01 del Ejemplo 12 en la prueba de este Ejemplo. Los compuestos MON 0139 y Roundup⁷ Ultra se diluyeron y se aplicaron como tratamientos comparativos. También se incluyó el compuesto MON 0139 como tratamiento comparativo, se diluyó y se aplicó en una mezcla de tanque con el agente tensioactivo organosiliconado SilwetTM L-77 de OSi Specialties Group de Witco Corp., a razón de 0,5% en volumen. Los resultados, promediados

172
137

para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 23b.

Tabla 23b

Composición	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición, ABUTH	
		sin lluvia	con lluvia
MON 0139	250	19	0
	500	63	0
	750	78	9
Roundup ⁷ Ultra	250	78	43
	500	98	50
	750	98	69
MON 0139 + Silwet L-77	250	75	69
	500	94	95
	750	98	97
12-01	250	82	53
	500	98	80
	750	99	80
23-01	250	60	10
	500	92	46
	750	98	62
23-02	250	84	68
	500	98	94
	750	98	98

La composición 23-02 de la presente invención presentó un grado de resistencia a la lluvia notoriamente alto en esta prueba, igual al de la resistencia a la lluvia del estándar MON 0139 + SilwetTM L-77. La composición 12-01 de la presente invención también presentó una resistencia a la lluvia marcadamente superior a la del estándar comercial Roundup⁷ Ultra. La composición comparativa 23-01 presentó una resistencia a la lluvia muy pobre.

L73
138

Se repitió la prueba de este Ejemplo. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se volvieron a repetir 18 días después de la siembra de ABUTH y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 14 días después de la aplicación. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 23c.

Tabla 23c

Composición	Dosis de glifosato g e.a./ha	% de inhibición, ABUTH	
		sin. lluvia	con lluvia
MON 0139	250	2	0
	500	73	0
	750	81	2
Roundup ⁷ Ultra	250	87	53
	500	98	65
	750	98	67
MON 0139 + Silwet L-77	250	88	93
	500	99	98
	750	99	99
12-01	250	78	55
	500	97	81
	750	99	91
23-01	250	84	12
	500	98	63
	750	87	63
23-02	250	87	67
	500	98	94
	750	99	96

14
139

Los resultados de esta prueba repetida eran coherentes con los de la primera prueba que se muestran en la Tabla 23b.

Ejemplo 24

Se examinaron muestras de las siete composiciones concentradas acuosas líquidas 24-01 a 24-07 por espectroscopía NMR de protones usando el método de gradiente de campos pulsátiles de Wu et al, op cit, con el fin de medir las tasas de difusión. Los ingredientes excipientes de las composiciones eran los detallados en la Tabla 24. Cada composición contenía sal de isopropilamonio de glifosato a una concentración de 30% e.a. en peso. Las composiciones se prepararon mediante los procedimientos descriptos anteriormente en este documento. Se estudiaron tres preparaciones separadas de la composición 24-04 y dos preparaciones separadas de la composición 24-05. El agente tensioactivo de alquiléter era Plurafac™ A-38 de BASF en todas las composiciones excepto en la composición 24-01, en la cual se utilizó el compuesto Hetoxol™ CS de Heterene muy similar. El agente tensioactivo de amina en todas las composiciones era MON 0818 de Monsanto. El agente acoplante era DMSO en todas las composiciones excepto en la composición 24-01, en la cual se reemplazó DMSO por urea.

Tabla 24

Composición concentrada	% en peso				
	ag. tensioactivo de alquiléter	ag. tensioactivo de amina	Lecitin a de soja	estearat o de butilo	agente acoplante
24-01	4,5	8,5	5,0	2,5	1,0
24-02	6,0	6,0	6,0	2,5	0,5
24-03	4,5	6,0	6,0	2,5	0,5
24-04	4,5	4,5	5,0	2,5	0,5
24-05	4,5	4,5	6,0	3,0	0,5
24-06	4,5	4,5	6,0	2,5	0,5
24-07	6,0	4,5	6,0	2,5	0,5

Se colocó una muestra de 200-500 μ I de cada composición en un tubo para NMR para la medición de la difusión usando una sonda de difusión Nalorac que presenta una bobina de difusión capaz de producir un gradiente de campo lineal a través de la muestra de aproximadamente 250 gauss/cm como respuesta a un pulso de corriente de 20 amp. El pulso de corriente se generó con un generador de gradiente Performa dentro de la consola de un espectrómetro Varian Unity 400. El espectro de NMR de protones se registró en función del gradiente de campo creciente, usando pulsos bipolares y secuencia de pulsos LEDS.

Se midió la amplitud de resonancia de glifosato en cada espectro y se graficó el logaritmo natural de la amplitud contra el gradiente de campo al cuadrado. Un ejemplo ilustrativo de dicho gráfico se muestra en la Figura 1, para la composición 24-04. Hay dos componentes lineales, correspondientes a una agrupación "libre" y una agrupación "atrapada" de glifosato, claramente distinguibles en todas las composiciones excepto en la composición 24-01, que no presentaba una agrupación "atrapada" que se pudiera medir. En las composiciones que presentan una agrupación "atrapada", los coeficientes de difusión de dicha agrupación eran extremadamente bajas, en el orden de 10^{-10} cm^2/s , lo cual indica una fuerte unión o atrapado de glifosato por estructuras supramoleculares en estas composiciones. Excepto en la composición 24-01, la agrupación "atrapada" comprendía aproximadamente de un 20% a un 80% de todo el glifosato presente.

Se encontró que la fracción de glifosato en la agrupación "atrapada" se correlacionaba con la relación de pesos de lecitina a MON 0818. Tal como se ilustra en la Figura 2, cuanto mayor era la relación de lecitina a MON 0818, mayor era la fracción de glifosato en la agrupación "atrapada".

Ejemplo 25

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos solubles en agua que contenían sal de amonio de glifosato, sal de amonio de glufosinato e ingredientes excipientes tal como se muestra en la

216
141

Tabla 25a. Las composiciones 25-01 a 25-06 se prepararon mediante el procedimiento que se describe en el Ejemplo 16, con la adición de la cantidad deseada de sal de amonio de glufosinato a la mezcla húmeda.

Tabla 25^a

Composición de gránulos	% en peso			
	e.a. de glifosato	Glufosinato e.a.	Plurafac A- 38	ag. tensioactivo de amina A
25-01	66,1	2,0		21,0
25-02	66,1	2,0	10,5	10,5
25-03	66,1	2,0	5,3	15,7
25-04	65,0	3,0		21,0
25-05	65,0	3,0	10,5	10,5
25-06	65,0	3,0	5,3	15,7

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 17 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF. La evaluación del desarrollo temprano de síntomas se efectuó 3 días después de la aplicación (DAA) y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 17 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 25b.

172.
142

Tabla 25b

Composición concentrada	Dosis de glifosato y glufosinato g e.a./ha	% de inhibición			
		ABUTH		ECHCF	
		3 DAA	17 DAA	3 DAA	17 DAA
Roundup ⁷ Ultra	100 + 0	0	34	0	37
	200+0	0	81	0	76
	400 + 0	0	97	0	93
	600 + 0	0	99	0	94
25-01	100 + 3	0	30	0	36 I
	200 + 6	0	76	0	75
	400 + 12	2	96	0	86
	600 + 18	14	98	6	93
25-02	100 + 3	0	71	0	44
	200 + 6	0	92	0	77
	400+ 12	10	95	1	88
	600 + 18	16	96	6	91
25-03	100 + 3	0	66	0	49
	200+6	0	89	0	81
	400 + 12	12	97	8	98
	600 + 18	17	99	14	93
25-04	100 + 4,5	0	32	0	35
	200 + 9	0	80	0	77
	400 + 18	12	92	4	83
	600+27	17	91	9	85
25-05	100 + 4,5	0	67	0	47
	200 + 9	5	86	0	75
	400 + 18	13	91	9	88
	600 + 27	20	94	17	92
25-06	100 + 4,5	0	70	0	53
	200 + 9	8	90	0	83
	400+ 18	14	91	11	85
	600 + 27	18	91	15	88

Las composiciones 25-02 y 25-03 de la invención permitieron obtener una eficacia herbicida superior a la de la composición 25-01 que contenía el agente tensioactivo de amina A pero que no contenía el agente tensioactivo de alquiléter PlurafacTM A-38. De

178
143

manera similar, las composiciones 25-05 y 25-06 de la invención presentaron una eficacia herbicida superior a la eficacia de la composición 25-04.

Ejemplo 26

Se prepararon composiciones concentradas en suspensión acuosas que contenían sal de isopropilamonio de glifosato, oxifluorfen y agentes tensioactivos, como se muestra en la Tabla 26a. El agente tensioactivo J es el agente tensioactivo basado en seboamina utilizado en la formulación de Roundup⁷ Ultra.

Las composiciones 26-01 y 26-02 se prepararon mediante el siguiente procedimiento. Primero se preparó una solución acuosa 10% en peso del agente tensioactivo J. A esta solución, en un recipiente de boca ancha, se agregó oxifluorfen en polvo, grado técnico (95%) en una cantidad calculada para proporcionar una suspensión 41% en peso de ingrediente activo de oxifluorfen (i.a.). El recipiente se colocó en un molino Eiger, en el cual se molió la suspensión durante 2 horas a 3000 r.p.m. sobre baño de enfriamiento a 10 °C. El análisis de partículas del oxifluorfen molido resultante presentó un diámetro medio de volumen de 2,5 µm y un diámetro mediano de volumen de 1,7 µm. El agente tensioactivo, en este caso el agente tensioactivo J, se utilizó para facilitar la operación de molienda.

Se mezcló sal de isopropilamonio de glifosato en la forma de MON 0139 (46% en peso de e.a. de glifosato) con el oxifluorfen 41% molido preparado como se describió recién en una relación de peso de e.a. de glifosato a oxifluorfen i.a. de 12:1. (Como el oxifluorfen molido contenía aproximadamente 6% en peso del agente tensioactivo J, una pequeña cantidad de este agente tensioactivo

179
144

contribuyó junto con oxifluorfen en la composición final; se considera que la cantidad es lo suficientemente pequeña como para ser despreciable en su efecto sobre la eficacia herbicida.) También se agregaron agentes tensioactivos seleccionados, tal como se muestra en la Tabla 26a, sílice particulado coloidal (una mezcla de Aerosil™ 380 y Aerosil™ MOX-80 de Degussa), propilenglicol, sulfito de sodio y agua en las cantidades enumeradas a continuación (los porcentajes son en peso):

MON 0139 (46% e.a. de glifosato)	67,00%
Oxifluorfen (41%, molido)	6,30%
Aerosil™ 380	1,45%
Aerosil™ MOX-80	0,25%
Agente(s) tensioactivo(s) y agente (véase la Tabla 26a) acoplante	
Sulfito de sodio	0,20%
Agua	hasta el 100,00%

Los ingredientes anteriores se agitaron exhaustivamente durante 5 minutos aproximadamente o hasta que se formó una suspensión homogénea. Ethoquad™ T/20 de Akzo es un agente tensioactivo de cloruro de polioxietilenseboalquilmetilamonio cuaternario que posee un promedio de aproximadamente 10 unidades de oxietileno por molécula. Plurafac™ A-38 de BASF es un polioxietilen-C₁₆₋₁₈-alquiléter que posee un promedio de aproximadamente 27 unidades de oxietileno por molécula. La composición 26-01 solamente se incluyó con fines comparativos.

Tabla 26a

Composición concentrada	% en peso					
	E.a. de glifosato	Oxifluorfen i.a.	Plurafac A-38	Ethoquad T/20	Ag. tensioactivo J ¹	Agente acoplante
	o					

180
145

26-01	30,8	2.6			14,5	0,2 ²
26-02	30,8	2.6	3,0	7,0		1,0 ³

- 1 excluyendo la cantidad menor que se agregó al oxifluorfen durante la molienda
- 2 monoetanolamina
- 3 propilenglicol

Se cultivaron plantas del género *Erodium* (*Erodium* sp, EROSS) y hierba azulada anual (*Poa annua*, POAAN) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 36 días después de la siembra de EROSS y POAAN. La evaluación del desarrollo temprano de síntomas se efectuó 4 días después de la aplicación (DAA) y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 20 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo, ya sea solo o en una mezcla de tanque con el herbicida Goal⁷ 2XL de Rohm & Haas, una formulación concentrada emulsionable de oxifluorfen. La mezcla de tanque se preparó de manera tal que se obtuvo una relación de peso 12:1 de e.a. de glifosato a oxifluorfen i.a. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 26b.

Tabla 26b

Composición concentrada	Dosis de glifosato y oxifluorfen g e.a., i.a./ha	% de inhibición			
		EROSS		POAAN	
		4 DAA	20 DAA	4 DAA	20 DAA

282
146

Roundup ⁷ Ultra	400 + 0	0	57	0	50
	600 + 0	0	72	0	63
	800 + 0	3	93	0	78
	1000+0	8	93	2	88
Roundup ⁷ Ultra +	400 + 33	10	33	12	63
Goal ⁷ 2XL, mezcla de tanque	600 + 50	17	45	13	65
	800 + 67	20	65	17	68
	1000 + 83	20	72	18	75
26-01	400 + 33	8	22	5	48
	600 + 50	18	53	10	73
	800 + 67	22	82	10	75
	1000 + 83	30	92	10	75
26-02	400 + 33	10	50	8	58
	600 + 50	15	60	8	68
	800 + 67	20	90	8	77
	1000 + 83	25	93	8	83

En esta prueba se observó un antagonismo significativo de la eficacia herbicida de glifosato, en especial con EROSS, con la adición de oxifluorfen. La composición 26-02 de la invención presentó un antagonismo muy reducido en comparación con la mezcla de tanque y también presentó un antagonismo menor que la composición 26-01.

Ejemplo 27

Se prepararon composiciones de gránulos sólidos dispersables en agua que contenían sal de amonio de glifosato, oxifluorfen y agentes tensioactivos, tal como se muestra en la Tabla 26a.

Las composiciones 27-01 y 27-02 se prepararon mediante el siguiente procedimiento. En un mezclador de alimentos se mezcló glifosato de amonio seco en polvo (MON 8750 de Monsanto), una pequeña cantidad de agua (aproximadamente 5 g por 100 g de todos

182
147

los demás ingredientes), agentes tensioactivos y sulfato de amonio, tal como se muestra en la Tabla 27a, y oxifluorfen 41% molido, preparado como se describió en el Ejemplo 26. La relación de pesos de e.a. de glifosato a i.a. de oxifluorfen fue de 12:1. Después de un mezclado exhaustivo, la mezcla húmeda resultante se extruyó y se secó como se describió en el Ejemplo 16.

Las composiciones 27-03 y 27-04 se prepararon mediante un procedimiento similar, excepto que se fundió y agregó oxifluorfen (grado técnico, 95%) a la mezcla húmeda en lugar de oxifluorfen 41% molido. La cantidad de agua que se agregó se incrementó a 7-8 g por 100 g de todos los demás ingredientes.

Tabla 27a

Composición de gránulos	% en peso				
	E.a. de glifosato	Oxifluorfen i.a.	Plurafac A- 38	Ethoquad T/20	Sulfato de amonio
27-01	37,0	3,1	6,25	6,25	40,5
27-02	37,0	3,1	3,12	9,38	40,5
27-03	37,0	3,1	6,25	6,25	40,5
27-04	37,0	3,1	3,12	9,38	40,5

Se cultivaron plantas de alcotán (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) y mijo japonés (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) y se trataron mediante los procedimientos estándar descriptos anteriormente. Las aplicaciones de las composiciones de tratamiento de plantas se efectuaron 18 días después de la siembra de ABUTH y ECHCF. La evaluación del desarrollo temprano de síntomas se efectuó 2 días después de la aplicación (DAA) y la evaluación de la eficacia herbicida se efectuó 18 días después de la aplicación.

El compuesto Roundup⁷ Ultra se diluyó y se aplicó como un tratamiento comparativo, ya sea solo o en mezcla de tanque con el

183
148

herbicida Goal⁷ 2XL de Rohm & Haas, una formulación concentrada emulsionable de oxifluorfen. La mezcla de tanque se preparó de manera tal que se obtuvo una relación de peso de e.a. de glifosato a oxifluorfen i.a. de 12:1. En esta prueba también se incluyeron las composiciones 26-01 (como tratamiento comparativo) y 26-02 del Ejemplo 26. Los resultados, promediados para todas las replicaciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 27b.

Tabla 27b

Composición concentrada	Dosis de glifosato y oxifluorfen g e.a., i.a./ha	% de inhibición			
		ABUTH		ECHCF	
		2 DAA	18 DAA	2 DAA	18 DAA
Roundup ⁷ Ultra	100 + 0	0	53	0	37
	200 + 0	0	83	0	72
	400 + 0	0	96	0	78
	600 + 0	0	100	0	87
Roundup ⁷ Ultra +	100 + 8	12	17	8	10 I
Goal ⁷ 2XL, mezcla de tanque	200 + 17	18	57	12	70
	400 + 33	27	72	18	77
	600 + 50	32	77	25	82
26-01	100 + 8	10	47	7	30
	200 + 17	15	70	10	73
	400 + 33	18	85	17	78
	600 + 50	20	87	18	87
26-02	100 + 8	8	70	7	70
	200 + 17	13	90	10	75
	400 + 33	15	98	13	82
	600 + 50	17	99	20	90
27-01	100 + 8	7	53	5	68
	200 + 17	12	78	7	75
	400 + 33	13	88	12	82

284
149

	600 + 50	18	90	17	94
27-02	100 + 8	5	67	5	72
	200 + 17	8	83	12	75
	400 + 33	12	95	15	85
	600 + 50	15	96	15	90
27-03	100 + 8	10	45	3	65
	200 + 17	18	78	10	75
	400 + 33	22	85	15	80
	600 + 50	22	93	18	83
27-04	100 + 8	7	80	3	72
	200 + 17	10	90	10	75
	400 + 33	13	98	12	82
	600 + 50	15	99	17	89

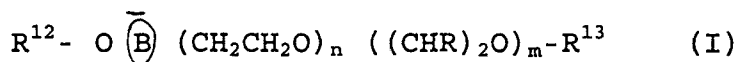
En esta prueba se observó un antagonismo significativo a la eficacia herbicida de glifosato, en especial con ABUTH, con la adición de oxifluorfen. Las composiciones 26-02 y 27-01 a 27-04 de la invención presentaron un antagonismo muy reducido en comparación con la mezcla de tanque y también presentaron un antagonismo menor que la composición 26-01.

La descripción precedente de las realizaciones específicas de la presente invención no pretende constituir una lista completa de cada realización posible de la invención. Los expertos en este campo comprenderán que se pueden efectuar modificaciones a las realizaciones específicas descriptas en esta documentación dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición concentrada líquida para aplicación en un portador acuoso al follaje de una planta para provocar un efecto biológico, que comprende

- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella
- (b) de 10% a 50% por peso, expresados como equivalente ácido, de una sustancia química exógena aniónica,
- (c) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula (I)



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene de 16 a 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a 100, m es un número promedio de 0 a 5, un R en cada grupo $\bar{B}(CHR)_2O\bar{B}$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y

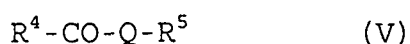
(d) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende

- (1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a 7 uniones éter y con un total de 8 a 24 átomos de carbono, y
- (2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno,

186
151

comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno; y

- (e) un sistema emulsificante que comprende acil fosfatidilcolina y un aceite de la fórmula (V):



donde R^4 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 21 átomos de carbono, R^5 es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 a 14 átomos de carbono, el número total de átomos de carbono en R^4 y R^5 es de 11 hasta 27, y Q es O ó NH; siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 : 10 a 10 : 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de 0,05 a 0,5 partes por peso por parte por peso del primer herbicida, expresada como equivalente ácido.

2. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde la sustancia química exógena aniónica se selecciona a partir del grupo que consiste en herbicidas, reguladores de crecimiento de plantas y nematocidas que tienen un peso molecular, excluyendo los contraiones, de menos de 300.
3. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde la sustancia química exógena aniónica es un herbicida

187
152

que se selecciona a partir del grupo que consiste en
acifluorfen (Acido 5-[2-cloro-4(trifluorometil)fenoxil]-2-
nitrobenzoico), asulam(metil[(4-
aminofenil)sulfonil]carbamato) ,benazolin (Acido 4-cloro-2-
oxo-3(2H)-benzotiazolácetico), bentazon (3(1-metiletil)-
(1H)-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)ona 2,2-dioxido), bilanafos
(4-(hidroximetilfosfinil)-L-2-aminobutanoil-L-alanil-L-
alanina), bromacil (5-bromo-6-metil-3-(1-metilpropil)-
2,4(1H,3H)pirimidinadiona), bromoxinil (3,5-dibromo-4-
hidroxibenzonitrilo), carfentrazone (Acido α ,2-dicloro-5-[4-
(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-
1-ilo]-4-fluorobencenopropanoico), cloramben (Acido 3-amino-
2,5-diclorobenzoico), clopiralid (Acido 3,6-dicloro-2-
piridinacarboxílico), 2,4-D (Acido (2,4-
diclorofenoxi)acético), 2,4-DB (Acido 4-(2,4-
diclorofenoxi)butanoico), dalapon (Acido 2,2-
dicloropropanoico), dicamba (Acido 3,6-dicloro-2-
metoxibenzoico), diclorprop (Acido(±)-2-(2,4-
diclorofenoxi)propanoico, diclofop (Acido(±)-2-[4-(2,4-
diclorofenoxi)fenoxi]propanoico), endotal (Acido 7-
oxabicciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico), fenac (Acido
2,3,6-triclorobencenoacético), fenoxaprop (Acido(±)-2-[4-
[(6-cloro-2-benzoxazolil)oxi]fenoxi]propanoico), flamprop
(N-benzoil-N-(3-cloro-4fluorofenil)-DL-alanina), fluazifop
(Acido(R)-2-[4-[[5-(trifluorometil)-2-
piridinil]oxi]fenoxi]propanoico), flumiclorac (Acido [2-
cloro-4-fluoro-5-(1,3,4,5,6,7-hexahidro-1,3-dioxo-2H-
isoindol-2-ilo)fenoxi]acético), fluoroglicofen
(carboximetil-5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-
nitrobenzoato), fomesafen (5-[2-cloro-4-
(trifluorometil)fenoxi]-N-(metilsulfonil)-2-nitrobenzamida),

188
153

fosamine (Etil- hidrógeno (aminocarbonil) fosfonato),
glufosinato (Acido 2-amino-4-(hidroximetilfosfinil)butanoico), glifosato (N-(fosfonometil)glicina), haloxifop (Acido(±)-2-[4-[[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]fenoxi]propanoico),
imazameth (Acido(±)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridinacarboxílico),
imazametabenz (Acido(±)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-4(y5)-metilbenzoico),
imazamox (Acido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-(metoximetil)-3-piridinacarboxílico),
imazapic (Acido(±)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridinacarboxílico),
imazapyr (Acido(±)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-piridinacarboxílico), imazaquin
(Acido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolinacarboxílico), imazetapyr (Acido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridinacarboxílico), ioxinil (4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitrilo), MCPA (Acido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético), MCPB (Acido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butanoico), mecoprop (Acido(±)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico), ácido metilarsónico, naptalam (Acido 2-[(1-naftalenilamino)carbonil]benzoico, ácido nonanoico,
picloram (Acido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinacarboxílico), quinclorac (Acido 3,7-dicloro-8-quinolinacarboxílico), quizalofop (Acido (R)-2-[4-[(6-cloro-2-quinoxalini]oxi]fenoxi]propanoico), ácido sulfámico,
2,3,6-TBA (Acido 2,3,6-triclorobenzoico), TCA (Acido tricloroacético), triclopyr (Acido [(3,5,6-tricloro-2-

189
15A

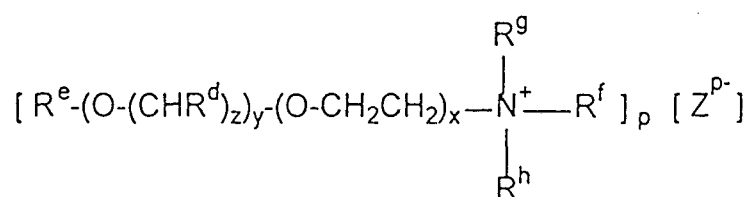
piridinil)oxilacético) y sus sales agronómicamente aceptables.

4. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde la sustancia química exógena es un herbicida de glifosato (N-(fosfonometil)glicina).
5. La composición concentrada líquida de la reivindicación 4 en donde el glifosato (N-(fosfonometil)glicina) está presente predominantemente en la forma de una sal soluble en agua que tiene un contraión catiónico de bajo peso molecular de 100, o una mezcla de dichas sales.
6. La composición concentrada líquida de la reivindicación 5 en donde el contraión catiónico se selecciona de cationes de sodio, potasio, amonio, dimetilamonio, isopropilamonio, monoetanolamonio y trimetilsulfonio.
7. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde, en la fórmula (I) del componente de agente tensioactivo de alquiléter, R^{12} es un grupo lineal C_{16} o C_{18} alquilo, alquenilo o alcadienilo, o el componente de agente tensioactivo de alquiléter es una mezcla de agentes tensioactivos que tienen varios grupos R^{12} o se deriva de un aceite o grasa natural.
8. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde, en la fórmula (I) del componente de agente tensioactivo de alquiléter, n es de 7 a 50, m es 0 y R^{13} es hidrógeno.

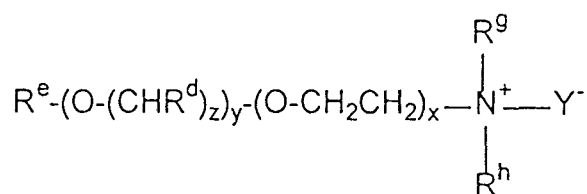
190
155

9. La composición concentrada líquida de la reivindicación 8 en donde, en la fórmula (I) del componente de agente tensioactivo de alquiléter, n es de 10 a 40.

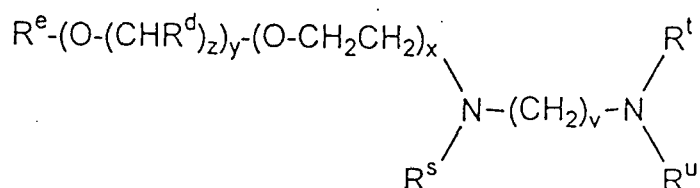
10. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde el componente de agente tensioactivo de amina comprende uno o más agentes tensioactivos donde cada uno tiene un pH de 4, la fórmula (II)



o la fórmula (III)



o la fórmula (IV)



en donde, en las fórmulas (II), (III) y (IV):

R^e es hidrógeno o un grupo C₈₋₂₀ hidrocarbilo alifático lineal o ramificado;

cada z es independientemente 2 ó 3;

cada R^d es hidrógeno o metilo, donde si z es 2, al menos un

R^d en los dos grupos (B) (CH R^d) (B) es metilo;

191/136

y es de 0 a 7, de manera tal que la cantidad total de átomos de carbono en el grupo $R^f \bar{B} (O(CHR^d)_z)_y \bar{B}$ es de 8 a 24;

x es de 0 a 5;

R^f es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o bencilo;

R^g es C_{1-4} alquilo o $\bar{B} (CH_2CH_2-O)_x R^c$, y R^h es C_{1-4} alquilo o $\bar{B} (CH_2CH_2-O)_{x=} R^c$, donde R^c es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y $x=$ y $x==$ son números promedio de modo tal que $x + x= + x==$ es de 1 a 50;

Z^{p-} es un anión adecuado, y p es 1 ó 2;

Y^- es un grupo aniónico seleccionado entre $\bar{B}O^-$, $-(CHR^b)_w \bar{B}COO^-$ y $\bar{B} (CHR^b)_w \bar{B}SO_3^-$ donde w es de 1 a 3 y cada R^b es independientemente hidrógeno, hidroxilo, C_{1-4} alquilo o hidroxil $\bar{B} (C_{1-4}$ alquilo);

v es un número de 2 a 6; y

R^s , R^t y R^u son independientemente C_{1-4} alquilo o $\bar{B} (CH_2CH_2-O)_k R^c$, donde R^c es hidrógeno, C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y cada k es un número promedio de modo tal que la cantidad total de unidades de (CH_2CH_2-O) en una molécula del agente tensioactivo de amina es de 1 a 50.

11. La composición concentrada líquida de la reivindicación 10 en donde el componente de agente tensioactivo de amina comprende uno o más agentes tensioactivos de la fórmula (II) seleccionados de polioxietilen alquilaminas, polioxietilen alquileteraminas, sales de polioxietilen N-metil alquilamonio, sales de polioxietilen N-metil alquileteramonio y sales de polioxipropilen amonio cuaternario.

12. La composición concentrada líquida de la reivindicación 10 en donde el componente de agente tensioactivo de amina

192
157

- comprende uno o más poloxietilen C_{12-18} alquilaminas (2-20) y/o cloruros de alquilamonio.
13. La composición concentrada líquida de la reivindicación 10 en donde el componente de agente tensioactivo de amina comprende uno o más agentes tensioactivos de fórmula (III) seleccionados de óxidos de polioxietilen alquilaminas y óxidos de polioxietilen alquileteraminas.
 14. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde la relación del componente de agente tensioactivo de alquileter al componente de agente tensioactivo de amina es de 1 : 5 a 5 : 1 por peso.
 15. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde la relación del componente de agente tensioactivo de alquileter al componente de agente tensioactivo de amina es de alrededor de 1 : 3 a alrededor de 3 : 1 por peso.
 16. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde la relación de agente tensioactivo a sustancia química exógena aniónica, expresada como equivalentes ácidos, es de 0,1 : 1 a 0,4 : 1 por peso.
 17. La composición concentrada líquida de la reivindicación 1 en donde el aceite en el sistema emulsificante es un C_{1-4} alquiléster de un C_{12-18} ácido graso.
 18. Un método para provocar un efecto biológico en una planta, donde el método comprende diluir una composición concentrada líquida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en agua

193
158

para formar una composición para tratamiento de plantas, y
aplicar una cantidad biológicamente efectiva de la
composición para tratamiento de plantas al follaje de la
planta.

COLO 01759-801-001-9

MRE-MONSANTO.DOC

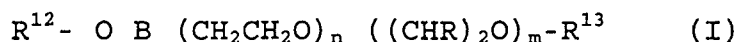
COMPOSICIONES HERBICIDAS MEJORADAS

RESUMEN

193A
(59)

La invención se refiere a una composición concentrada líquida para aplicación en un portador acuoso al follaje de una planta para provocar un efecto biológico, que comprende

- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella
- (b) de 10% a 50% por peso, expresados como equivalente ácido, de una sustancia química exógena aniónica,
- (c) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula (I)

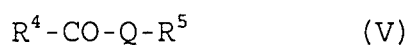


donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene de 16 a 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a 100, m es un número promedio de 0 a 5, un R en cada grupo $B((CHR)_2O)B$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y (d) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende (1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí

193B
160

por 0 a 7 uniones éter y con un total de 8 a 24 átomos de carbono, y (2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno; y

(e) un sistema emulsificante que comprende acil fosfatidilcolina y un aceite de la fórmula (V):



donde R^4 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 21 átomos de carbono, R^5 es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 a 14 átomos de carbono, el número total de átomos de carbono en R^4 y R^5 es de 11 hasta 27, y Q es O ó NH; siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 : 10 a 10 : 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de 0,05 a 0,5 partes por

peso por parte por peso del primer herbicida,
expresada como equivalente ácido.

193C

161

194
162

1/1

ln (amplitud)

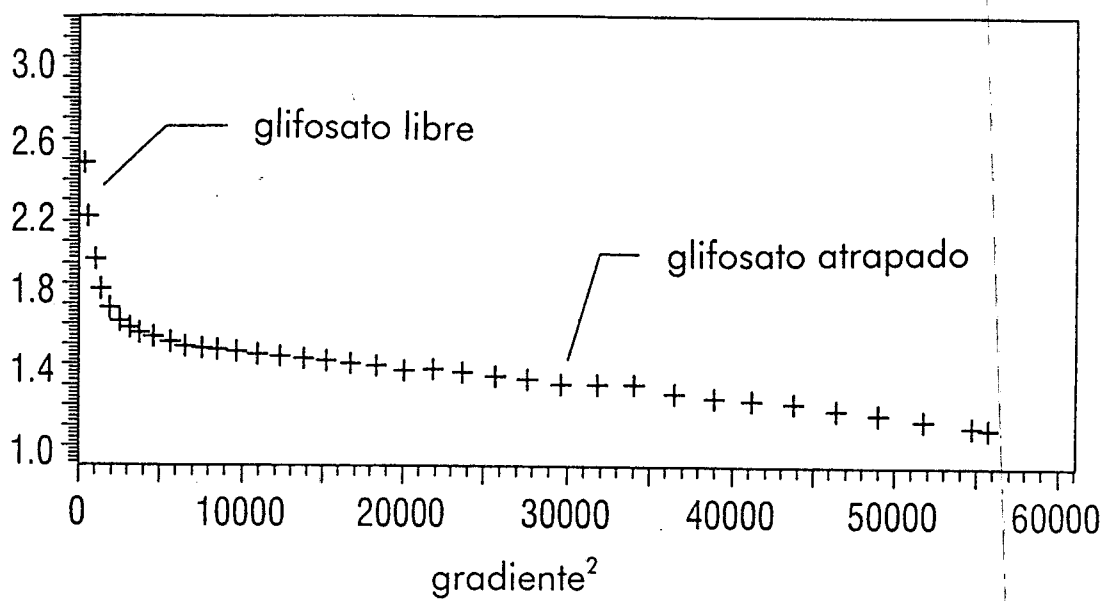


FIG. 1

% glifosato
en reserva
atrapada

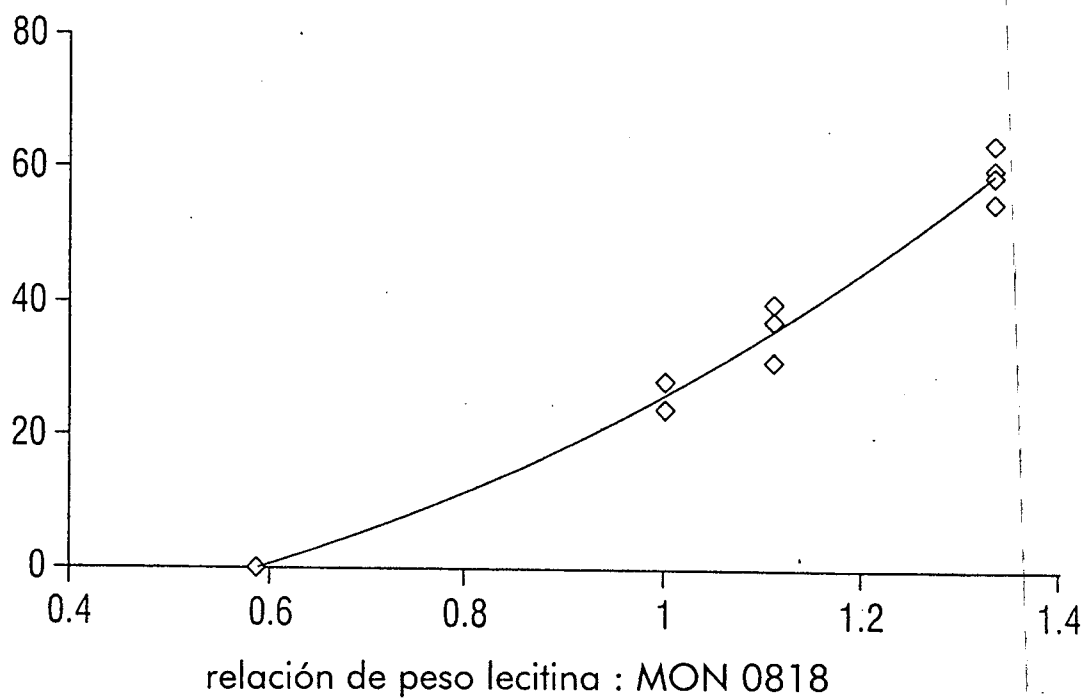
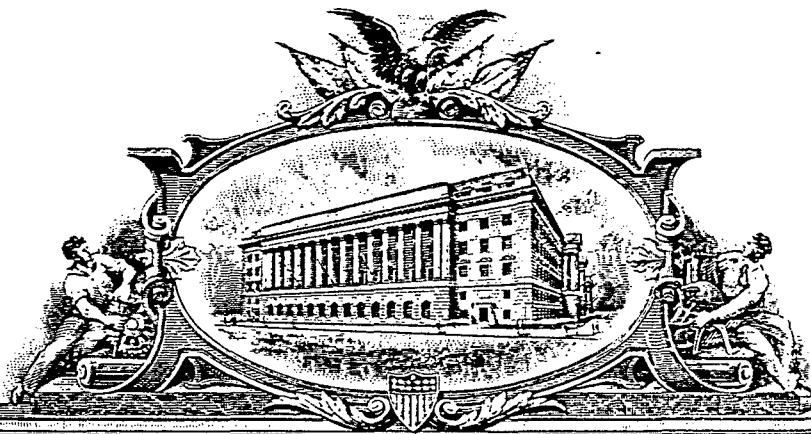


FIG. 2

200.
168

PA 231838



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 11, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/130,756

FILING DATE: April 23, 1999



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

P. SWAIN
Certifying Officer

A/PROV 201
169

04/23/99
JCS41 U.S. PTO

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number	39-21(3755)A	Type a plus sign (+) inside this box	
---------------	--------------	--------------------------------------	--

INVENTOR(s)/APPLICANT(s)			
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
Brinker	Ronald	J.	Ellisville, Missouri
Dyszlewski	Andrew	D.	Maryland Heights, Missouri
Gillespie	Jane	L.	St. Louis, Missouri
Jones	Claude	R.	St. Louis, Missouri
Kramer	Richard	M.	Chesterfield, Missouri
Pallas	Norman	R.	St. Louis, Missouri
Radke	Rodney	O.	St. Charles, Missouri
Ward	Anthony	J.I.	St. Louis, Missouri
Xu	Xiaodong	C.	St. Louis, Missouri
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)			
METHOD OF ENHANCING BIOLOGICAL EFFECTIVENESS OF PLANT TREATMENT COMPOSITIONS			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
Gail Wuellner MONSANTO COMPANY - M2A 800 North Lindbergh Boulevard Saint Louis			
STATE	Missouri	ZIP CODE	63167 COUNTRY USA
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
☒ Specification	Number of Pages	109	☐ Small Entity Statement
☒ Drawing(s)	Number of Sheets	1	Other (specify)
METHOD OF PAYMENT (check one)			
☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees			PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT(S) \$150.00
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number:	13-4125		

JCS41 U.S. PTO
60/130756
04/23/99

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.
☒ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE *James C Forbes* Date April 23, 1999
TYPED or PRINTED NAME James C. Forbes REGISTRATION NO. 39,457
(if appropriate)

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

Burden Hour Statement. This form is estimated to take 2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Office of Assistance Quality and Enhancement Division, Patent and Trademark Office, Washington, D 20231, and to the Office of Information and Regulatory Affairs, Office of Management and Budget (Project 0651-0037), Washington, DC 20503. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

202.
170

PATENT
39-21(3755)A

PROVISIONAL PATENT APPLICATION

for

METHOD OF ENHANCING BIOLOGICAL EFFECTIVENESS OF
PLANT TREATMENT COMPOSITIONS

by

Ronald J. Brinker, Andrew D. Dyszlewski, Jane L. Gillespie, Claude R. Jones,
Richard M. Kramer, Norman R. Pallas, Rodney O. Radke, Anthony J. I. Ward
and Xiaodong C. Xu

65130755-012339

EXPRESS MAIL MAILING LABEL	
NUMBER	<u>RB 999582595US</u>
DATE OF DEPOSIT	<u>April 23, 1999</u>
I hereby certify that this Patent Application is being deposited with the United States Postal Service "EXPRESS MAIL POST OFFICE TO ADDRESSEE" service under 37 C.F.R. §1.10 on the date indicated above and is addressed to:	
Assistant Commissioner for Patents, Box Provisional Patent Application, Washington, DC 20231.	
Signature	<u>Michelle A. Spudich</u>

METHOD OF ENHANCING BIOLOGICAL EFFECTIVENESS OF
PLANT TREATMENT COMPOSITIONS

FIELD OF THE INVENTION

5 The field of the present invention is that of exogenous chemical substances applied to foliage of plants, and more particularly that of enhancing biological effectiveness of compositions of such exogenous chemical substances.

10 The term "exogenous chemical substance" as used herein means a chemical substance, whether naturally or synthetically obtained, which is applied to a plant to result in expressing a desired biological activity. The term "biological activity" as used herein means elicitation of a stimulatory, inhibitory, regulatory, therapeutic, toxic or lethal response in the plant or in a pathogen, parasite or feeding organism present in or on the plant. Examples of exogenous chemical substances include, but are not limited to, chemical pesticides (such as herbicides, algicides, fungicides, bactericides, viricides, insecticides, miticides, nematocides and molluscicides), plant growth
15 regulators, fertilizers and nutrients, gametocides, defoliant, desiccants, mixtures thereof and the like.

20 The term "biological effectiveness" is used herein to denote the degree to which a desired biological activity is expressed upon application of an exogenous chemical substance to foliage of a plant, or alternatively to denote the dosage or rate of application of the exogenous chemical substance that results in the desired biological activity being expressed to a given degree. For example, where the exogenous chemical substance is a herbicide, biological effectiveness can be measured by the degree of inhibition of plant growth resulting from application of a particular rate of the herbicide, or by the application rate of the herbicide required to
25 cause a particular degree of inhibition, e.g., 50% or 85% inhibition. Thus increased or enhanced biological effectiveness of a herbicide can be exhibited for example as an increased level of plant growth inhibition at a given rate of the herbicide, or as a reduction in the minimum rate of the herbicide giving a certain threshold level of plant growth inhibition.

30

BACKGROUND OF THE INVENTION

For many purposes in agriculture and related endeavors it is desired to treat

204
172

plants with exogenous chemical substances of various kinds. Many exogenous chemical substances are applied to foliage (*i.e.*, leaves and other non-woody above-ground parts) of a plant, and have a site of action in the plant either close to or remote from the locus of application. Such substances are referred to herein as foliar-applied
5 exogenous chemical substances.

Typically, when an exogenous chemical substance is applied to foliage by plant treatment processes known in the art, only a small portion of the amount applied reaches sites of action in the plant where a desired biological activity of the exogenous chemical substance can be usefully expressed. It is therefore a major desideratum in
10 agriculture and related endeavors to enhance the efficiency of delivery of foliar-applied exogenous chemical substances to their sites of action in plants, and thereby to enhance the biological effectiveness of the exogenous chemical substance for the purpose for which the exogenous chemical substance is used.

Application to foliage of an exogenous chemical substance by processes
15 known in the art does not universally result in inefficient delivery to sites of action. In some situations such processes provide excellent biological effectiveness, even at a low use rate of the exogenous chemical substance. In other situations the same processes, using the same rate of the same exogenous chemical substance, provide inadequate biological effectiveness. Thus, these processes are inconsistent in the
20 result they provide, or they cannot be relied upon to provide the desired result.

A problem is that it is seldom possible to identify in advance those situations where good biological effectiveness will be obtained, partly because so many factors influence efficiency of delivery. These factors include weather (temperature, relative humidity, daylength, cloudiness, precipitation, wind, *etc.*) preceding, during and
25 following application, soil conditions (fertility, aeration, *etc.*), plant growth stage, health and physiological status, equipment-related inaccuracies in application, and other factors. Therefore, to help ensure reliable or consistent biological effectiveness of a foliar-applied exogenous chemical substance, the user typically applies the substance at a higher rate than is truly necessary in the majority of situations.

30 Variability in biological effectiveness in field conditions is an especially troublesome problem in the case of exogenous chemical substances that are acids, and are typically formulated as water-soluble salts in which the exogenous chemical

205
173

substance is present in an anionic form. Sometimes by converting such acid substances to esters, this variability can be moderated; however, in many cases esters show reduced biological effectiveness, for example due to inadequate conversion back to the parent acid once inside the treated plant. There remains a strong need for enhanced biological effectiveness, and enhanced reliability of biological effectiveness, of foliar-applied exogenous chemical substances, particularly anionic exogenous chemical substances.

The term "anionic exogenous chemical substance" as used herein means an exogenous chemical substance whose molecular structure includes one or more acid, or proton-donating, sites, and is therefore capable of forming an anion in the presence of a proton acceptor. The term therefore embraces substances that are zwitterionic. In describing an exogenous chemical substance as "anionic" herein, it is not implied that the exogenous chemical substance is necessarily in anionic form or that it is dissociated.

Benefits of a process providing greater reliability of biological effectiveness include an ability to reduce rates of application of exogenous chemical substances without sacrificing consistency of biological effectiveness. Pressures felt by the agricultural industry to reduce pesticide, particularly herbicide, usage are well evidenced by symposia on the subject, such as that held in 1993 by the Weed Science Society of America and documented in *Weed Technology* 8, 331-386 (1994). Reduced use rates bring rewards not only environmentally but also economically, as the cost per unit area treated decreases.

Foliar-applied exogenous chemical substances have frequently been applied together with amphiphilic materials, particularly amphiphilic surface-active agents, otherwise known as surfactants. Surfactants can influence biological effectiveness of a foliar-applied exogenous chemical substance in numerous ways.

When a dilute aqueous composition of an exogenous chemical substance is applied to foliage by conventional hydraulic spraying, the presence of surfactant in the dilute aqueous composition can alter the size distribution of the spray droplets, typically increasing the percentage of spray volume in the form of small droplets and reducing the percentage of spray volume in the form of large droplets. As smaller droplets have lower momentum than larger droplets, these smaller droplets are less

206
174

likely to rebound from a foliar surface and consequently are more likely to be retained on that surface. Spray retention can also be facilitated by adhesion of surfactant molecules in a spray droplet to the foliar surface, which in most plants is waxy and hydrophobic. This adhesion reduces not only rebound but also run-off of spray

5 droplets from the foliar surface. Surfactants also tend to increase the area of contact between a spray droplet and a foliar surface, and in many cases enhance penetration of an exogenous chemical substance from the droplet into and through cuticles of leaves to reach internal leaf tissues.

Through these and perhaps other effects, amphiphilic materials including
10 surfactants have long been known to increase the biological effectiveness of exogenous chemical substances. It is therefore commonplace for one or more surfactants to be included in commercial formulations of foliar-applied exogenous chemical substances, even in formulations that do not require the presence of surfactants for acceptable physical stability or handling properties, for example as
15 emulsifying or suspending agents or dispersants.

One of the most extensively studied of foliar-applied anionic exogenous chemical substances, from the point of view of the role of surfactants in enhancing biological effectiveness, is the herbicide glyphosate. As well as being a phytotoxic agent, glyphosate has been used as a plant growth regulator.

20 Glyphosate (N-phosphonomethylglycine) in its strict sense is an acid compound, but the word "glyphosate" is herein used in a less restrictive sense, except where the context dictates otherwise, to encompass not only glyphosate acid but also salts, adducts and esters thereof, and compounds which are converted to glyphosate in plant tissues or which otherwise provide glyphosate ions. In most commercial
25 formulations of glyphosate, the glyphosate is present as a water-soluble salt. In this respect, glyphosate is typical of most exogenous chemical substances that are acids or that form anions.

Herbicidal salts of glyphosate are disclosed, for example, in U.S. Patent No. 3,799,758 to Franz, U.S. Patent No. 3,853,530 to Franz, U.S. Patent No. 4,140,513 to
30 Prill, U.S. Patent No. 4,315,765 to Large, U.S. Patent No. 4,405,531 to Franz, U.S. Patent No. 4,481,026 to Prisbylla and U.S. Patent No. 4,507,250 to Bakel. Typical of such salts are alkali metal, for example sodium and potassium, salts; ammonium salt;

00130755 012339

207
175

and numerous salts having an ammonium, sulfonium or sulfoxonium cation substituted with 1-3 organic groups containing in total 1-6 carbon atoms, for example dimethylammonium, isopropylammonium, ethanolammonium and trimethylsulfonium salts.

- 5 Commercial formulations of glyphosate salts include, for example, Roundup®, Accord®, Roundup® Ultra and Roundup® Xtra herbicides of Monsanto Company, which contain the isopropylammonium salt, Roundup® Dry and Rival® herbicides of Monsanto Company, which contain the ammonium salt, Roundup® Geoforce herbicide of Monsanto Company, which contains the sodium salt, and Touchdown®
10 herbicide of Zeneca, which contains the trimethylsulfonium salt.

Glyphosate as a herbicide has many advantages, particularly environmental advantages including biodegradability and low ecotoxicity. However, studies have shown that even the most biologically effective formulations of glyphosate presently
15 in use do not deliver glyphosate efficiently to sites in the plant where the glyphosate exerts its phytotoxic effect. Typically, only a small fraction of the applied herbicide arrives at such sites.

The small fraction of applied glyphosate which reaches sites of phytotoxic action is related to the fact that the glyphosate must go through several barriers. Among these, one of the most important is believed to be the lipophilic cuticle on the
20 foliar surface to which the glyphosate is applied. It has therefore been theorized that it would be desirable to place the glyphosate into an amphiphilic medium which would provide greater compatibility between the lipophilic cuticle and the hydrophilic glyphosate, and thereby facilitate penetration of glyphosate into and through the cuticle. Similar thinking has been applied to other exogenous chemical substances,
25 particularly those typically formulated as water-soluble salts.

That the concept of an amphiphilic medium as an aid to cuticular penetration and thereby enhanced biological effectiveness, for example of glyphosate, has validity is demonstrated by many studies in which foliar uptake or effectiveness has been enhanced by surfactants. An extensive study by Wyrill & Burnside, *Weed Science* 25,
30 275-287, 1977 led to a conclusion that "an effective surfactant is a critical component of any glyphosate spray mixture", but noted great variation among surfactant types in the degree of enhancement of herbicidal effectiveness afforded. The authors

cautioned that "effectiveness of surfactant combinations was quite variable and difficult to predict" and that "the indiscriminate addition of surfactants or wetting agents to glyphosate spray mixtures which already contain a surfactant should be avoided". The Wyrill & Burnside study generally involved application of surfactants at very high rates relative to the rates of glyphosate applied. Under these conditions, and on the particular plant species they studied, the authors found that in general, cationic surfactants gave greater enhancement of the herbicidal effectiveness of glyphosate than did nonionic surfactants. It is well accepted by those of skill in the art that relative effectiveness of surfactants in enhancing biological activity of an exogenous chemical substance, particularly glyphosate, at high surfactant levels does not permit reliable prediction of relative effectiveness at much lower surfactant levels, as in the realm of the present invention.

Data are reported in International Publication No. WO 98/06259 for a wide variety of cationic, nonionic, anionic and amphoteric surfactants applied either in mixture with, or in sequence following, a glyphosate composition.

The term "alkyl", as used herein in relation to hydrophobic moieties of surfactants, has the broad meaning, as conventionally applied in surfactant art, of aliphatic hydrocarbyl, embracing unsaturated groups, for example alkenyl and alkynyl groups, as well as saturated alkyl groups, unless the context demands otherwise.

Surfactants having a hydrophilic moiety comprising one or more protonatable amino groups or cationic ammonium groups together with a total of 1 to about 100 oxyethylene units in one or more oxyethylene chains constitute a favored selection of surfactants useful in formulating glyphosate and other anionic exogenous chemical substances. For example, commercial glyphosate herbicide products marketed under the trademark Roundup® have been formulated with surfactant compositions based on polyoxyethylene C₈₋₂₂ alkylamines. For example, the surfactant composition MON 0818 of Monsanto Company, which has been extensively used in the formulation of Roundup® herbicide, contains a polyoxyethylene tallowamine having an average of about 15 oxyethylene units per molecule.

Numerous patents disclose compositions comprising glyphosate and an oxyethylene or polyoxyethylene amine or ammonium surfactant.

U.S. Patent No. 5,668,085 to Forbes *et al.* discloses compositions comprising

209
177

39-21(3755)A

- glyphosate and a polyoxyethylene C₈₋₂₂ alkylamine surfactant having an average of up to about 12 oxyethylene units per molecule. Australian Patent Application No. 57565/90 discloses compositions comprising glyphosate and a polyoxyethylene C₈₋₂₂ alkyldiaminopropane surfactant. U.S. Patent No. 5,317,003 to Kassebaum & Berk
- 5 discloses compositions comprising glyphosate and a quaternary polyoxyethylene C₆₋₁₄ alkylmethylammonium surfactant having about 5 to about 50 oxyethylene units per molecule. U.S. patent No. 5,652,197 to Claude *et al.* discloses compositions comprising glyphosate and a quaternary polyoxypropylene oxyethylene tri-(C₁₋₃ alkyl)ammonium surfactant having 2 to 20 oxypropylene units per molecule. U.S.
- 10 Patent No. 5,118,444 to Nguyen discloses compositions comprising glyphosate and a polyoxyethylene C₆₋₂₀ alkylamine oxide surfactant having about 5 to about 25 oxyethylene units per molecule. U.S. Patent No. 5,750,468 to Wright discloses compositions comprising glyphosate and a polyoxyethylene tertiary alkyletheramine, polyoxyethylene quaternary alkyletherammonium or polyoxyethylene alkyletheramine
- 15 oxide surfactant. French Patent Application No. 2 648 316 discloses compositions comprising glyphosate and a polyoxyethylene N-alkyl-1,3-diaminopropane surfactant.

Polyoxyethylene C₁₆₋₂₂ alkylether surfactants have been less frequently disclosed in compositions with glyphosate, and generally at surfactant to glyphosate weight ratios outside the realm of the present invention. For example, European

20 Patent No. 0 206 537 discloses solid compositions comprising glyphosate and Plurafac™ A-39 surfactant of BASF, which is a polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether surfactant having an average of about 55 oxyethylene units per molecule. The lowest weight ratio of Plurafac™ A-39 to glyphosate acid equivalent disclosed therein can be calculated as about 1.16:1 (composition 12 of Table IV of the cited patent).

25 Wyrill & Burnside, *op. cit.*, disclose plant treatment compositions comprising glyphosate and a 1:1 mixture of a polyoxyethylene alkylether surfactant identified as Plurafac™ A-46 with polyoxyethylene alkylamine surfactants Ethomeen™ T/15 of Akzo and MON 0818 of Monsanto, at surfactant to glyphosate ratios far outside the realm of the present invention. Probably because the surfactant concentration in the

30 compositions was so high (1% weight/volume), no significant benefit was evident for the mixtures over the alkylamine surfactants alone.

At lower surfactant to glyphosate weight ratios, strong enhancement of

glyphosate herbicidal effectiveness has been reported for mixtures of a polyoxyethylene alkylamine or alkylammonium surfactant and a polyoxyethylene alkylether surfactant, where the alkylether is derived from a secondary alcohol, as in International Publication No. WO 95/16351, a Guerbet alcohol, as in U.S. Patent No.

5 5,663,117 to Warner, or an acetylenic diol, as in U.S. Patent No. 5,639,711 to Kassebaum *et al.* European Patent Application No. 0 582 561 discloses a solid granular glyphosate composition containing a polyoxyethylene quaternary alkylammonium surfactant (Ethoquad™ 18/25 of Akzo) and a polyoxyethylene C₁₃ alkylether surfactant (Trycol™ 5943 of Henkel) but does not report herbicidal
10 effectiveness of this composition.

Townson, in her Ph.D. thesis, *Influence of formulation and application variables in relation to the performance of glyphosate and imazapyr for control of Imperata cylindrica (L.) Raeuschel*, University of Bristol, U.K., 312 pp., 1990, compared polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylethers having respectively 3, 12 and 19
15 oxyethylene units for enhancement of foliar retention, uptake, translocation and herbicidal effectiveness of glyphosate and imazapyr. Comparison was also made with polyoxyethylene alkylethers having shorter alkyl chain lengths (C₉₋₁₁, C₁₂₋₁₅ and C₁₃₋₁₅). The study further included polyoxyethylene alkylamine surfactants but no blends of alkylether and amine surfactants were tested.

20 It is an objective of the present invention to provide a new method of enhancing the biological effectiveness of an exogenous chemical substance, in particular an anionic exogenous chemical substance, applied to foliage of a plant.

Another object of the invention is to provide a useful alternative to existing methods for enhancing biological effectiveness of anionic exogenous chemical
25 substances.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a graphical plot of the natural logarithm of amplitude of glyphosate proton NMR resonance, "ln(amplitude)", against the square of field gradient, "gradient²", for composition 24-04 of the present invention, as explained in Example
30 24. The plotted data form a curve that can be resolved into two straight-line components, one representing a free pool of glyphosate and one representing an

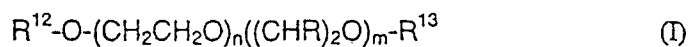
entrapped pool of glyphosate.

Figure 2 is a graphical plot of the fraction of glyphosate in the entrapped pool against the weight ratio of lecithin to MON 0818, as explained in Example 24.

SUMMARY OF THE INVENTION

5 In one embodiment of the present invention, a method is provided for eliciting biological activity of an anionic exogenous chemical substance applied to foliage of a plant, comprising

- (i) preparing a plant treatment composition that comprises
 - (a) water; having dissolved or dispersed therein
 - 10 (b) an anionic exogenous chemical substance in a biologically effective amount;
 - (c) an alkylether surfactant component consisting of one or more surfactants each having the formula (I)



15 wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-((CHR)_2O)-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group; and

- 20 (d) an amine surfactant component consisting of one or more surfactants each having a molecular structure that comprises
 - (1) a hydrophobic moiety having one or a plurality of independently saturated or unsaturated, branched or

25 unbranched, aliphatic, alicyclic or aromatic C_{3-20} hydrocarbyl or hydrocarbylene groups joined together by 0 to about 7 ether linkages and having in total about 8 to about 24 carbon atoms, and
 - (2) a hydrophilic moiety comprising an amino group that is

30 cationic or that can be protonated to become cationic, having attached directly thereto 1 to 3 oxyethylene groups or

polyoxyethylene chains, these oxyethylene groups and
polyoxyethylene chains comprising on average 1 to about 50
oxyethylene units per surfactant molecule, the hydrophobic
moiety being attached either to the amino group or via an
ether linkage to an oxyethylene unit;

the weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine
surfactant component being about 1:10 to about 10:1; wherein the
alkylether and amine surfactant components are present in total in an
adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by
weight of the anionic exogenous chemical substance, expressed as acid
equivalent; and

- (ii) applying a biologically effective amount of the plant treatment
composition to foliage of the plant;

whereby the alkylether and amine surfactant components interact synergistically to
elicit greater biological effectiveness of the anionic exogenous chemical substance
than would be elicited by either component alone at the same total surfactant
concentration in the plant treatment composition.

In another embodiment of the present invention, a method is provided for
eliciting biological activity of an anionic exogenous chemical substance applied to
foliage of a plant, comprising

- (i) preparing a plant treatment composition as described immediately above;
and
(ii) applying a biologically effective amount of the plant treatment
composition to foliage of the plant within about 6 hours prior to rain or
activation of overhead irrigation on the plant.

In this embodiment, rainfastness of the composition has in many instances been found
to be surprisingly good.

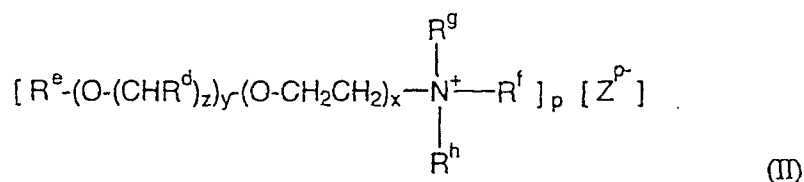
In yet another embodiment of the present invention, a method is provided for
eliciting herbicidal activity of an anionic herbicide applied to foliage of a plant,
comprising

- (i) preparing a plant treatment composition that comprises
(a) water; having dissolved or dispersed therein

- (b) a first herbicide that is anionic and is present in a herbicidally effective amount;
- (c) a second herbicide that is present in an amount effective to elicit a visible symptom of phytotoxicity in the plant within about 4 days after application to the foliage;
- (d) an alkylether surfactant component as described immediately above; and
- (e) an amine surfactant component as described immediately above; the weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component being about 1:10 to about 10:1; wherein the alkylether and amine surfactant components are present in total in an adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by weight of the first herbicide, expressed as acid equivalent; and
- (ii) applying a biologically effective amount of the plant treatment composition to foliage of the plant.

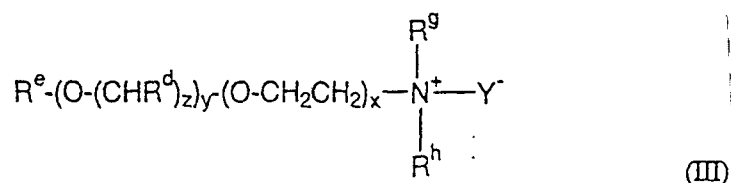
In this embodiment, a surprisingly low level of antagonism, or even total absence of antagonism, of the herbicidal effectiveness of the first herbicide by the presence of the second herbicide has been observed. The plant treatment composition used in this embodiment is itself an embodiment of the present invention.

- 20 Amine surfactants useful in the present invention preferably have a chemical structure that, when present in an aqueous medium having a pH of about 4, can be individually represented by the formula (II)



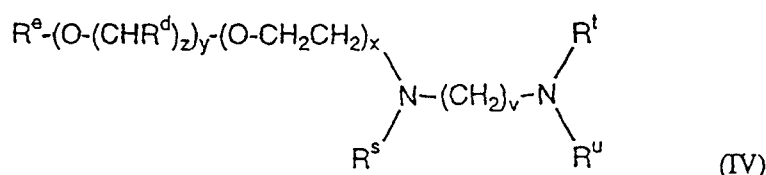
- where R^e is hydrogen or a linear or branched C_{8-20} aliphatic hydrocarbyl group; each z is independently 2 or 3; each R^d is hydrogen or methyl whereby if z is 2 at least one R^d in the two $-(CHR^d)-$ groups is methyl; y is 0 to 7 such that the total number of carbon atoms in the group $R^e - (O - (CHR^d)_z)_y -$ is 8 to 24; x is 0 to 5; R^f is hydrogen, C_{1-4} alkyl or benzyl; R^g is C_{1-4} alkyl or $-(CH_2CH_2-O)_x R^e$ and R^h is C_{1-4} alkyl or $-(CH_2CH_2-O)_x R^e$, where R^e is hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl and x' and x'' are

average numbers such that $x + x' + x''$ (the total number of oxyethylene units in a molecule of the amine surfactant) is 1 to about 50; Z^p is a suitable anion; and p is 1 or 2; or by the formula (III)



- 5 where R^d, R^e, R^g, R^h, x, y and z are as defined immediately above and Y^- is an anionic group selected from $-O^-$, $-(CHR^b)_w-COO^-$ and $-(CHR^b)_w-SO_3^-$ where w is 1 to 3 and each R^b is independently hydrogen, hydroxyl, C_{1-4} alkyl or hydroxy- $(C_{1-4}$ alkyl).

Other useful amine surfactants include those that can be represented by the formula (IV)



- 10 where R^d, R^e, x, y and z are as defined immediately above, v is a number from 2 to 6, and R^s, R^t and R^u are independently C_{1-4} alkyl or $-(CH_2CH_2-O)_kR^c$ where R^c is hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl and each k is an average number such that the total number of oxyethylene units in a molecule of the amine surfactant is 1 to about 50.

- 15 The alkylether surfactant(s) and the amine surfactant(s), when provided together as a surfactant mixture in a ratio in the indicated range, have been found generally to have at least one of the following unexpected effects:

- 20 (i) the surfactants interact in a synergistic manner in enhancing biological effectiveness of the anionic exogenous chemical substance when the plant treatment composition is applied to foliage of a plant;
- (ii) the surfactants together provide surprisingly enhanced rainfastness when the plant treatment composition is applied to foliage of a plant and rain falls or overhead irrigation is activated shortly (*e.g.*, within about 6 hours) after application;
- 25 (iii) the surfactants together unexpectedly reduce antagonism of biological effectiveness of the anionic exogenous chemical substance by a second

exogenous chemical substance also present in the composition, in particular where the exogenous chemical substances are herbicides.

A "synergistic" interaction between one or more alkylether surfactants and one or more amine surfactants is to be understood herein as one satisfying the following test, notwithstanding any other definition of synergism that has been applied in the art. This test is conducted using a total amount of alkylether and/or amine surfactants that is a "suboptimal adjuvant amount" as defined herein. If such total amount of a mixture of alkylether and amine surfactants elicits biological effectiveness of a co-applied anionic exogenous chemical substance that is greater than the biological effectiveness elicited either by the same total amount of the alkylether surfactant(s) in the substantial absence of amine surfactant, or by the same total amount of the amine surfactant(s) in the substantial absence of alkylether surfactant, the alkylether and amine surfactant components of the mixture are considered to interact in a synergistic manner.

An "adjuvant amount" of a surfactant or mixture of surfactants is an amount sufficient, when applied to plant foliage together with an anionic exogenous chemical substance, to elicit a degree of biological effectiveness that is observably greater than that provided by the anionic exogenous chemical substance applied in the absence of any surfactant. A "suboptimal adjuvant amount" of a surfactant or mixture of surfactants is an adjuvant amount eliciting a degree of biological effectiveness that is observably less than that elicited by the same surfactant or mixture of surfactants in twice the amount. Surfactant amounts are conveniently expressed as weight/volume concentrations in aqueous plant treatment compositions and as weight/weight concentrations in liquid or solid concentrate compositions.

The present invention is not to be construed as being limited to situations where the surfactant mixture is used in a suboptimal adjuvant amount. Only the test for synergism between the alkylether and amine components of the surfactant mixture requires application in a suboptimal adjuvant amount.

It is further to be understood that the synergistic interaction between the alkylether and amine surfactants characteristic of compositions of the invention is not necessarily exhibited on all plant species or under all application conditions, being subject to the normal variability of complex biological phenomena. However, the

215.
184

generally superior biological effectiveness resulting from this synergistic interaction is exhibited with sufficient frequency and consistency to represent a major advance in the art.

By "rainfastness" herein is meant the degree to which biological effectiveness of an exogenous chemical substance is maintained when rain falls or overhead irrigation is activated shortly after foliar application of a plant treatment composition containing the exogenous chemical substance. Rainfastness can be measured by comparing biological effectiveness with and without rain or overhead irrigation. A suitable test for rainfastness involves overhead watering of treated plants by means of a sprinkler or spray system, in an amount of about 2.5 to about 25 mm at a rate of about 10 to about 100 mm/hour, beginning about 5 minutes to about 6 hours after application of the plant treatment composition; and recording biological effectiveness by comparison with treated plants not subjected to such overhead watering.

By "antagonism" herein is meant a reduction in biological effectiveness of a first exogenous chemical substance when applied in a plant treatment composition, such reduction resulting from the inclusion in the same plant treatment composition of a second exogenous chemical substance.

A plant treatment composition useful in the method of the invention can be provided to the end-user by a commercial manufacturer or formulator as a "ready-to-use" product. As an alternative, the plant treatment composition can be prepared by the end-user by dissolving, dispersing or diluting in water a first concentrate composition containing the anionic exogenous chemical substance, a second concentrate composition containing the alkylether component of the surfactant mixture and a third concentrate composition containing the amine component of the surfactant mixture. As a further alternative, the plant treatment composition can be prepared by the end-user by dissolving, dispersing or diluting in water a first concentrate composition containing the anionic exogenous chemical substance and a second concentrate composition containing the surfactant mixture. As a still further alternative, the plant treatment composition can be prepared by the end-user by dissolving, dispersing or diluting in water a single concentrate composition containing the anionic exogenous chemical substance and the surfactant mixture. Other ways of preparing the plant treatment composition will be apparent to those of skill in the art.

Also useful in practice of the present invention is a concentrate composition for application in an aqueous carrier to foliage to elicit a biological effect, comprising about 10% to about 90% by weight of an anionic exogenous chemical substance expressed as acid equivalent (a.e.), together with an alkylether surfactant and an amine surfactant such that, when the concentrate composition is dissolved, dispersed or diluted in a suitable volume of water, a plant treatment composition useful in the method of the invention as provided above is formed. Such concentrate composition can be solid or liquid. A contemplated solid concentrate composition contains up to about 90% a.e. by weight of the exogenous chemical substance. A contemplated liquid concentrate composition contains up to about 50% by weight of the exogenous chemical substance expressed as acid equivalent (a.e.).

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The anionic exogenous chemical substance

Examples of anionic exogenous chemical substances that can be used in compositions useful in the method of the present invention include, but are not limited to, chemical pesticides (such as herbicides, algicides, fungicides, bactericides, viricides, insecticides, aphicides, miticides, nematocides and molluscicides), plant growth regulators, fertilizers and nutrients, gametocides, defoliants, desiccants, mixtures thereof and the like. Although the disclosure herein relates to "an anionic exogenous chemical substance", it is to be understood that more than one anionic exogenous chemical substance can be included if desired.

A preferred group of anionic exogenous chemical substances consists of those that are normally applied post-emergence to foliage of plants, *i.e.*, foliar-applied anionic exogenous chemical substances. An especially preferred group of foliar-applied anionic exogenous chemical substances consists of those that are systemic in plants, that is, translocated to some extent from their point of entry in the foliage to other parts of the plant where they can usefully exert their desired biological effect.

Especially preferred among these are herbicides, plant growth regulators and nematocides, particularly those that have a molecular weight, excluding counterions, of less than about 300.

Among such compounds, an even more preferred category consists of

nematicides such as those disclosed in U.S. Patent No. 5,389,680, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Preferred nematicides of this group are 3,4,4-trifluoro-3-butenic acid or N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)glycine.

In one embodiment, the anionic exogenous chemical substance is a herbicide.

- 5 Suitable herbicides include, without restriction, acifluorfen, asulam, benazolin, bentazon, bilanafos, bromacil, bromoxynil, chloramben, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop, diclofop, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, flumiclorac, fluoroglycofen, fomesafen, fosamine, glufosinate, glyphosate, haloxyfop, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, 10 imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, picloram, quinclorac, quizalofop, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, TCA and triclopyr. Especially preferred herbicides are those whose molecular structure comprises at least one of each of amine, carboxylate, and either phosphonate or phosphinate functional groups. This category includes the herbicides 15 N-phosphonomethylglycine (glyphosate) and DL-homoalanin-4-yl(methyl) phosphinate (glufosinate). Another preferred group of herbicides are those of the imidazolinone class, including imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin and imazethapyr.

The invention is illustrated herein by particular reference to glyphosate.

- 20 Although glyphosate has three acid sites, and can therefore form tribasic salts, preferred aqueous compositions have a pH value not greater than about 8, at which pH value the fraction of glyphosate existing as a tribasic salt is negligibly small. Only the two acid sites that are significantly deprotonated at pH 8 are therefore considered herein. One of these is on the phosphonate moiety, and the other is on the carboxylate 25 moiety, of the glyphosate molecule. At a pH of around 4 to 5, monovalent glyphosate anions predominate.

In plant treatment compositions useful in the method of the invention, the amount of anionic exogenous chemical substance present, in all forms thereof, is sufficient when applied to foliage of a plant to elicit the desired biological activity.

- 30 Such compositions are sometimes referred to as "spray compositions", "sprayable compositions" or "ready-to-use compositions" and typically contain about 0.02% by weight to about 2% by weight of the anionic exogenous chemical substance,

expressed as acid equivalent (a.e.). For some purposes such compositions can contain up to about 5% a.e. by weight or even 10% a.e. by weight.

In concentrate compositions useful in practicing the invention, the amount of anionic exogenous chemical substance present, in all forms thereof, is sufficient, upon
5 dilution, dissolution or dispersion in a suitable volume of water to form a plant treatment composition, and upon application of the plant treatment composition to foliage of a plant, to elicit the desired biological activity.

As a significant portion of the cost of a packaged concentrate composition is the volume-related cost of packaging, transport and storage, it is desirable to increase
10 to the maximum practicable extent the concentration, or loading, of exogenous chemical substance in the composition. Generally the factor that limits loading of a liquid composition is physical stability of the composition under a range of storage conditions. The upper limit of loading, particularly in a liquid concentrate composition, depends on the nature and concentration of other ingredients in the
15 composition and can be readily determined by routine experimentation using procedures known in the art.

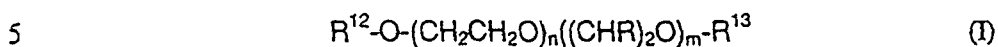
Although the anionic exogenous chemical substance can be present in its acid form, it is preferred that it be present predominantly in the form of a salt or mixture of salts. Preferably each such salt is water-soluble and has a cationic counterion of
20 molecular weight lower than about 100. In especially preferred water-soluble salts the cationic counterion is monovalent and is selected from alkali metal cations, ammonium cations, and organic ammonium and sulfonium cations having in total 1-6 carbon atoms.

In particular where the anionic exogenous chemical substance is glyphosate,
25 illustrative cationic counterions suitable for use in compositions of the invention are sodium, potassium, ammonium, dimethylammonium, isopropylammonium, monoethanolammonium and trimethylsulfonium cations.

Throughout this specification, all references to an anionic exogenous chemical substance in general can be taken to apply to glyphosate in particular, unless the
30 context demands otherwise.

The alkylether surfactant

As indicated above, the alkylether surfactant component of compositions useful in the method of the invention comprises one or more surfactants each having the formula (I)



wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-((CHR)_2O)-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group.

10 Preferably R^{12} is linear, more preferably a linear C_{16} or C_{18} alkyl, alkenyl or alkadienyl group, for example a cetyl, stearyl, oleyl or linoleyl group. Advantageously the alkylether surfactant component is a mixture of surfactants having various R^{12} groups. For example, it may be a product described in cosmetic literature as "cetareth", wherein R^{12} groups are predominantly cetyl and stearyl groups.

15 Alternatively, the alkylether surfactant component can be derived from a natural oil or fat. For example, if the source is beef tallow, R^{12} groups are predominantly cetyl, stearyl and oleyl. If the source is corn oil or soybean oil, R^{12} groups are predominantly oleyl and linoleyl. If the source is palm oil, R^{12} groups are predominantly cetyl and oleyl. If the source is cottonseed oil, R^{12} groups are
20 predominantly cetyl, oleyl and linoleyl.

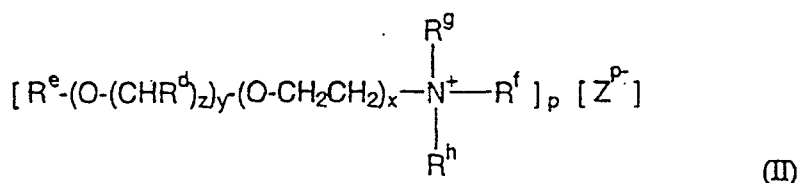
Preferably n (the average number of oxyethylene units) is about 7 to about 50, more preferably about 10 to about 40. Preferably m is 0 and R^{13} is hydrogen.

Among particularly preferred alkylether surfactants are ceteth-10, available for example as Brij™ 56 of ICI; ceteth-20, available for example as Brij™ 58 of ICI;
25 steareth-20, available for example as Brij™ 78 of ICI, Emthox™ 5888-A of Henkel and STA-20 of Heterene; steareth-30, available for example as STA-30 of Heterene; cetareth-20, available for example as Hetoxol™ CS-20 of Heterene; cetareth-27, available for example as Plurafac™ A-38 of BASF; and oleth-20, available for example as Brij™ 98 of ICI and Trycol™ 5971 of Henkel.

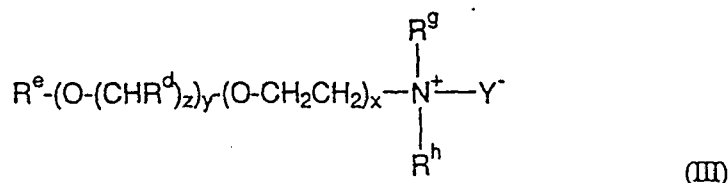
30 The amine surfactant

As indicated above, the amine surfactant component of compositions useful in the method of the invention preferably comprises one or more surfactants each having,

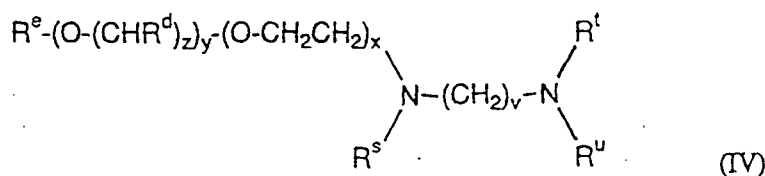
at a pH of about 4, the formula (II)



or the formula (III)



- 5 where R^e is hydrogen or a linear or branched C_{8-20} aliphatic hydrocarbyl group; each z is independently 2 or 3; each R^d is hydrogen or methyl whereby if z is 2 at least one R^d in the two $-(CHR^d)-$ groups is methyl; y is 0 to 7 such that the total number of carbon atoms in the group $R^e-(O-(CHR^d)_z)_y-$ is 8 to 24; x is 0 to 5; R^f is hydrogen, C_{1-4} alkyl or benzyl; R^g is C_{1-4} alkyl or $-(CH_2CH_2-O)_xR^e$ and R^h is C_{1-4} alkyl or
- 10 $-(CH_2CH_2-O)_xR^e$, where R^e is hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl and x' and x'' are average numbers such that $x + x' + x''$ (the total number of oxyethylene units in a molecule of the amine surfactant) is 1 to about 50; Z^{p-} is a suitable anion; p is 1 or 2; and Y^- is an anionic group selected from $-O^-$, $-(CHR^b)_w-COO^-$ and $-(CHR^b)_w-SO_3^-$ where w is 1 to 3 and each R^b is independently hydrogen, hydroxyl, C_{1-4} alkyl or
- 15 hydroxy- $(C_{1-4}$ alkyl). Other useful amine surfactants include those that can be represented by the formula (IV)



- where R^d , R^e , x , y and z are as defined immediately above, v is a number from 2 to 6, and R^s , R^f and R^u are independently C_{1-4} alkyl or $-(CH_2CH_2-O)_kR^e$ where R^e is
- 20 hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl and each k is an average number such that the total number of oxyethylene units in a molecule of the amine surfactant is 1 to about 50.

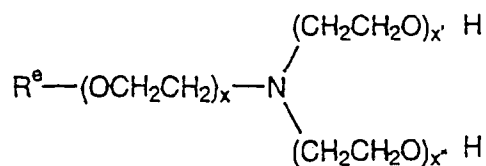
When a maximum or minimum "average number" is recited herein with reference to a structural feature such as oxyethylene units, it will be understood by those skilled in the art that the integer number of such units in individual molecules in

a surfactant preparation typically varies over a range that can include integer numbers greater than the maximum or smaller than the minimum "average number". The presence in a composition of individual surfactant molecules having an integer number of such units outside the stated range in "average number" does not remove
5 the composition from the scope of the present invention, so long as the "average number" is within the stated range and other requirements are met.

Illustrative surfactant types that can be useful as part or all of the amine surfactant component of compositions useful in the method of the invention include the following:

10 (A) Surfactants of formulas (II) or (III) where R^c is a C_{8-20} aliphatic, saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbyl chain and y is 0. In this group R^c alone forms the hydrophobic moiety of the surfactant and is attached directly to the amine or ammonium group, as in alkylamines, or by an ether linkage formed by the oxygen atom of an oxyethylene group
15 or the terminal oxygen atom of a polyoxyethylene chain, as in certain alkyletheramines. Illustrative subtypes having different hydrophilic moieties include:

(A-1) Surfactants of formula (II) wherein R^s is $-(CH_2CH_2-O)_xH$ and R^b is $-(CH_2CH_2-O)_{x'}H$ where $x' + x$ is an average number of 2 to about 30, and R^f is hydrogen or methyl. This subtype includes commercial surfactants known in the art or referred to herein as "polyoxyethylene alkylamines" (where x is 0 and R^f is hydrogen), certain "polyoxyethylene alkyletheramines" (where x is 1-5 and R^f is hydrogen), and "polyoxyethylene N-methyl alkylammonium chlorides" (where x is 0, R^f is methyl, Z^p is a chloride anion and p is 1). Suitable examples are polyoxyethylene (2) cocoamine, polyoxyethylene (5) tallowamine, polyoxyethylene (10) cocoamine and polyoxyethylene (15) tallowamine, available for example from Akzo as Ethomeen™ C/12, Ethomeen™ T/15,
20 Ethomeen™ C/20 and Ethomeen™ T/25 respectively, a surfactant conforming, when its amine group is non-protonated, to the formula
25
30

222
191

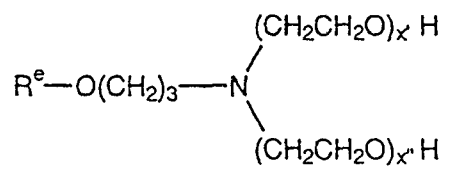
where R^e is C_{12-15} alkyl, x is 3 and $x' + x''$ is an average number of about 5, as disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468, and polyoxyethylene (2) N-methyl cocoammonium chloride, polyoxyethylene (2) N-methyl stearylammmonium chloride, polyoxyethylene (10) N-methyl tallowammonium chloride and polyoxyethylene (15) N-methyl cocoammonium chloride, available for example from Akzo as Ethoquad™ C/12, Ethoquad™ 18/12, Ethoquad™ T/20 and Ethoquad™ C/25 respectively. In cases where R^f is hydrogen, i.e., in tertiary amine surfactants as opposed to quaternary ammonium surfactants, the anion Z^p is typically not supplied with the surfactant. However, in a glyphosate-containing formulation at a pH of about 4-5, it will be recognized that the anion Z^p can be an anion of the anionic exogenous chemical substance, for example glyphosate.

(A-2) Surfactants of formula (II) where x is 1-5, and R^f , R^g and R^h are independently C_{1-4} alkyl. This subtype includes certain "polyoxyethylene N-methyl alkyletherammonium chlorides" (where R^f , R^g and R^h are each methyl, Z^p is a chloride anion and p is 1).

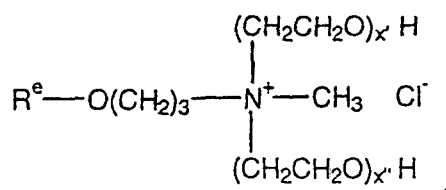
(A-3) Surfactants of formula (III) wherein Y^- is an anionic oxide group. This subtype includes commercial surfactants known in the art or referred to herein as "polyoxyethylene alkylamine oxides" (where x is 0, R^g is $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ and R^h is $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x'}\text{H}$ where $x' + x''$ is an average number of 2 to about 30), and certain "polyoxyethylene alkyletheramine oxides" (where x is 1-5, R^g is $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ and R^h is $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x'}\text{H}$ where $x' + x''$ is an average number of 2 to about 30). Suitable examples are polyoxyethylene (2) cocoamine oxide, sold by Akzo as

Aromox™ C/12, and polyoxyethylene (10-20) tallowamine oxides, as disclosed in U.S. Patent No. 5,118,444.

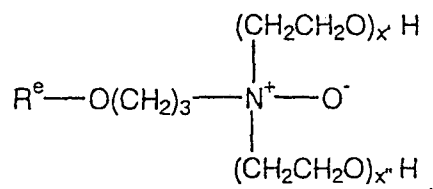
- (B) Surfactants of formulas (II) or (III) where R^e is a C_{8-18} aliphatic, saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbyl chain, y is 1, z is 3, each R^d is hydrogen, and n is 0. In this group $R^e-O(CH_2)_3-$ forms the hydrophobic moiety of the surfactant which is attached directly to the amine or ammonium group. These surfactants form a category of alkyletheramines as disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468. Illustrative subtypes have the different hydrophilic moieties exemplified in (A-1) and (A-3) above. Suitable examples are a surfactant conforming, when its amine group is non-protonated, to the formula



a surfactant conforming to the formula



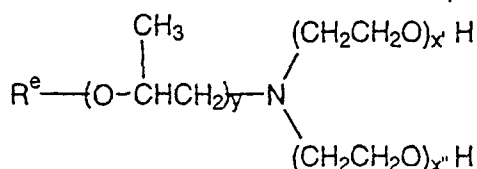
and a surfactant conforming to the formula



where, in each of the three formulas immediately above, R^e is C_{12-15} alkyl and $x' + x''$ is an average number of about 5, as disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468.

- (C) Surfactants of formula (II) or (III) where R^e is a C_{8-18} aliphatic, saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbyl chain, y is 1-5, each $-O-(CHR^d)_z-$ is a group $-OCH(CH_3)CH_2-$ and x is 0. In this group R^e together with the $-OCH(CH_3)CH_2-$ group or groups forms the

hydrophobic moiety of the surfactant which is attached directly to the amino function. These surfactants form a further category of alkyletheramines as disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468. Illustrative subtypes have the different hydrophilic moieties exemplified in (A-1) and (A-3) above. A suitable example is a surfactant of formula (II) conforming, when its amine group is non-protonated, to the formula



where R^e is C_{12-15} alkyl, y is 2 and $x' + x''$ is an average number of about 5, as disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468.

- (D) Surfactants of formula (II) where R^e is hydrogen, y is 3-8, each $-\text{O}-(\text{CHR}^d)_2-$ is a group $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ and x is 1-3. In this group the polyether chain of $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ groups (a polyoxypropylene chain) forms the hydrophobic moiety of the surfactant which is linked via one or more oxyethylene units to the amino function. In preferred surfactants of this group, x is 1, and R^f , R^g and R^h are independently C_{1-4} alkyl. These surfactants are a subclass of the polyoxypropylene quaternary ammonium surfactants disclosed in U.S. Patent No. 5,652,197. In a suitable example, y is 7, x is 1, R^f , R^g and R^h are each methyl, Z^p is a chloride anion and p is 1.
- (E) Surfactants of formula (IV) where R^e is a C_{8-13} aliphatic, saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbyl chain, x is 0, y is 0 and R^s , R^t and R^u are independently $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_k\text{H}$ groups where each k is an average number such that $\sum k$ is 1 to about 50. This type includes surfactants known in the art or referred to herein as polyoxyethylene N-alkyl alkylenediamines. An illustrative example is polyoxyethylene N-oleyl-1,3-diaminopropane having 3 oxyethylene units per molecule, as disclosed in French Patent Application No. 2 648 316.

In surfactants of formula (II), Z^p can be any suitable anion but preferably is chloride, bromide, iodide, sulfate, ethosulfate, phosphate, acetate, propionate,

225.
194

39-21(3755)A

succinate, lactate, citrate or tartrate, or, as indicated above, an anion of the anionic exogenous chemical substance, for example glyphosate.

5 Presently the most preferred amine surfactants for use in compositions of the invention are polyoxyethylene (2-20) C₁₂₋₁₈ alkylamines and alkylammonium chlorides.

Amounts and ratios of alkylether and amine surfactants

10 The present invention is based in part on the unexpected discovery that biological effectiveness of an anionic exogenous chemical substance such as glyphosate herbicide in the presence of a mixture of alkylether and amine surfactants as defined herein can be significantly greater than that obtained in the presence of either the alkylether or the amine surfactant alone, at the same total surfactant concentration. The ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component producing this surprisingly synergistic interaction is not
15 narrowly critical between about 1:10 and about 10:1 by weight. However, it will generally be found suitable to provide a ratio of about 1:5 to about 5:1, for example about 1:3 to about 3:1. An optimum ratio for particular surfactants, with a particular anionic exogenous chemical substance under particular conditions, can readily be determined by one of skill in the art by routine experimentation.

20 The present invention provides the greatest benefit where the amount of surfactant relative to the amount of anionic exogenous chemical substance applied is fairly low, specifically no higher than about 0.5 parts by weight of surfactant per part by weight of the anionic exogenous chemical substance, expressed as acid equivalent. At higher surfactant levels, typically either one of the surfactant components alone imparts a high degree of biological effectiveness and no great further advantage
25 accrues from use of the mixture. At a surfactant rate lower than about 0.05 part by weight per part by weight of the anionic exogenous chemical substance, the synergistic interaction can be evident but the total amount of surfactant is normally insufficient to provide a useful magnitude of enhancement in biological effectiveness.

30 For example, where the anionic exogenous chemical substance is glyphosate, the greatest benefit of the invention is typically realized at a weight ratio of surfactant to glyphosate a.e. of about 0.1:1 to about 0.4:1.

226
195

In a plant treatment composition useful in the method of the invention, the concentration of alkylether and amine surfactants together is preferably not greater than about 7.5 g/l, although higher concentrations can be used if desired. More preferably, the concentration of alkylether and amine surfactants together is about 0.5 to about 5 g/l, for example about 1 to about 3 g/l.

In a liquid concentrate composition useful in practicing the invention, the concentration of alkylether and amine surfactants together is typically about 25 to about 250 g/l, more typically about 50 to about 150 g/l. In a solid concentrate composition useful in practicing the invention, the concentration of alkylether and amine surfactants together is typically about 3% to about 30% by weight, more typically about 6% to about 18% by weight.

Other ingredients

Compositions useful in the method of the invention can contain agriculturally acceptable materials other than an anionic exogenous chemical substance or salt thereof, an alkylether surfactant and an amine surfactant.

For example, more than one anionic exogenous chemical substance can be included. For example, a glyphosate composition of the invention can optionally contain, in addition to glyphosate, any other anionic herbicide selected from those hereinbefore listed.

In a particular embodiment of the invention, glyphosate is present in a plant treatment composition together with a second anionic herbicide which is normally antagonistic to the biological effectiveness of glyphosate. The second anionic herbicide is typically one that produces visible symptoms of phytotoxicity in a treated plant within about 4 days after application to foliage. In preferred compositions useful in this embodiment, the second anionic herbicide is glufosinate in the form of a salt or salts thereof. Glufosinate typically elicits symptoms of phytotoxicity in a treated plant more rapidly than glyphosate and often antagonizes the longer-term herbicidal effectiveness of glyphosate when the two herbicides are co-applied in a formulation or tank-mixture of prior art. Surprisingly and by contrast, such antagonism has generally been found to be substantially reduced when glyphosate and glufosinate are accompanied by an alkylether and an amine surfactant in accordance with the present invention. It is contemplated that reduction in antagonism is a feature of compositions

227
1986

39-21(3755)A

containing any two anionic exogenous chemical substances, one of which normally antagonizes the biological effectiveness of the other.

Illustratively in a composition useful in the method of the invention containing glyphosate and a second anionic herbicide, the a.e. weight ratio of the second anionic herbicidal substance, *e.g.*, glufosinate, to glyphosate can be about 1:1 to about 1:30, preferably about 1:2 to about 1:20.

A herbicidal composition useful in the method of the invention can optionally contain, in addition to an anionic herbicidal compound such as glyphosate or a salt thereof, a herbicidal compound that is other than anionic, such as for example an ester derivative of an anionic herbicide, or a herbicide selected from acetochlor, aclonifen, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzofenap, bifenox, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butamifos, butralin, butroxydim, butylate, cafenstrole, carbetamide, carfentrazone-ethyl, chlomethoxyfen, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlornitrofen, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinmethylin, cinosulfuron, clethodim, clodinafop-propargyl, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, cycloxydim, cyhalofop-butyl, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, diclofop-methyl, diflufenican, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dinitramine, dinoterb, diphenamid, dithiopyr, diuron, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-methyl, flazasulfuron, fluazifop-butyl, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorchloridone, fluoroglycofen-ethyl, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, fomesafen, halosulfuron, haloxyfop-methyl, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamide, naptalam, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxyfluorfen, pebulate, pendimethalin,

228.
197

39-21(3755)A

where the exogenous chemical substance is a herbicide, liquid nitrogen fertilizer or ammonium sulfate can be included in the composition. Ammonium sulfate and certain other inorganic ammonium salts are known to enhance herbicidal effectiveness of glyphosate and other herbicides on certain plant species.

- 5 Other optional components of compositions useful in the method of the invention include agents to modify color, odor, viscosity, gelling properties, freezing point, stability or texture.

One or more surfactant(s), other those of the classes specifically described above, can also be included in a contemplated composition. A wide range of
10 surfactants is available to the formulator of exogenous chemical substances and can be selected readily from standard works such as *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, 1998 Edition, MC Publishing Company, or *Handbook of Industrial Surfactants*, 2nd Edition, Gower (1997).

There is no restriction on the type or chemical class of such additional
15 surfactant that can be used. Nonionic, anionic, cationic and amphoteric types, or combinations of more than one of these types, are all useful in particular situations. For example, soybean lecithin, which contains amphoteric acyl phosphatidylcholine surfactants, has been found useful in stabilizing certain liquid concentrate compositions as more particularly described below.

20 Another class of excipient material that can be useful in compositions useful in the method of the present invention is an oil, such as a triglyceride ester of fatty acids of animal, vegetable or synthetic origin, a paraffin, a polysiloxane, or a fatty acid or an ester or amide thereof. Natural triglyceride oils can be fractionated or not. Fractionation permits elimination of certain fatty acid chain lengths so as to modify
25 melting point.

In a particular embodiment of the invention, one or more oil(s) are included, each having a chemical structure corresponding to formula (V):



wherein R^4 is a hydrocarbyl group having about 5 to about 21 carbon atoms, R^5 is a
30 hydrocarbyl group having 1 to about 14 carbon atoms, the total number of carbon atoms in R^4 and R^5 is about 11 to about 27, and Q is O or NH. R^4 and R^5 are preferably linear hydrocarbyl chains. R^4 preferably has about 11 to about 21 carbon

60130755, 012399

atoms and is preferably derived from a natural saturated or unsaturated fatty acid. R^5 is preferably an alkyl group with 1 to about 6 carbon atoms. Especially preferred oils of formula (V) are therefore C_{1-6} alkylesters or C_{1-6} alkylamides of fatty acids.

In certain preferred embodiments, an oil is included that is a C_{1-4} alkylester of a C_{12-18} fatty acid, more preferably a C_{1-4} alkylester of a C_{12-18} saturated fatty acid. Examples include methyl oleate, ethyl oleate, isopropyl myristate, isopropyl palmitate and butyl stearate. Butyl stearate is especially preferred.

When present, one or more oil(s) of formula (V) are preferably included in a ratio of total weight of such oil(s) to weight of the anionic exogenous chemical substance, expressed as acid equivalent, of about 1:100 to about 1:1, though greater or lesser amounts can be found useful in particular situations.

Suitable concentrations of an oil of formula (V), if present, are about 0.001% to about 0.1% by weight in a plant treatment composition, and about 0.05% to about 5% by weight in a liquid concentrate composition. Higher or lower concentrations can be useful in particular situations.

Oil(s), if present, can be emulsified in a composition by means of the alkylether and/or amine surfactants. If desired, additional surfactant(s) can be included as emulsifier(s) for such oil(s).

Glycols form another class of excipient that can optionally be present in compositions useful in the method of the invention. For example, diethylene glycol and/or propylene glycol can be present as antifreezes, pour point depressants or in some other role. Polyglycols, such as polyethylene glycol having a molecular weight in the range from about 200 to about 800, especially about 400 to about 600, can also be useful for similar functions and/or as aids to inhibit gelling of the amine surfactant.

In preparing highly concentrated aqueous compositions useful in practicing the invention, certain coupling agents may be found beneficial in enhancing stability. These include low molecular weight alcohols such as ethanol, isopropanol and butanol, also dimethyl sulfoxide (DMSO), urea and tetrabutylammonium hydroxide.

Yet another class of excipient that can optionally be present is a solid microparticulate or nanoparticulate substance such as silica, which can serve as a stabilizer and/or thickener in liquid concentrate compositions.

Concentrate compositions

Although a plant treatment composition as described above can be prepared on-site as a dilute aqueous solution or dispersion immediately before application to foliage of a plant, a preferred embodiment of the invention involves dissolution, dispersion or dilution of a storage-stable concentrate composition. When dissolved or dispersed in, or diluted with, a suitable amount of water, such a concentrate composition forms a plant treatment composition useful in the method of the invention as described above. Thus the ratios of ingredients other than water defined for a plant treatment composition herein apply equally to a concentrate composition.

Typically in preparing a plant treatment composition, one part by weight of a concentrate composition is added to about 9 to about 99 parts by weight of water; however greater or lesser amounts of water can be useful in particular situations.

Concentrate compositions useful in practicing the invention can be solid or liquid. Formulation types known in the art to be generally suitable for foliar-applied anionic exogenous chemical substances are useful for the present invention. These include, without restriction, concentrated aqueous solutions and dispersions, emulsions (including oil-in-water, water-in-oil and water-in-oil-in-water types), microemulsions, suspension concentrates, emulsifiable concentrates, suspoemulsions, wettable powders, water-soluble powders and granules, water-dispersible powders and granules, etc.

A solid concentrate composition useful in practicing the invention, such as a water-soluble or water-dispersible granule formulation, contains in total at least about 10% by weight and up to about 90% by weight of an anionic exogenous chemical substance expressed as acid equivalent. Preferably the content of exogenous chemical substance in a solid concentrate composition is about 25% to about 75%, more preferably about 50% to about 75%, a.e. by weight. Solid compositions are sometimes referred to as "dry" formulations; this should not be taken to imply that such compositions are entirely free of water or other liquid, merely that they feel dry to the touch.

In accordance with one embodiment of the invention, a solid concentrate composition consists essentially of an anionic exogenous chemical substance or salt thereof, an alkylether surfactant and an amine surfactant as herein defined. In

231
200

accordance with another embodiment of the invention, a solid concentrate composition comprises these same ingredients together with other excipients. In accordance with a particular embodiment of the invention, a solid concentrate composition comprises an anionic exogenous chemical substance or salt thereof, an alkylether surfactant and an amine surfactant as herein defined, and ammonium sulfate. Preferred solid concentrate compositions are water-soluble or water-dispersible granules.

A liquid concentrate composition useful in practicing the invention, such as an aqueous solution or dispersion, contains in total at least about 10% by weight and up to about 50% or more by weight of an anionic exogenous chemical substance expressed as acid equivalent. Preferably the content of anionic exogenous chemical substance in a liquid concentrate composition is about 15% to about 45%, more preferably about 20% to about 40%, a.e. by weight. Weight/volume concentrations will vary depending on specific gravity of the liquid composition; however, typically the anionic exogenous chemical substance is present at about 180 to about 540 g a.e./l, more typically about 240 to about 480 g a.e./l.

Preferred liquid concentrate compositions have a continuous aqueous phase wherein is dissolved the anionic exogenous chemical substance in the form of a water-soluble salt thereof, forming an aqueous solution. The alkylether surfactant typically does not dissolve readily in this aqueous solution and instead forms a dispersed phase. The amine surfactant can be associated with the dispersed phase or distributed in the aqueous phase (for example as micelles) or both. The alkylether surfactant dispersion in such preferred compositions is stabilized by an emulsifying system, in which the amine surfactant can play a role. In one embodiment, the emulsifying system comprises acyl phosphatidylcholine, for example in the form of soybean lecithin, and an oil of formula (V) above, such as butyl stearate. Optionally a coupling agent such as a low molecular weight alcohol, DMSO, urea or tetrabutylammonium hydroxide can be included to enhance stability. This can be found especially beneficial when it is desired to increase the concentration of the anionic exogenous chemical substance to a high level, for example, in the case of glyphosate, above about 24% a.e. by weight.

Illustratively, a concentrate composition useful in this embodiment of the

232
201

invention, wherein the anionic exogenous chemical substance is glyphosate in the form of its isopropylammonium (IPA) salt, the alkylether surfactant is cetareth-27 (e.g., Plurafac™ A-38 of BASF) and the amine surfactant is polyoxyethylene (15) tallowamine (e.g., Ethomeen™ T/25 of Akzo), has the following ingredients (all

5 percentages are by weight):

	glyphosate salt	24-48% (18-36% a.e.)
	cetareth-27	2-10%
	polyoxyethylene (15) tallowamine	2-10%
	soybean lecithin	1-10%
10	butyl stearate	0.5-10%
	coupling agent	0-5%
	water	to 100%

In liquid concentrate compositions useful in this embodiment of the invention, a fraction of the anionic exogenous chemical substance, for example glyphosate, is typically strongly associated with, or entrapped by, the dispersed phase. When the composition is diluted with water for foliar application, the fraction associated with or entrapped by the dispersed phase greatly declines; however, upon evaporation of water from a spray deposit on a leaf surface it is believed that association with or entrapment by supramolecular surfactant structures occurs again.

20 The association of glyphosate with supramolecular surfactant structures in liquid concentrate compositions of this embodiment is believed to be correlated with physical stability of the composition. Less physically stable compositions, for example those in which phase separation occurs within 24 hours when stored without agitation at 20-25°C, and in particular those with a relatively high weight ratio of amine surfactant to lecithin, typically show a lesser degree of glyphosate association with or entrapment by supramolecular surfactant structures.

Without being bound by theory, it is theorized that the strong association between glyphosate and supramolecular surfactant structures in compositions of this embodiment of the invention plays a role in enhancing glyphosate uptake across leaf cuticles. The association or entrapment is readily detectable by NMR spectroscopy techniques. One such technique involves the following illustrative procedure.

A sample of the liquid concentrate composition, conveniently about 200 to

233
202

about 500 μ l, is placed in an NMR tube. A diffusion probe is used having a gradient coil capable of generating a linear field gradient of about 250 gauss/cm across the sample in response to a current pulse of 20 amp. Proton NMR spectra are recorded as a function of increasing field gradient. Data are collected using bipolar pulses and

5 LEDS pulse sequence to measure diffusion by the pulse field gradient method of Wu *et al.*, *Journal of Magnetic Resonance*, A115, 260-264, 1995.

The glyphosate resonance measured in the present procedure is that associated with the methylene group adjacent to the phosphonate moiety of the glyphosate molecule, which is well known in the art. Integrated intensity (amplitude) of the

10 glyphosate resonance is measured in each spectrum and the natural logarithm of such amplitude is plotted against the square of the field gradient. Data falling on a straight line in such a plot are indicative of simple diffusion in a one-component system. Data falling on a curve that can be resolved into two straight-line components, as in Figure 1, are indicative of a two-component system having two pools of glyphosate that

15 diffuse at different speeds. The faster-diffusing glyphosate represents the "free" pool, *i.e.*, glyphosate present in the aqueous medium, and the slower-diffusing glyphosate represents the "entrapped" pool, *i.e.*, glyphosate strongly associated with or entrapped by supramolecular aggregates formed by surfactants. The relative size of the two pools can be estimated by extrapolating the linear fit of each straight-line component

20 to zero field gradient (the y-axis in the graph of Figure 1). The amount of glyphosate in a pool is proportional to the antilogarithm of the corresponding y-intercept value.

Certain aqueous concentrate compositions useful in practicing the invention can be described as stable dispersions. By "stable" in this context it is meant that no phase separation occurs during storage of a composition without agitation at 20-25°C

25 for 24 hours. The more desirable aqueous concentrate compositions are dispersions in which no phase separation occurs during storage without agitation at constant or varying temperatures from about 10°C to about 40°C for 48 hours, even more desirably from about 0°C to about 50°C for 7 days, and most desirably about -10°C to about 60°C for 30 days. Stability at elevated temperatures for short time periods

30 provides a good indication of long-term stability under normal storage conditions; it is contemplated that certain concentrate compositions useful in practicing the invention will be stable for periods of 1 year or more under normal storage conditions.

Process for making a liquid concentrate composition

Liquid concentrate compositions can be prepared by mixing the ingredients together in a suitable vessel. The degree of agitation required depends on the precise ingredients as will be understood by those of skill in the art; it will likewise be
5 recognized that certain ingredients require special treatment.

An aqueous concentrate composition containing lecithin and butyl stearate, as described above, can be prepared in the following illustrative way.

Lecithin is added to water in a suitable vessel and is fan-mixed, for example with a Variac mixer, set at 30% of maximum voltage, for about 10 minutes. This
10 results in the lecithin becoming hydrated. It is preferred to hydrate lecithin at an elevated temperature, for example around 50°C. To the hydrated lecithin in water are then added, in any order, the anionic exogenous chemical substance in the form of a water-soluble salt thereof, the alkylether surfactant, the amine surfactant and the butyl stearate. The vessel containing the resulting mixture is first agitated moderately, e.g.,
15 by hand shaking in the case of a small-scale preparation, and is then subjected to more vigorous mixing until homogeneous. This can be accomplished, for example, by fan-mixing with a Variac mixer, set at 30% of maximum voltage, for about 10 minutes. Alternatively, it can be accomplished by mixing with a Turrax mixer at 20,000 rpm for about 8 minutes. Optionally, the composition can then be microfluidized, for
20 example using a Model M-110F microfluidizer of Microfluidics International Corp., for 5 cycles at 15,000 psi (69 MPa).

Liquid concentrate compositions useful in practicing the invention are not limited to those prepared by the above procedure or a variant thereof. Other processes suitable for making a liquid concentrate composition are described in the Examples or
25 can be developed by one of skill in the art by routine experimentation.

Process for making a solid concentrate composition

A process for preparing a solid concentrate composition useful in practicing the invention comprises a first step of mixing an anionic exogenous chemical substance, or a salt thereof, or a mixture of such anionic exogenous chemical
30 substance and salt thereof, in solid particulate form with an alkylether surfactant and an amine surfactant, and optionally with other desired ingredients, together with sufficient water to form a wet mix of consistency suitable for further process steps as

235
204

39-21(3755)A

described immediately below. The alkylether surfactant can be used in powder form or it can be melted prior to addition to the wet mix.

Such a process further comprises a second step of granulating the wet mix to form moist coherent granules, and a third step of drying the granules. Any granulating
5 method known in the art to be suitable for the preparation of water-soluble or water-dispersible granules of an exogenous chemical substance can be used; preferred methods are pan granulation and extrusion granulation. The extrusion process described in United Kingdom Patent Application No. 1 433 882 is one illustrative process that can be useful in preparing granular compositions useful in practicing the
10 present invention. Any drying method known in the art to be suitable for the preparation of water-soluble or water-dispersible granules of an exogenous chemical substance can be used; a preferred method is fluid-bed drying.

Solid concentrate compositions useful in practicing the invention are not limited to those prepared by the above procedure or a variant thereof. Other processes
15 suitable for making a solid concentrate composition can be developed by one of skill in the art by routine experimentation.

Application of a plant treatment composition to foliage

Exogenous chemical substances are applied to plants at a rate sufficient to give the desired effect. These application rates are usually expressed as amount of
20 exogenous chemical substance per unit area treated, e.g. grams per hectare (g/ha). What constitutes a "desired effect" varies according to the standards and practice of those who investigate, develop, market and use a specific class of exogenous chemical substances. For example, in the case of a herbicide, the amount applied per unit area to give, consistently and reliably, at least 85% control of a plant species as measured
25 by growth reduction or mortality is often used to define a commercially effective rate.

Herbicidal effectiveness is one of the biological effects that can be enhanced through this invention. "Herbicidal effectiveness," as used herein, refers to any observable measure of control of plant growth, which can include one or more of the actions of (1) killing, (2) inhibiting growth, reproduction or proliferation, and (3)
30 removing, destroying, or otherwise diminishing the occurrence and activity of plants.

The selection of application rates that are biologically effective for a specific anionic exogenous chemical substance is within the skill of the ordinary agricultural

50130756-092355

5 scientist. Those of skill in the art will likewise recognize that individual plant conditions, weather and growing conditions, as well as the specific anionic exogenous chemical substance and composition thereof selected, will influence the degree of biological effectiveness achieved in practicing this invention. Useful application rates for anionic exogenous chemical substances employed can depend upon all of the above conditions. With respect to the use of the method of this invention for glyphosate herbicide, much information is known about appropriate application rates. Over two decades of glyphosate use and published studies relating to such use have provided abundant information from which a weed control practitioner can select

10 glyphosate application rates that are herbicidally effective on particular species at particular growth stages in particular environmental conditions.

Herbicidal compositions of glyphosate or derivatives thereof are used to control a very wide variety of plants worldwide. Glyphosate compositions in accordance with the invention can be applied to a plant in a herbicidally effective

15 amount, and can effectively control one or more plant species of one or more of the following genera without restriction: *Abutilon*, *Amaranthus*, *Artemisia*, *Asclepias*, *Avena*, *Axonopus*, *Borreria*, *Brachiaria*, *Brassica*, *Bromus*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Commelina*, *Convolvulus*, *Cynodon*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Elymus*, *Equisetum*, *Erodium*, *Helianthus*, *Imperata*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Lolium*,

20 *Malva*, *Oryza*, *Ottlochloa*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phragmites*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Pteridium*, *Pueraria*, *Rubus*, *Salsola*, *Setaria*, *Sida*, *Sinapis*, *Sorghum*, *Triticum*, *Typha*, *Ulex*, *Xanthium* and *Zea*.

Particularly important annual broadleaf species for which glyphosate compositions are used are exemplified without limitation by the following: velvetleaf

25 (*Abutilon theophrasti*), pigweed (*Amaranthus* spp.), buttonweed (*Borreria* spp.), oilseed rape, canola, indian mustard, etc. (*Brassica* spp.), commelina (*Commelina* spp.), filaree (*Erodium* spp.), sunflower (*Helianthus* spp.), morningglory (*Ipomoea* spp.), kochia (*Kochia scoparia*), mallow (*Malva* spp.), wild buckwheat, smartweed, etc. (*Polygonum* spp.), purslane (*Portulaca* spp.), russian thistle (*Salsola* spp.), sida

30 (*Sida* spp.), wild mustard (*Sinapis arvensis*) and cocklebur (*Xanthium* spp.)

Particularly important annual narrowleaf species for which glyphosate compositions are used are exemplified without limitation by the following: wild oat

237.
206

39-21(3755)A

- (*Avena fatua*), carpetgrass (*Axonopus* spp.), downy brome (*Bromus tectorum*), crabgrass (*Digitaria* spp.), barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*), goosegrass (*Eleusine indica*), annual ryegrass (*Lolium multiflorum*), rice (*Oryza sativa*), ottochloa (*Ottochloa nodosa*), bahiagrass (*Paspalum notatum*), canarygrass (*Phalaris* spp.),
- 5 foxtail (*Setaria* spp.), wheat (*Triticum aestivum*) and corn (*Zea mays*).

Particularly important perennial broadleaf species for which glyphosate compositions are used are exemplified without limitation by the following: mugwort (*Artemisia* spp.), milkweed (*Asclepias* spp.), canada thistle (*Cirsium arvense*), field bindweed (*Convolvulus arvensis*) and kudzu (*Pueraria* spp.).

- 10 Particularly important perennial narrowleaf species for which glyphosate compositions are used are exemplified without limitation by the following: brachiaria (*Brachiaria* spp.), bermudagrass (*Cynodon dactylon*), yellow nutsedge (*Cyperus esculentus*), purple nutsedge (*C. rotundus*), quackgrass (*Elymus repens*), lalang (*Imperata cylindrica*), perennial ryegrass (*Lolium perenne*), guineagrass (*Panicum maximum*), dallisgrass (*Paspalum dilatatum*), reed (*Phragmites* spp.), johnsongrass (*Sorghum halepense*) and cattail (*Typha* spp.).
- 15

Other particularly important perennial species for which glyphosate compositions are used are exemplified without limitation by the following: horsetail (*Equisetum* spp.), bracken (*Pteridium aquilinum*), blackberry (*Rubus* spp.) and gorse

20 (*Ulex europaeus*).

- Thus, the method of the invention where glyphosate is the anionic exogenous chemical substance can be useful on any of the above species. In a particular embodiment, a plant treatment composition as provided herein comprising glyphosate in the form of one or more salt(s) thereof is applied to foliage of crop plants
- 25 genetically transformed to tolerate glyphosate, and simultaneously to foliage of weeds or undesired plants growing in close proximity to such crop plants. This process results in control of the weeds or undesired plants while leaving the crop plants substantially unharmed. Crop plants genetically transformed to tolerate glyphosate include those whose seeds are sold by Monsanto or under license from Monsanto
- 30 bearing the Roundup Ready® trademark. These include varieties of cotton, soybean, canola and corn.

Application of plant treatment compositions to foliage of plants is preferably

accomplished by spraying, using any conventional means for spraying liquids, such as spray nozzles or spinning-disk atomizers. The method of the present invention can be used in precision farming techniques, in which apparatus is employed to vary the amount of exogenous chemical substance applied to different parts of a field,

- 5 depending on variables such as the particular plant species present, plant growth stage, soil moisture status, *etc.* In one embodiment of such techniques, a global positioning system operated with the spraying apparatus can be used to control application of the composition in desired amounts to different parts of a field.

- A plant treatment composition is preferably dilute enough to be readily
10 sprayed using standard agricultural spray equipment. Suitable application rates for the present invention vary depending upon a number of factors, including the type and concentration of active ingredient and the plant species involved. Useful rates for applying an aqueous composition to a field of foliage can range from about 25 to about 1,000 liters per hectare (l/ha), preferably about 50 to about 300 l/ha, by spray
15 application.

EXAMPLES

- The following Examples are provided for illustrative purposes only and are not intended to limit the scope of the present invention. The Examples will permit better understanding of the invention and perception of its advantages and certain variations
20 of execution.

The following procedure was used for testing compositions of the Examples to determine herbicidal effectiveness, except where otherwise indicated.

- Seeds of the plant species indicated were planted in 85 mm square pots in a soil mix which was previously steam sterilized and prefertilized with a 14-14-14 NPK
25 slow release fertilizer at a rate of 3.6 kg/m³. The pots were placed in a greenhouse with sub-irrigation. About one week after emergence, seedlings were thinned as needed, including removal of any unhealthy or abnormal plants, to create a uniform series of test pots.

- The plants were maintained for the duration of the test in the greenhouse
30 where they received a minimum of 14 hours of light per day. If natural light was insufficient to achieve the daily requirement, artificial light with an intensity of

39-21(3755)A

approximately 475 microeinsteins was used to make up the difference. Exposure temperatures were not precisely controlled but averaged about 27°C during the day and about 18°C during the night. Plants were sub-irrigated throughout the test to ensure adequate soil moisture levels.

- 5 Pots were assigned to different treatments in a fully randomized experimental design with 3 replications. A set of pots was left untreated as a reference against which effects of the treatments could later be evaluated.

- 10 Application of glyphosate compositions was made by spraying with a track sprayer fitted with a 9501E nozzle calibrated to deliver a spray volume of 93 l/ha at a pressure of 166 kPa. After treatment, pots were returned to the greenhouse until ready for evaluation.

- 15 Treatments were made using dilute aqueous compositions. These could be prepared as spray compositions directly from their ingredients, or by dilution with water of preformulated concentrate compositions. All comparisons were made at equal glyphosate acid equivalent rates. The required degree of dilution for a glyphosate concentrate composition to make a plant treatment composition is calculated from the equation

$$A = RS/VC$$

- 20 where A is the volume in milliliters (ml) of the glyphosate composition to be added to the plant treatment composition being prepared, R is the desired glyphosate rate in grams of acid equivalent per hectare (g a.e./ha), S is the total volume in milliliters (ml) of plant treatment composition being prepared, V is the application rate in liters per hectare (l/ha) of plant treatment composition, conventionally referred to as "spray volume", and C is the concentration of glyphosate in grams of acid equivalent per liter (g a.e./l) in the glyphosate composition.

- 25 For evaluation of herbicidal effectiveness, all plants in the test were examined by a single practiced technician, who recorded percent inhibition, a visual measurement of the effectiveness of each treatment by comparison with untreated plants. Inhibition of 0% indicates no effect, and inhibition of 100% indicates that all of the plants are completely killed. Inhibition of 85% or more is in most cases considered acceptable for normal herbicidal use; however in greenhouse tests such as those of the Examples it is normal to include rates which give less than 85%

inhibition, as this makes it easier to discriminate among compositions having different levels of effectiveness.

Example 1

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 1a. CS-20 of Heterene is cetareth-20 (polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether having an average of 20 oxyethylene units per molecule). Plurafac™ A-38 of BASF is cetareth-27 (polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether having an average of 27 oxyethylene units per molecule). Ethomeen™ T/25 of Akzo is polyoxyethylene tallowamine having an average of 15 oxyethylene units per molecule. The lecithin used was a soybean lecithin product of Avanti containing 45% phospholipid. All compositions of this Example are oil-in-water emulsions and were prepared by the following process.

Lecithin was first hydrated and dispersed in water as a 15% by weight stock by sonication using a Fisher Sonic Dismembrator, Model 550, fitted with a 2.4 cm probe tip with the pulse period set at 15 seconds with 1 minute intervals between pulses to allow cooling. Power output was set at level 8. Sonication was continued for 3 minutes (12 pulse periods).

Next, the required amounts of butyl stearate, lecithin and alkylether and/or amine surfactants were mixed thoroughly together, along with additional water if necessary. The alkylether surfactant was heated to bring it into a flowable condition before mixing. Then the required amount of glyphosate IPA salt (in the form of MON 0139, a 62% by weight aqueous solution of glyphosate IPA salt) was added to the resulting mixture with further agitation. The required amount of water was added to bring the concentration of glyphosate and other ingredients to the desired level. The composition was finally subjected to high-shear mixing using a Silverson L4RT-A mixer fitted with a medium emulsor screen, operated for 3 minutes at 7,000 rpm.

Table 1a

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %				
		Lecithin	Butyl stearate	Ethomeen T/25	CS-20	Plurafac A-38
1-01	220	0.75	0.75	1.5		
1-02	220	0.75	0.75	1.5		

242
210

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %				
		Lecithin	Butyl stearate	Ethomeen T/25	CS-20	Plurafac A-38
1-03	220	0.75	0.75	3.0		
1-04	220	0.75	7.50	1.5		
1-05	220	0.75	7.50	3.0		
1-06	220	3.75	3.75	3.0		
1-07	220	1.50	1.50	3.0		
1-08	220	1.50	1.50	1.5		
1-09	220	3.75	3.75	1.5	1.5	
1-10	220	1.50	1.50	1.5	1.5	
1-11	220	3.75	7.50	1.5	1.5	
1-12	220	3.75	1.50	1.5	1.5	
1-13	220	0.75	3.75	1.5		1.5
1-14	220	0.75	7.50	1.5		1.5
1-15	220	0.75	3.75	3.0		3.0
1-16	220	0.75	7.50	3.0		3.0
1-17	220		7.50	3.0		
1-18	220	0.75	7.50			3.0

Glyphosate concentration in each of the above compositions was approximately 20% a.e. by weight. Thus the weight ratio of alkylether + amine surfactant to glyphosate a.e. was approximately 0.3:1 where total alkylether + amine surfactant concentration was 6% by weight, and approximately 0.15:1 where total alkylether + amine surfactant concentration was 3% by weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet, a form of barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 23 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 18 days after application.

Two commercial concentrate formulations of glyphosate were diluted and applied as standard comparative treatments. These were Accord® herbicide of Monsanto, which consists essentially of 480 g/l glyphosate IPA salt (approximately 360 g a.e./l) in aqueous solution, and Roundup® Ultra herbicide of Monsanto, which contains 480 g/l glyphosate IPA salt (approximately 360 g a.e./l) in aqueous solution together with surfactant.

Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 1b.

Table 1b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Accord®	100	12	62
	200	5	55
	300	23	63
	400	43	78
Roundup® Ultra	100	27	82
	200	62	98
	300	88	95
	400	96	99
1-01	100	13	79
	200	68	95
	300	82	99
	400	95	91
1-02	100	27	82
	200	60	97
	300	81	95
	400	87	99
1-03	100	37	77
	200	62	96
	300	78	98
	400	89	90
1-04	100	37	84
	200	57	95
	300	84	99
	400	89	100
1-05	100	33	77
	200	65	100
	300	78	97
	400	88	97
1-06	100	43	78
	200	62	95
	300	87	97
	400	95	96
1-07	100	48	78
	200	80	91
	300	90	99
	400	76	93
1-08	100	48	83
	200	67	89
	300	86	96
	400	93	97

243
212

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
1-09	100	62	84
	200	82	98
	300	85	99
	400	91	97
1-10	100	63	80
	200	75	96
	300	85	99
	400	99	99
1-11	100	42	75
	200	78	98
	300	92	99
	400	93	100
1-12	100	52	80
	200	73	93
	300	86	99
	400	97	97
1-13	100	55	83
	200	75	97
	300	97	99
	400	92	99
1-14	100	52	87
	200	73	95
	300	91	97
	400	87	98
1-15	100	57	83
	200	92	96
	300	98	100
	400	100	98
1-16	100	79	88
	200	87	97
	300	99	99
	400	97	94
1-17	100	58	83
	200	47	94
	300	88	98
	400	91	93
1-18	100	58	87
	200	75	91
	300	83	99
	400	91	98

Outstanding herbicidal effectiveness was provided by composition 1-18,

244
213

39-21(3755)A

containing 3% of the alkylether surfactant Plurafac™ A-38. Addition of 3% of the amine surfactant Ethomeen™ T/25 (composition 1-16) further enhanced effectiveness. Composition 1-14, wherein the content of alkylether and amine surfactants were reduced to 1.5% each, surprisingly performed substantially equally to composition 1-18 (3% alkylether, no amine) and better than composition 1-05 (no alkylether, 3% amine). In all these compositions, lecithin content was 0.75% and butyl stearate content was 7.5%.

Perhaps because of the relatively high content of butyl stearate in these compositions, herbicidal effectiveness elicited by the alkylether surfactant was so high that a truly synergistic interaction between the alkylether and the amine surfactants was not able to be observed; however the excellent performance of composition 1-14 provides a strong hint of such interaction.

Example 2

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 2a. All are oil-in-water emulsions and were prepared by the process described in Example 1, except that for compositions 2-01 to 2-08 and 2-11 to 2-17 the lecithin was hydrated and dispersed not by ultrasonication but by microfluidizing, using a Model M-110F microfluidizer of Microfluidics International Corp., for 3 cycles.

Table 2a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					
		Lecithin	Butyl stearate	Ethomeen T/25	MON 0818	CS-20	Plurafac A-38
2-01	220	0.75	3.75	3.0			3.0
2-02	220	0.75	0.75	3.0			3.0
2-03	220	0.75	3.75	3.0		3.0	
2-04	220	0.75	0.75	3.0		3.0	
2-05	220	6.00	1.50	3.0		3.0	
2-06	220	6.00	1.50	3.0			3.0
2-07	220	4.00	1.00	3.0		3.0	
2-08	220	4.00	1.00	3.0			3.0
2-09	220	0.75	3.75	3.0			3.0
2-10	220	0.75	0.75	3.0			3.0
2-11	220	0.75	3.75	6.0			
2-12	220	0.75	3.75			6.0	
2-13	345	6.00	1.50	4.5	4.5		

245
21A

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					
		Lecithin	Butyl stearate	Ethomeen T/25	MON 0818	CS-20	Plurafac A-38
2-14	345	6.00	1.50	6.0			3.0
2-15	345	6.00	1.50	6.0	6.0		
2-16	345	0.50	7.50	12.0			
2-17	345	6.00	1.50	4.5	4.5		3.0

Glyphosate concentration in compositions 2-01 to 2-12 was approximately 20% a.e. by weight. Glyphosate concentration in compositions 2-13 to 2-17 was approximately 30% a.e. by weight.

5 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 19 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 15 days after application.

10 Accord® and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments, as in Example 1. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 2b.

Table 2b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Accord®	150	45	82
	250	55	71
	350	80	72
	450	88	77
Roundup® Ultra	150	55	83
	250	89	88
	350	97	93
	450	99	93
2-01	150	92	83
	250	96	96
	350	99	96
	450	100	86
2-02	150	85	93
	250	97	78
	350	97	90
	450	99	90

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
2-03	150	87	85
	250	98	92
	350	99	95
	450	100	95
2-04	150	87	89
	250	97	92
	350	99	94
	450	99	91
2-05	150	87	77
	250	98	89
	350	99	93
	450	99	84
2-06	150	12	18
	250	96	73
	350	99	85
	450	99	84
2-07	150	82	89
	250	88	96
	350	96	98
	450	97	97
2-08	150	88	94
	250	95	90
	350	99	98
	450	99	98
2-09	150	94	94
	250	95	100
	350	97	99
	450	99	98
2-10	150	94	94
	250	98	99
	350	99	97
	450	99	96
2-11	150	83	81
	250	94	88
	350	98	93
	450	99	99
2-12	150	68	79
	250	95	96
	350	98	100
	450	99	98

247
216

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
2-13	150	86	98
	250	95	98
	350	99	100
	450	100	98
2-14	150	85	98
	250	98	98
	350	99	98
	450	100	98
2-15	150	86	95
	250	97	97
	350	99	95
	450	100	96
2-16	150	93	94
	250	98	98
	350	99	98
	450	100	97
2-17	150	95	96
	250	98	100
	350	100	100
	450	100	98

Outstanding herbicidal effectiveness was provided by composition 2-11, containing 6% of the amine surfactant Ethomeen™ T/25. Composition 2-12, containing 6% of the alkylether surfactant CS-20, was slightly less effective at the lowest glyphosate rate on ABUTH. Composition 2-03, containing 3% of each of Ethomeen™ T/25 and CS-20, was at least as effective as composition 2-11. In all these compositions, lecithin content was 0.75% and butyl stearate content was 3.75%.

Herbicidal effectiveness elicited by the amine surfactant in this test was so high that a truly synergistic interaction between the alkylether and the amine surfactants was not able to be observed; however the excellent performance of composition 2-03 provides a strong hint of such interaction.

Example 3

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 3a. All were prepared by the following process.

Alkylether surfactant (CS-20 or Plurafac™ A-38) and amine surfactant

248.
217

39-21(3755)A

(Ethomeen™ T/25) were added to water in a formulating vessel and the resulting mixture was heated to 55°C for 2 hours in a shaker bath. The mixture was allowed to cool, then glyphosate IPA salt, in the form of MON 0139, was added with mild agitation to form a preliminary glyphosate/surfactant mixture. Lecithin (Avanti, 45% phospholipids) was then added to this preliminary mixture, with stirring to break up lumps. The mixture was left for about 1 hour to allow the lecithin to hydrate, then butyl stearate was added with further stirring. Stirring continued until no phase separation occurred. The mixture in the formulating vessel was then transferred to a microfluidizer (Microfluidics International Corp., Model M-110F) and microfluidized for 3-5 cycles at 10,000 psi (69 MPa). In each cycle, the vessel was rinsed with microfluidized mixture. In the last cycle, the finished composition was collected in a clean vessel.

Table 3a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %				
		Lecithin	Butyl stearate	Ethomeen T/25	CS-20	Plurafac A-38
3-01	220	1.5	1.5	3.0	3.0	
3-02	220	1.5	1.5	3.0		3.0
3-03	220	1.5	1.5	6.0	3.0	
3-04	220	1.5	1.5	6.0		3.0
3-05	220	3.0	1.5	3.0	3.0	
3-06	220	3.0	1.5	3.0		3.0
3-07	348	1.5	1.5	6.0	3.0	
3-08	348	3.0	1.5	3.0	3.0	

Glyphosate concentration in compositions 3-01 to 3-06 was approximately 20% a.e. by weight. Glyphosate concentration in compositions 3-07 and 3-08 was approximately 30% a.e. by weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 17 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 18 days after application.

Accord® and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments, as in Example 1. Results, averaged for all replicates of each treatment, are

shown in Table 3b.

Table 3b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Accord®	100	28	32
	200	41	37
	300	73	64
	400	22	30
Roundup® Ultra	100	38	32
	200	82	73
	300	89	91
	400	97	89
3-01	100	51	40
	200	89	75
	300	96	92
	400	95	98
3-02	100	76	57
	200	98	81
	300	97	86
	400	96	98
3-03	100	69	60
	200	98	63
	300	95	82
	400	99	90
3-04	100	61	60
	200	94	84
	300	97	89
	400	99	97
3-05	100	64	53
	200	95	82
	300	96	90
	400	95	98
3-06	100	61	58
	200	94	78
	300	88	87
	400	100	94
3-07	100	56	61
	200	88	77
	300	91	82
	400	97	89
3-08	100	42	52
	200	82	80
	300	86	90
	400	97	92

249
218

60130756 012300

ZSC
219

Compositions 3-01 to 3-08 of the invention exhibited a very high degree of herbicidal effectiveness on ABUTH and ECHCF, even by the high standard set by Roundup® Ultra.

5 Example 4

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 4a. Brij™ 78 of ICI is polyoxyethylene stearylether having an average of 20 oxyethylene units per molecule. Brij™ 700 of ICI is polyoxyethylene stearylether having an average of 100
10 oxyethylene units per molecule. MON 0818 of Monsanto is a surfactant based on polyoxyethylene tallowamine having an average of 15 oxyethylene units per molecule.

Compositions 4-01 to 4-04 and 4-08 were prepared as follows. Glyphosate IPA salt in the form of MON 0139 was added in the desired amount to a weighed quantity of alkylether and/or amine surfactant. Heat was applied to the alkylether
15 surfactant to bring it into a flowable condition before adding MON 0139. The required amount of water was then added to bring the concentration of glyphosate and other ingredients to the desired level. The composition was finally subjected to high-shear mixing using a Silverson L4RT-A mixer fitted with a medium emulsor screen, operated for 3 minutes at 7,000 rpm.

Compositions 4-05 to 4-07 and 4-09 to 4-18 contained a colloidal particulate silica and were prepared as follows. The required amount of the selected silica was suspended in a concentrated glyphosate IPA salt solution (MON 0139) and agitated with cooling to ensure homogeneity of the resulting glyphosate/silica mixture. In the case of compositions 4-09 to 4-18 that also contained alkylether and amine
25 surfactants, the selected surfactants were added in the required amount by weight. Heat was applied to the alkylether surfactant to bring it into a flowable condition before adding to the glyphosate/silica mixture. The required amount of water was then added to bring the concentration of glyphosate and other ingredients to the desired level. The composition was finally subjected to high-shear mixing using a
30 Silverson L4RT-A mixer fitted with a medium emulsor screen, operated for 3 minutes at 7,000 rpm.

The following types of silica were used, all from Degussa: A = Aerosil™ 380; B = Aerosil™ MOX-80; C = Aerosil™ MOX-170.

All compositions of this Example except compositions 4-01 to 4-03 were acceptably storage-stable.

5

Table 4a

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %				Type of silica
		Brij 78	Brij 700	MON 0818	silica	
4-01	488	3.0				
4-02	488	4.5				
4-03	488	6.0				
4-04	488			3.0		
4-05	488				1.5	A
4-06	488				1.5	B+C (1:1)
4-07	488				3.0	A+B (1:1)
4-08	488		1.5			
4-09	488	3.0		3.0	1.5	A
4-10	488	4.5		3.0	1.5	A
4-11	488	6.0		3.0	1.5	A
4-12	488	3.0		3.0	1.5	B+C (1:1)
4-13	488	4.5		3.0	1.5	B+C (1:1)
4-14	488	6.0		3.0	1.5	B+C (1:1)
4-15	488	3.0		3.0	1.5	A+B (1:1)
4-16	488	4.5		3.0	1.5	A+B (1:1)
4-17	488	6.0		3.0	1.5	A+B (1:1)
4-18	488		4.5	3.0	1.5	B+C (1:1)

Glyphosate concentration in all compositions was approximately 40% a.e. by weight.

- 10 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 16 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 21 days after application.

- 15 Accord® and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments, as in Example 1. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 4b.

Table 4b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Accord®	100	2	23
	200	18	50
	300	42	67
	400	63	80
Roundup® Ultra	100	20	47
	200	40	86
	300	83	98
	400	93	98
4-01	100	10	75
	200	62	83
	300	80	96
	400	93	99
4-02	100	40	60
	200	77	92
	300	87	97
	400	93	99
4-03	100	23	40
	200	38	63
	300	78	91
	400	97	91
4-04	100	20	38
	200	23	77
	300	43	94
	400	73	94
4-05	100	7	30
	200	25	37
	300	42	60
	400	67	63
4-06	100	7	30
	200	20	53
	300	52	67
	400	83	67
4-07	100	5	35
	200	20	63
	300	57	80
	400	43	85
4-08	100	22	83
	200	47	99
	300	86	98
	400	78	100

252
221

00130755 042309

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
4-09	100	12	45
	200	25	77
	300	40	83
	400	37	95
4-10	100	13	53
	200	73	99
	300	85	98
	400	99	99
4-11	100	25	50
	200	60	88
	300	93	99
	400	99	99
4-12	100	25	45
	200	57	88
	300	85	97
	400	100	94
4-13	100	30	52
	200	68	87
	300	93	99
	400	100	92
4-14	100	40	45
	200	73	88
	300	81	98
	400	100	99
4-15	100	8	57
	200	33	96
	300	81	99
	400	95	99
4-16	100	10	62
	200	48	83
	300	99	98
	400	100	100
4-17	100	27	58
	200	65	92
	300	75	98
	400	93	99
4-18	100	5	40
	200	33	87
	300	55	98
	400	75	98

Example 5

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 5a.

Compositions 5-12 to 5-14 were prepared in the same way as compositions 4-01 to 4-04 and 4-08 of Example 4. Compositions 5-01 to 5-11 and 5-15 to 5-17 were prepared in the same way as compositions 4-09 to 4-18 of Example 4. The following types of silica were used, all from Degussa: A = Aerosil™ 380; B = Aerosil™ MOX-80; C = Aerosil™ MOX-170.

Table 5a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %				Type of silica
		Brij 78	Ethomeen T/25	propylene glycol	silica	
5-01	488	3.0			0.8	A
5-02	488	6.0			1.5	B+C (1:1)
5-03	488	4.5			1.5	A
5-04	488	4.5	2.25	0.5	1.5	A+B (2:1)
5-05	488	4.5		0.5	1.5	A+B (2:1)
5-06	488	6.0		0.5	1.5	A+B (2:1)
5-07	488	3.0	1.50	0.5	1.5	A+B (2:1)
5-08	488	6.0	3.00	0.5	1.5	A+B (2:1)
5-09	488	3.0	1.50	0.5	1.5	A
5-10	488	4.5	2.25	0.5	1.5	A
5-11	488	6.0	3.00	0.5	1.5	A
5-12	488		1.50	0.5		
5-13	488		2.25	0.5		
5-14	488		3.00	0.5		
5-15	488		1.50	0.5	1.5	A+B (2:1)
5-16	488		2.25	0.5	1.5	A+B (2:1)
5-17	488		3.00	0.5	1.5	A+B (2:1)

10

Glyphosate concentration in all compositions was approximately 40% a.e. by weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 16 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 20 days after application.

Accord® and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments, as in Example 1. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 5b.

Table 5b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Accord®	100	0	3
	200	10	12
	300	43	22
	400	47	27
Roundup® Ultra	100	13	15
	200	25	22
	300	58	53
	400	68	82
5-01	100	30	20
	200	60	53
	300	73	88
	400	87	96
5-02	100	40	23
	200	63	55
	300	88	87
	400	93	93
5-03	100	42	20
	200	72	55
	300	82	83
	400	90	88
5-04	100	60	32
	200	70	57
	300	90	88
	400	90	93
5-05	100	47	32
	200	67	57
	300	88	85
	400	94	88
5-06	100	33	37
	200	68	67
	300	82	80
	400	90	88
5-07	100	35	37
	200	67	70
	300	87	85
	400	97	93

256
225

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
5-08	100	32	35
	200	67	77
	300	85	92
	400	97	95
5-09	100	27	33
	200	57	67
	300	88	83
	400	93	95
5-10	100	13	33
	200	62	58
	300	80	80
	400	92	92
5-11	100	13	20
	200	60	57
	300	88	63
	400	93	82
5-12	100	10	27
	200	53	53
	300	70	67
	400	88	85
5-13	100	3	28
	200	50	57
	300	67	70
	400	90	82
5-14	100	3	28
	200	55	57
	300	70	83
	400	87	87
5-15	100	10	20
	200	58	43
	300	70	72
	400	83	85
5-16	100	12	22
	200	55	57
	300	73	77
	400	92	90
5-17	100	7	20
	200	53	55
	300	70	75
	400	85	88

60130755 042399

Example 6

Plant treatment compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 6a.

- Compositions 6-01 to 6-08 are each representative of five plant treatment compositions prepared to provide glyphosate a.e. rates of 100, 200, 300, 400 and 500 g a.e./ha when applied at 93 l/ha. Weight ratio of total surfactant to glyphosate a.e. was kept constant across all five glyphosate a.e. rates. Ratios shown in Table 6a are on an "active" surfactant basis, not an "as is" surfactant basis, with respect to Arquad™ C-50, which is supplied at 50% concentration. The plant treatment compositions were prepared by simply mixing the ingredients in water at the required dilution. Glyphosate IPA salt was supplied as MON 0139. Plurafac™ A-38 of BASF is a polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether surfactant having an average of about 27 oxyethylene units per molecule. Arquad™ C-50 of Akzo is a quaternary cocoalkyltrimethylammonium chloride surfactant having no oxyethylene units. MON 0818 of Monsanto is a surfactant based on polyoxyethylene tallowamine having an average of about 15 oxyethylene units per molecule.

Table 6a

Composition	Weight ratio of total surfactant/glyphosate a.e.	Surfactant(s) (weight ratio)
6-01	0.4:1	Plurafac A-38
6-02	0.4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (10:1)
6-03	0.4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (2:1)
6-04	0.4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (1:1)
6-05	0.4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (1:2)
6-06	0.4:1	Plurafac A-38 + Arquad C-50 (1:10)
6-07	0.4:1	Arquad C-50
6-08	0.4:1	Plurafac A-38 + MON 0818 (1:1)

- Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 15 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 19 days after application.

- MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Two sets of replicated pots were sprayed with Roundup® Ultra, as the

first and last set of treatments applied. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 6b.

Table 6b

Plant treatment composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
MON 0139	100	2	50
	200	3	30
	300	6	55
	400	6	65
	500	27	65
Roundup® Ultra (first set)	100	12	0
	200	6	52
	300	47	65
	400	72	70
	500	83	73
Roundup® Ultra (second set)	100	4	38
	200	5	42
	300	30	63
	400	60	78
	500	68	81
6-01	100	1	33
	200	9	57
	300	48	70
	400	73	70
	500	73	82
6-02	100	4	48
	200	11	63
	300	31	68
	400	68	78
	500	75	97
6-03	100	0	23
	200	5	57
	300	9	68
	400	62	82
	500	67	79
6-04	100	5	10
	200	17	63
	300	16	68
	400	67	68
	500	72	77

258.
227

60130756.042309

259
228

Plant treatment composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
6-05	100	5	27
	200	7	53
	300	47	63
	400	63	73
	500	73	80
6-06	100	4	47
	200	6	53
	300	20	62
	400	50	68
	500	70	78
6-07	100	7	48
	200	4	52
	300	7	63
	400	15	88
	500	48	80
6-08	100	2	63
	200	12	72
	300	47	82
	400	68	86
	500	77	100

60130755 "0412799

The synergistic interaction apparent from the data of Wyrill & Burnside, *op. cit.*, between Plurafac™ A-46 and Arquad™ C-50, at very high surfactant to glyphosate a.e. ratios, was not evident in this test using Plurafac™ A-38 and

5 Arquad™ C-50 at surfactant to glyphosate a.e. ratios in the realm of the present invention, which are much lower than those of Wyrill & Burnside.

Example 7

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 7a.

10 Compositions 7-01 to 7-05 were prepared by mixing the ingredients in water and agitating the mixture in a shaker bath at 50°C for 30 minutes. Ethoquad™ C/25 of Akzo is a polyoxyethylene quaternary N-methyl cocoalkylammonium chloride surfactant having an average of about 15 oxyethylene units per molecule. Ethoquad™ 18/25 of Akzo is a polyoxyethylene quaternary N-methyl stearylammonium chloride

15 surfactant having an average of about 15 oxyethylene units per molecule.

260
229

Table 7a

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %		
		Plurafac A-38	Ethoquad C/25	Ethoquad 18/25
7-01	62	3.0		
7-02	62	2.1	0.9	
7-03	62	1.5	1.5	
7-04	62	2.1		0.9
7-05	62	1.5		1.5

Glyphosate concentration in all compositions was approximately 6% a.e. by weight.

5 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots of each species were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

10 MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 7b.

Table 7b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
MON 0139	100	6	40
	200	48	52
	300	65	62
	400	70	64
	500	85	68
Roundup® Ultra	100	63	56
	200	82	77
	300	91	84
	400	96	91
	500	97	96
7-01	100	76	61
	200	89	81
	300	96	94
	400	97	96
	500	99	97

60130756 "042390

261
230

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
7-02	100	77	72
	200	93	92
	300	97	96
	400	98	94
	500	99	96
7-03	100	78	68
	200	94	89
	300	96	95
	400	98	97
	500	98	97
7-04	100	80	71
	200	91	86
	300	97	90
	400	98	92
	500	98	94
7-05	100	79	71
	200	94	93
	300	96	94
	400	98	94
	500	98	96

Compositions 7-02 to 7-05, each containing both an alkylether surfactant (Plurafac™ A-38) and an amine surfactant (Ethoquad™ C/25 or 18/25) as required by the present invention, exhibited greater herbicidal effectiveness in this test than composition 7-01, containing only the alkylether component but at the same total surfactant concentration.

Example 8

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 8a.

Compositions 8-01 to 8-06 were prepared by mixing the ingredients in water and agitating the mixture in a shaker bath at 50°C for 30 minutes. Hetoxol™ CS-25 of Heterene is a polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether surfactant having an average of about 25 oxyethylene units per molecule. Plurafac™ A-38 of BASF is a polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether surfactant having an average of about 27 oxyethylene units per molecule. Ethomeen™ T/25 of Akzo is a polyoxyethylene quaternary tallowamine surfactant having an average of about 15 oxyethylene units

per molecule. Trymeen™ 6617 of Henkel is a polyoxyethylene quaternary tallowamine surfactant having an average of about 50 oxyethylene units per molecule.

Table 8a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %			
		Plurafac A-38	Hetoxol CS-25	Ethomeen T/25	Trymeen 6617
8-01	62	3.0			
8-02	62	1.5		1.5	
8-03	62		3.0		
8-04	62		1.5	1.5	
8-05	62		1.5		1.5
8-06	62				3.0

5 Glyphosate concentration in all compositions was approximately 6% a.e. by weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Applications of plant treatment
10 compositions were made 15 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 8b.

15 Table 8b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
MON 0139	100	0
	200	5
	300	52
	400	71
	500	77
Roundup® Ultra	100	2
	200	42
	300	78
	400	84
	500	92

263
232

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
8-01	100	3
	200	52
	300	79
	400	88
	500	93
8-02	100	13
	200	58
	300	75
	400	96
	500	97
8-03	100	7
	200	57
	300	77
	400	89
	500	94
8-04	100	5
	200	49
	300	82
	400	90
	500	95
8-05	100	14
	200	60
	300	76
	400	91
	500	94
8-06	100	1
	200	21
	300	71
	400	83
	500	92

Example 9

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 9a.

- 5 Compositions 9-01 to 9-04 were prepared by mixing the ingredients in water and agitating the mixture in a shaker bath at 50°C for 30 minutes. Concentrations of Arquad™ T-50, which is supplied at 50% concentration, are shown in Table 9a on an "active" surfactant basis, not an "as is" surfactant basis. Arquad™ T-50 of Akzo is a quaternary tallowalkyltrimethylammonium chloride surfactant having no oxyethylene

264
233

39-21(3755)A

- units. Ethoquad™ C/25 of Akzo is a polyoxyethylene quaternary N-methyl cocoalkylammonium chloride surfactant having an average of about 15 oxyethylene units per molecule. Ethoquad™ 18/25 of Akzo is a polyoxyethylene quaternary N-methyl stearyl ammonium chloride surfactant having an average of about 15
- 5 oxyethylene units per molecule.

Table 9a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %			
		Plurafac A-38	Arquad T-50	Ethoquad C/25	Ethoquad 18/25
9-01	62	3.0			
9-02	62	1.5	1.5		
9-03	62	1.5		1.5	
9-06	62	1.5			1.5

Glyphosate concentration in all compositions was approximately 6% a.e. by weight.

- 10 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Applications of plant treatment compositions were made 19 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.
- 15 MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 9b.

Table 9b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
MON 0139	100	6
	200	12
	300	58
	400	72
	500	80
Roundup® Ultra	100	8
	200	64
	300	77
	400	81
	500	89

265
23A

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
9-01	100	57
	200	76
	300	81
	400	83
	500	93
9-02	100	11
	200	75
	300	77
	400	86
	500	92
9-03	100	55
	200	76
	300	84
	400	91
	500	97
9-04	100	58
	200	76
	300	84
	400	92
	500	94

A mixture of the alkylether surfactant Plurafac™ A-38 with an amine surfactant having no oxyethylene units (Arquad™ T-50, composition 9-02) elicited significantly lower herbicidal effectiveness with glyphosate than a similar mixture with a polyoxyethylene amine surfactant (Ethoquad™ C/25 or 18/25, compositions 9-03 and 9-04 respectively).

Example 10

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 10a.

- 10 Compositions 10-01 to 10-06 were prepared by mixing the ingredients in water and agitating the mixture in a shaker bath at 50°C for 30 minutes.

Table 10a

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %	
		Hetoxol CS-25	Ethoquad 18/25
10-01	62	2.0	
10-02	62	1.6	0.4
10-03	62	1.4	0.6

266
235

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %	
		Hetoxol CS-25	Ethoquad 18/25
10-04	62	1.0	1.0
10-05	62	0.6	1.4
10-06	62		2.0

Glyphosate concentration in all compositions was approximately 6% a.e. by weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Applications of plant treatment compositions were made 23 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 10b.

Table 10b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition ABUTH
MON 0139	100	1
	200	10
	300	29
	400	49
	500	77
Roundup® Ultra	100	10
	200	60
	300	82
	400	86
	500	93
10-01	100	42
	200	78
	300	88
	400	95
	500	98
10-02	100	53
	200	83
	300	96
	400	98
	500	98

267
236

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
10-03	100	52
	200	82
	300	92
	400	98
	500	99
10-04	100	56
	200	84
	300	96
	400	98
	500	98
10-05	100	49
	200	82
	300	96
	400	97
	500	98
10-06	100	7
	200	55
	300	75
	400	92
	500	98

Compositions 10-02 to 10-05 of the present invention, containing mixtures of an alkylether surfactant (Hetoxol™ CS-25) and an amine surfactant (Ethoquad™ 18/25) exhibited greater herbicidal effectiveness than either composition 10-01 (the alkylether alone) or 10-06 (the amine alone) at the same total surfactant concentration.

Example 11

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 11a.

Compositions 11-01 to 11-04 were prepared by adding to water, in the following sequence, the alkylether surfactant Plurafac™ A-38, then soybean lecithin (95% phospholipids, Avanti), then the amine surfactant MON 0818, then butyl stearate. If a coupling agent was included, it was added first to the Plurafac™ A-38 before other ingredients were added. The resulting mixture was fan mixed for 10 minutes and then placed in a shaker bath at 50°C for 30 minutes. Finally glyphosate IPA salt in the form of MON 0139 was added and the composition thoroughly mixed.

268.
237

Table 11a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					Coupling agent
		Lecithin	Butyl stearate	Plurafac A-38	MON 0818	Coupling agent	
11-01	220	3.0	1.5	3.0	3.0		none
11-02	357	5.0	2.5	4.5	4.5	2.5	ethanol
11-03	357	5.0	2.5	4.5	4.5	1.0	urea
11-04	347	5.0	2.5	4.5	4.5	1.0	N(Bu) ₄ OH*

* tetrabutylammonium hydroxide

Glyphosate concentration in composition 11-01 was approximately 20% a.e. by weight, in compositions 11-02 to 11-04 was approximately 30% a.e. by weight.

- 5 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Applications of plant treatment compositions were made 17 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

- 10 MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 11b.

Table 11b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
MON 0139	100	22
	200	38
	400	74
	600	89
	800	92
Roundup® Ultra	100	46
	200	69
	400	96
	600	98
	800	100
11-01	100	66
	200	77
	400	96
	600	98
	800	100

269
238

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition
		ABUTH
11-02	100	62
	200	77
	400	97
	600	99
	800	100
11-03	100	65
	200	77
	400	96
	600	99
	800	99
11-04	100	58
	200	78
	400	97
	600	97
	800	100

Example 12

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 12a.

- 5 Compositions 12-01 to 12-03 were prepared by the following procedure. Soybean lecithin (95% phospholipids, Avanti) was added to water and fan-mixed with a Variac mixer, set at 30% of maximum voltage, for about 10 minutes, to hydrate the lecithin. To the hydrated lecithin in water were then added the alkylether surfactant Plurafac™ A-38, the amine surfactant MON 0818, butyl stearate, a coupling agent and
- 10 glyphosate IPA salt in the form of MON 0139. The resulting mixture was first agitated by hand shaking and then mixed with a Turrax mixer at 20,000 rpm for about 8 minutes.

Table 12a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					Coupling agent
		Lecithin	Butyl stearate	Plurafac A-38	MON 0818	Coupling agent	
12-01	354	5.0	2.5	4.5	4.5	0.5	DMSO
12-02	330	4.0	2.0	6.5	6.0	1.0	butanol
12-03	353	4.0	2.0	8.5	4.5	1.0	butanol

- 15 Glyphosate concentration in each composition was approximately 30% a.e. by

270
239

weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. One set of three pots for each treatment was subjected to simulated rain, using an overhead irrigator, in the amount of 6 mm, one hour after application of plant treatment compositions. Applications of plant treatment compositions were made 18 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 12b.

Table 12b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition, ABUTH	
		no rain	rain
MON 0139	250	53	27
	500	82	42
	750	96	62
Roundup® Ultra	250	88	47
	500	99	70
	750	100	87
12-01	250	97	66
	500	99	83
	750	100	95
12-02	250	97	77
	500	99	90
	750	100	97
12-03	250	95	73
	500	100	86
	750	100	96

Compositions 12-01 to 12-03 are representative of an embodiment of the present invention in which an alkylether and an amine surfactant are coformulated with glyphosate in such a way that the glyphosate is believed strongly associated with or entrapped by supramolecular aggregates. Compositions 12-01 to 12-03 in the greenhouse test of this Example not only exhibited significantly enhanced herbicidal effectiveness over that provided by the commercial standard Roundup® Ultra in the absence of rain; in addition, they showed greatly enhanced rainfastness.

Example 13

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 13a.

- Composition 13-01 contained a colloidal particulate silica, Aerosil™ 380 of Degussa, and was prepared as follows. The required amount of Aerosil™ 380 was suspended in a concentrated glyphosate IPA salt solution (MON 0139) and agitated with cooling to ensure homogeneity of the resulting glyphosate/silica mixture. The alkylether surfactant Plurafac™ A-38 was heated to bring it into a flowable condition and was then added in the required amount by weight to the glyphosate/silica mixture. The required amount of water was then added to bring the concentration of glyphosate and other ingredients to the desired level. The composition was finally subjected to high-shear mixing using a Silverson L4RT-A mixer fitted with a medium emulsor screen, operated for 3 minutes at 7,000 rpm. Compositions 13-02 to 13-05 were prepared by the procedure of Example 12.

15 Table 13a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					Other ingredient
		Lecithin	Butyl stearate	Plurafac A-38	MON 0818	Other	
13-01	357			10.0		1.25	Aerosil 380
13-02	347	4.0	2.0	6.5	6.5	1.0	butanol
13-03	349	4.0	2.0	8.5	4.5	1.0	butanol
13-04	335	4.0	2.0	10.0	3.0	1.0	butanol
13-05	357	5.0	2.0	4.5	4.5	1.0	DMSO

Glyphosate concentration in each composition was approximately 30% a.e. by weight.

- Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. One set of three pots for each treatment was subjected to simulated rain, using an overhead irrigator, in the amount of 6 mm, one hour after application of plant treatment compositions. Applications of plant treatment compositions were made 22 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 13b.

Table 13b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition, ABUTH	
		no rain	rain
MON 0139	300	68	10
	600	93	35
	900	97	60
Roundup® Ultra	300	78	57
	600	98	70
	900	100	73
13-01	300	98	70
	600	99	86
	900	100	98
13-02	300	97	67
	600	99	93
	900	100	93
13-03	300	98	72
	600	100	82
	900	100	97
13-04	300	98	70
	600	99	85
	900	100	93
13-05	300	100	68
	600	98	94
	900	100	98

5

Compositions 13-02 to 13-05 are representative of an embodiment of the present invention in which an alkylether and an amine surfactant are coformulated with glyphosate in such a way that the glyphosate is believed strongly associated with or entrapped by supramolecular aggregates. Compositions 13-02 to 13-05 in the greenhouse test of this Example not only exhibited significantly enhanced herbicidal effectiveness over that provided by the commercial standard Roundup® Ultra in the absence of rain; in addition, they showed greatly enhanced rainfastness. Excellent herbicidal effectiveness and rainfastness were also exhibited by composition 13-01, which contains an alkylether surfactant but no amine surfactant.

273
212

Example 14

Aqueous concentrate compositions were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 14a.

Composition 14-01 was prepared by adding colloidal particulate silica (a blend of Aerosil™ 380 and Aerosil™ MOX-80 of Degussa, in a 9:1 weight ratio) to glyphosate IPA salt solution (MON 0139) and mixing with a Turrax mixer on ice at 20,500 rpm for about 8 minutes to form a glyphosate/silica mixture. The alkylether surfactant Plurafac™ A-38 of BASF was then added to the glyphosate/silica mixture and the resulting composition was mixed with a Turrax mixer on ice at 20,500 rpm for a further 5 minutes. Compositions 14-02 to 14-05 were prepared by the procedure of Example 12.

Table 14a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					Other ingredient
		Lecithin	Butyl stearate	Plurafac A-38	MON 0818	Other	
14-01	472			13.5		2.5	colloidal silica
14-02	351	5.0	2.5	4.5	4.5	0.5	DMSO
14-03	354	6.0	2.5	6.5	6.5	0.5	DMSO
14-04	335	5.0	2.5	6.5	4.5 ¹	0.5	butanol
14-05	357	5.0	2.5	6.5 ²	8.5	1.0	urea

¹ MON 0818 replaced in this composition by Ethoquad™ 18/25 of Akzo

² Plurafac™ A-38 replaced in this composition by Hetoxol™ CS-25 of Heterene

Glyphosate concentration in composition 14-01 was approximately 40% a.e. by weight. Glyphosate concentration in compositions 14-02 to 14-05 was approximately 30% a.e. by weight.

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots of each species were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Applications of plant treatment compositions were made 18 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 15 days after application.

MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for each treatment, are shown in Table 14b.

Table 14b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
MON 0139	100	1	4
	200	5	32
	300	45	45
	400	56	50
	500	2	59
Roundup® Ultra	100	31	44
	200	74	56
	300	88	72
	400	97	77
	500	99	86
14-01	100	53	43
	200	74	48
	300	88	64
	400	94	78
	500	99	86
14-02	100	45	40
	200	73	52
	300	92	65
	400	97	77
	500	99	89
14-03	100	55	37
	200	79	58
	300	94	72
	400	95	74
	500	99	94
14-04	100	57	41
	200	81	61
	300	93	76
	400	96	80
	500	99	88
14-05	100	57	43
	200	81	60
	300	94	79
	400	98	82
	500	99	91

Example 15

Aqueous concentrate compositions 15-01 to 15-05 were prepared identically to
 5 compositions 14-01 to 14-05 respectively, as shown in Table 15a.

Table 15a

Conc. comp.	Glyphosate g a.e./l	Weight %					Other ingredient
		Lecithin	Butyl stearate	Plurafac A-38	MON 0818	Other	
15-01	472			13.5		2.5	colloidal silica
15-02	351	5.0	2.5	4.5	4.5	0.5	DMSO
15-03	354	6.0	2.5	6.5	6.5	0.5	DMSO
15-04	335	5.0	2.5	6.5	4.5 ¹	0.5	butanol
15-05	357	5.0	2.5	6.5 ²	8.5	1.0	urea

¹ MON 0818 replaced in this composition by Ethoquad™ 18/25 of Akzo

² Plurafac™ A-38 replaced in this composition by Hetoxol™ CS-25 of Heterene

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH), morningglory (*Ipomoea* sp.,

- 5 IPOSS) and prickly sida (*Sida spinosa*, SIDSP) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots of each species were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. Applications of plant treatment compositions were made 13 days after planting IPOSS, 20 days after planting ABUTH and 24 days after planting SIDSP, and evaluation of herbicidal
- 10 effectiveness was done 15 days after application.

MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Results, averaged for each treatment, are shown in Table 15b.

Table 15b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition		
		ABUTH	IPOSS	SIDSP
MON 0139	100	1	0	13
	200	29	17	30
	400	62	63	58
	600	70	68	68
	800	81	79	73
Roundup® Ultra	100	46	6	45
	200	75	60	68
	400	90	75	84
	600	98	84	83
	800	99	94	92
15-01	100	71	11	8
	200	81	46	78
	400	93	71	84
	600	98	82	90
	800	99	91	88

276
245

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition		
		ABUTH	IPOSS	SIDSP
15-02	100	61	5	48
	200	81	67	66
	400	94	81	82
	600	97	91	88
	800	98	94	91
15-03	100	66	8	51
	200	83	59	69
	400	94	75	84
	600	98	85	90
	800	99	92	93
15-04	100	71	20	57
	200	83	69	77
	400	96	81	85
	600	98	92	92
	800	99	98	94
15-05	100	68	17	68
	200	84	54	78
	400	97	81	86
	600	98	88	92
	800	99	95	94

Example 16

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 16a.

- 5 Compositions 16-01 to 16-13 were all prepared by the following procedure. The selected surfactant or surfactants were first heated if necessary to bring them to a flowable state. Dry ammonium glyphosate powder (MON 8750 of Monsanto) was mixed with a small amount of water (typically about 5 g per 100 g of all other ingredients) and with the selected surfactant(s) to make a wet mix which was kneaded
- 10 until a homogeneous smooth dough-like paste was produced. This paste was transferred to a radial extruder fitted with screens having 1 mm orifices and extruded through these orifices. The resulting strands of extrudate broke spontaneously to form short cylindrical granules which were then dried in a fluid bed dryer.

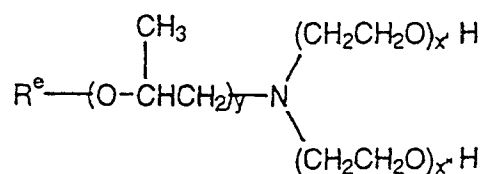
- 15 Surfactants used in the compositions of this Example were the alkylether surfactant Plurafac™ A-38 of BASF and amine surfactants A, B and C, respectively polyoxyethylene (20) tallowamine , polyoxyethylene (10) N-methyl tallowammonium

60130736, 6123309

277
246

39-21(3755)A

chloride (Ethoquad™ T/20 of Akzo), and a surfactant of formula



where R^e is C₁₂₋₁₅ alkyl, y is 2 and x' + x'' is an average number of about 5, as disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468.

5 Table 16a

Granule composition	Weight %				
	Glyphosate a.e.	Plurafac A-38	amine surfactant A	amine surfactant B	amine surfactant C
16-01	68.0	21.4			
16-02	68.0	16.0	5.4		
16-03	68.0	10.7	10.7		
16-04	68.0	5.5	16.0		
16-05	68.0		21.4		
16-06	68.0	16.0		5.4	
16-07	68.0	10.7		10.7	
16-08	68.0	5.5		16.0	
16-09	68.0			21.4	
16-10	68.0	16.0			5.4
16-11	68.0	10.7			10.7
16-12	68.0	5.5			16.0
16-13	68.0				21.4

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 17 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 20 days after application.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 16b.

278
247

Table 16b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Roundup® Ultra	50	3	10
	100	50	53
	200	85	88
	300	90	100
	500	100	97
16-01	50	33	5
	100	70	53
	200	93	83
	300	98	92
	500	100	100
16-02	50	30	13
	100	70	67
	200	93	87
	300	100	96
	500	100	99
16-03	50	23	27
	100	68	70
	200	98	89
	300	99	95
	500	100	99
16-04	50	10	33
	100	67	73
	200	98	93
	300	99	99
	500	100	98
16-05	50	0	20
	100	33	57
	200	87	82
	300	95	93
	500	100	97
16-06	50	42	28
	100	72	60
	200	94	83
	300	100	95
	500	100	98
16-07	50	38	45
	100	75	70
	200	99	85
	300	100	99
	500	100	100

50130755.042399

279.
248

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
16-08	50	30	47
	100	75	70
	200	99	85
	300	99	99
	500	100	94
16-09	50	0	17
	100	33	67
	200	87	83
	300	98	94
	500	100	92
16-10	50	32	40
	100	70	57
	200	94	83
	300	100	95
	500	100	100
16-11	50	17	43
	100	67	65
	200	97	97
	300	100	97
	500	100	98
16-12	50	10	30
	100	60	65
	200	88	85
	300	98	90
	500	100	95
16-13	50	0	20
	100	10	55
	200	65	83
	300	95	83
	500	100	100

- Clear evidence of a synergistic interaction between the alkylether surfactant and the amine surfactant component of the compositions of this Example was seen. In the case of amine surfactants A and C, the synergism was evident on ECHCF; in the case of amine surfactant B, the synergism was evident on both ABUTH and ECHCF.

Example 17

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 17a.

Compositions 17-01 to 17-10 were prepared by the procedure described in

Example 16. Compositions 17-06 to 17-10 contained, in addition to glyphosate ammonium salt and surfactant(s), ammonium sulfate. This was added to the wet mix during kneading.

Table 17a

Granule composition	Weight %			
	Glyphosate a.e.	Plurafac A-38	amine surfactant A	ammonium sulfate
17-01	68.0	21.0		
17-02	68.0	15.8	5.2	
17-03	68.0	10.5	10.5	
17-04	68.0	5.2	15.8	
17-05	68.0		21.0	
17-06	34.0	10.3		50.0
17-07	34.0	7.8	2.5	50.0
17-08	34.0	5.2	5.2	50.0
17-09	34.0	2.5	7.8	50.0
17-10	34.0		10.3	50.0

5

Filaree (*Erodium* sp., EROSS) and annual bluegrass (*Poa annua*, POAAN) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 41 days after planting EROSS and POAAN, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 21 days after

10 application.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 17b.

Table 17b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		EROSS	POAAN
Roundup® Ultra	400	50	30
	600	75	43
	800	88	60
	1000	97	75
17-01	400	77	40
	600	87	63
	800	88	68
	1000	95	70

281
250

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		EROSS	POAAN
17-02	400	70	22
	600	85	42
	800	95	53
	1000	90	75
17-03	400	78	30
	600	90	45
	800	93	65
	1000	95	68
17-04	400	72	37
	600	88	53
	800	93	53
	1000	93	67
17-05	400	52	28
	600	67	42
	800	83	42
	1000	95	63
17-06	400	68	38
	600	90	45
	800	92	48
	1000	97	62
17-07	400	80	40
	600	88	45
	800	97	62
	1000	95	68
17-08	400	82	48
	600	92	63
	800	98	60
	1000	97	78
17-09	400	73	53
	600	88	60
	800	90	63
	1000	97	88
17-10	400	55	37
	600	80	48
	800	85	48
	1000	92	62

A synergistic interaction between the alkylether surfactant and the amine surfactant component of the compositions of this Example was evident on EPOSS and POAAN for compositions 17-07 to 17-09 containing ammonium sulfate.

282
25

Example 18

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 18a.

Compositions 18-01 to 18-05 were prepared by the procedure described in Example 16 and were identical to compositions 17-01 to 17-05 respectively.

Table 18a

Granule composition	Weight %			
	Glyphosate a.e.	Plurafac A-38	amine surfactant A	ammonium sulfate
18-01	68.0	21.0		
18-02	68.0	15.8	5.2	
18-03	68.0	10.5	10.5	
18-04	68.0	5.2	15.8	
18-05	68.0		21.0	

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 18 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 17 days after application.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 18b.

Table 18b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Roundup® Ultra	100	18	35
	200	83	70
	300	90	82
	400	98	90
	600	98	90
18-01	100	53	35
	200	85	73
	300	97	85
	400	100	94
	600	100	98

252

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
18-02	100	68	47
	200	94	77
	300	99	87
	400	100	95
	600	100	99
18-03	100	60	50
	200	95	80
	300	97	93
	400	100	95
	600	100	98
18-04	100	40	50
	200	85	78
	300	98	90
	400	99	95
	600	100	99
18-05	100	10	27
	200	78	58
	300	83	77
	400	90	87
	600	99	93

A synergistic interaction between the alkylether surfactant and the amine surfactant component of the compositions of this Example was evident on ABUTH and ECHCF.

5 Example 19

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 19a.

Compositions 19-01 to 19-10 were prepared by the procedure described in Example 16. Compositions 19-06 to 19-10 contained, in addition to glyphosate ammonium salt and surfactant(s), ammonium sulfate. This was added to the wet mix during kneading. Compositions 19-01 to 19-10 were identical to compositions 17-01 to 17-10 respectively.

Table 19a

Granule composition	Weight %			
	Glyphosate a.e.	Plurafac A-38	amine surfactant A	ammonium sulfate
19-01	68.0	21.0		

Granule composition	Weight %			
	Glyphosate a.e.	Plurafac A-38	amine surfactant A	ammonium sulfate
19-02	68.0	15.8	5.2	
19-03	68.0	10.5	10.5	
19-04	68.0	5.2	15.8	
19-05	68.0		21.0	
19-06	34.0	10.3		50.0
19-07	34.0	7.8	2.5	50.0
19-08	34.0	5.2	5.2	50.0
19-09	34.0	2.5	7.8	50.0
19-10	34.0		10.3	50.0

Indian mustard (*Brassica juncea*, BRSJU) and downy brome (*Bromus tectorum*, BROTE) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 25 days after planting BRSJU and BROTE, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 18 days after application.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 19b.

Table 19b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		BRSJU	BROTE
Roundup® Ultra	300	48	90
	400	62	93
	600	65	97
	800	88	99
19-01	300	42	52
	400	60	67
	600	80	85
	800	83	90
19-02	300	43	53
	400	75	88
	600	77	98
	800	88	99
19-03	300	50	82
	400	82	93
	600	90	97
	800	92	100

285
25A

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		BRSJU	BROTE
19-04	300	52	80
	400	75	94
	600	85	98
	800	92	100
19-05	300	52	63
	400	68	90
	600	87	98
	800	87	98
19-06	300	57	65
	400	58	85
	600	78	93
	800	85	99
19-07	300	47	57
	400	73	83
	600	83	97
	800	90	100
19-08	300	52	88
	400	82	94
	600	85	98
	800	92	99
19-09	300	62	80
	400	78	87
	600	92	99
	800	90	100
19-10	300	47	60
	400	63	87
	600	83	97
	800	92	99

A synergistic interaction between the alkylether surfactant and the amine surfactant component of the compositions of this Example was evident on BRSJU and BROTE.

5. Example 20

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 20a.

Compositions 20-01 to 20-04 were prepared by the procedure described in Example 16. These compositions contained, in addition to glyphosate ammonium salt and surfactant(s), polyethylene glycol having an average molecular weight of about

286
254

001307556 01215000

8000 (PEG 8000). This was heated to a flowable state and added to the wet mix during kneading. Surfactants used in the compositions of this Example were the following alkylether surfactants: polyoxyethylene stearylether having an average of about 10 oxyethylene units per molecule (steareth-10, Brij™ 76 of ICI), and

5 polyoxyethylene stearylether having an average of about 20 oxyethylene units per molecule (steareth-20, Emthox™ 5888 of Henkel). Compositions included for comparative purposes contained other nonionic surfactants: polyoxyethylene dodecylphenol having an average of about 10 oxyethylene units per molecule (POE (10) dodecylphenol), or polyoxyethylene sorbitan laurylester having an average of

10 about 20 oxyethylene units per molecule (Tween™ 20 of ICI). The amine surfactant in all compositions was either polyoxyethylene N-methyl tallowammmonium chloride having an average of about 15 oxyethylene units per molecule (Ethoquad™ T/25 of Akzo) of polyoxyethylene N-methyl stearylammmonium chloride having an average of about 15 oxyethylene units per molecule (Ethoquad™ 18/25 of Akzo). It will be

15 recognized that these two amine surfactants are very similar, differing only in the hydrogenation of the tallowalkyl group to provide a stearyl moiety in Ethoquad™ 18/25.

Table 20a

Granule composition	Weight %				Nonionic surfactant
	Glyphosate a.e.	nonionic surfactant	Ethoquad T/25	PEG 8000	
20-01	64.5	10.0	20.0	10.0	Tween 20
20-02	64.5	10.0	20.0 ¹	10.0	POE (10) dodecylphenol
20-03	64.5	10.0	20.0	10.0	steareth-10
20-04	64.5	10.0	20.0	10.0	steareth-20

¹ Ethoquad™ 18/25 in place of Ethoquad™ T/25

20 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 18 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 17 days after application.

25 Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Also included as a comparative treatment was composition 16-05 of Example 16. Results,

averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 20b.

Table 20b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Roundup® Ultra	100	20	30
	200	78	65
	300	97	72
	500	100	96
16-05	100	5	30
	200	63	63
	300	85	70
	500	100	77
20-01	100	2	43
	200	72	67
	300	96	73
	500	100	82
20-02	100	5	13
	200	67	68
	300	85	75
	500	99	77
20-03	100	12	40
	200	88	67
	300	96	73
	500	99	92
20-04	100	75	45
	200	98	73
	300	99	77
	500	100	90

Compositions 20-03 and 20-04 of the invention exhibited greater herbicidal effectiveness than compositions 20-01 or 20-02, especially on ABUTH. The superior herbicidal effectiveness of composition 20-04, containing the alkylether surfactant steareth-20 and the amine surfactant Ethoquad™ T/25, was particularly marked.

Example 21

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 21a.

Compositions 21-01, 21-03 and 21-04 were prepared by the procedure described in Example 16 and were identical to compositions 20-01, 20-03 and 20-04 respectively.

288.
257

Table 21a

Granule composition	Weight %				Nonionic surfactant
	Glyphosate a.e.	nonionic surfactant	Ethoquad T/25	PEG 8000	
21-01	64.5	10.0	20.0	10.0	Tween 20
21-03	64.5	10.0	20.0	10.0	steareth-10
21-04	64.5	10.0	20.0	10.0	steareth-20

- Kochia (*Kochia scoparia*, KCHSC), downy brome (*Bromus tectorum*, BROTE) and winter wheat (*Triticum aestivum*, TRZAW) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that six replicate pots of KCHSC were subjected to each treatment. Applications of plant treatment compositions were made 35 days after planting KCHSC, 27 days after planting BROTE and 14 days after planting TRZAW. Evaluation of herbicidal effectiveness was done 15 days after application on KCHSC and 21 days after application on BROTE and TRZAW.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Also included as a comparative treatment was composition 16-05 of Example 16. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 21b.

Table 21b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition		
		KCHSC	BROTE	TRZAW
Roundup® Ultra	100	37	46	33
	200	83	86	76
	400	99	92	97
	600	100	99	97
16-05	100	36	12	50
	200	82	63	81
	400	98	82	99
	600	100	100	100
21-01	100	35	28	59
	200	84	74	87
	400	99	92	100
	600	100	98	100
21-03	100	43	36	56
	200	77	90	94
	400	96	99	98
	600	100	100	99

289
258

39-21(3755)A

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition		
		KCHSC	BROTE	TRZAW
21-04	100	44	43	37
	200	92	73	91
	400	100	99	100
	600	100	100	100

Example 22

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt and excipient ingredients as shown in Table 22a.

- 5
- Compositions 22-01 to 22-17 were prepared by the procedure described in Example 16. All compositions contained amine surfactant A of Example 16. Alkylether surfactants used in the compositions of this Example were polyoxyethylene (C₁₂ alkyl)ether having an average of about 4 oxyethylene units per molecule (laureth-4, Brij™ 30 of ICI), polyoxyethylene (C₁₂ alkyl)ether having an average of about 12 oxyethylene units per molecule (laureth-12, Trycol™ 5967 of Henkel), polyoxyethylene (C₁₂ alkyl)ether having an average of about 23 oxyethylene units per molecule (laureth-23, Trycol™ 5964 of Henkel), polyoxyethylene (C₁₈ alkyl)ether having an average of about 5 oxyethylene units per molecule (steareth-5), polyoxyethylene (C₁₈ alkyl)ether having an average of about 10 oxyethylene units per molecule (steareth-12, Brij™ 76 of ICI), polyoxyethylene (C₁₈ alkyl)ether having an average of about 20 oxyethylene units per molecule (steareth-20, Emthox™ 5888 of Henkel), polyoxyethylene (C₁₈ alkyl)ether having an average of about 30 oxyethylene units per molecule (steareth-30, STA-30 of Heterene), and polyoxyethylene (C₁₆₋₁₈ alkyl)ether having an average of about 23 oxyethylene units per molecule (cetareth-23, Plurafac™ A-38 of BASF).
- 10
- 15
- 20

Table 22a

Granule composition	Weight %			Alkylether surfactant
	Glyphosate a.e.	alkylether surfactant	amine surfactant A	
22-01	68.0	21.4		laureth-4
22-02	68.0	10.7	10.7	laureth-4
22-03	68.0	21.4		laureth-12
22-04	68.0	10.7	10.7	laureth-12
22-05	68.0	21.4		laureth-23

290.
259

Granule composition	Weight %			Alkylether surfactant
	Glyphosate a.e.	alkylether surfactant	amine surfactant A	
22-06	68.0	10.7	10.7	laureth-23
22-07	68.0	21.4		steareth-5
22-08	68.0	10.7	10.7	steareth-5
22-09	68.0	21.4		steareth-10
22-10	68.0	10.7	10.7	steareth-10
22-11	68.0	21.4		steareth-20
22-12	68.0	10.7	10.7	steareth-20
22-13	68.0	21.4		steareth-30
22-14	68.0	10.7	10.7	steareth-30
22-15	68.0	21.4		cetareth-23
22-16	68.0	10.7	10.7	cetareth-23
22-17	68.0		21.4	none

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 17 days after planting ABUTH and ECHCF, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 15 days after application.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 22b. Where a blend of alkylether and amine surfactants elicited herbicidal effectiveness that was at least equal to the better of the alkylether or amine surfactant alone at the same total surfactant concentration, the average percent inhibition *nn* for that blend is highlighted thus: ** *nn* **.

Table 22b

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
Roundup® Ultra	100	50	28
	200	85	40
	300	99	57
	500	100	89
22-01	100	0	3
	200	10	8
	300	70	33
	500	80	45

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
22-02	100	0	** 37 **
	200	63	22
	300	80	55
	500	90	** 90 **
22-03	100	0	30
	200	60	38
	300	82	53
	500	90	90
22-04	100	** 27 **	** 33 **
	200	78	40
	300	** 92 **	55
	500	98	** 93 **
22-05	100	5	33
	200	73	43
	300	90	57
	500	95	92
22-06	100	2	** 35 **
	200	73	42
	300	87	** 73 **
	500	94	** 100 **
22-07	100	0	8
	200	8	27
	300	32	43
	500	55	47
22-08	100	3	** 37 **
	200	** 85 **	** 48 **
	300	** 96 **	** 70 **
	500	** 99 **	** 95 **
22-09	100	5	20
	200	78	32
	300	88	47
	500	92	97
22-10	100	** 55 **	** 38 **
	200	** 83 **	** 47 **
	300	** 93 **	** 73 **
	500	** 99 **	** 100 **
22-11	100	53	35
	200	87	47
	300	96	75
	500	99	98

292
261

Concentrate composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition	
		ABUTH	ECHCF
22-12	100	** 78 **	** 35 **
	200	** 93 **	45
	300	** 98 **	** 87 **
	500	** 100 **	97
22-13	100	73	30
	200	87	38
	300	97	57
	500	99	95
22-14	100	** 77 **	** 33 **
	200	** 87 **	** 47 **
	300	** 97 **	** 62 **
	500	** 99 **	** 95 **
22-15	100	75	28
	200	89	45
	300	98	77
	500	100	95
22-16	100	** 77 **	** 35 **
	200	88	** 47 **
	300	** 98 **	** 88 **
	500	99	** 99 **
22-17	100	13	27
	200	80	42
	300	83	60
	500	99	73

It will be noted from Table 22b that where the alkylether surfactant had a relatively short-chain (C₁₂) alkyl moiety, as in compositions 22-01 to 22-06, some sporadic instances were observed of the blend with amine surfactant A eliciting herbicidal effectiveness at least equal to the better of the alkylether or the amine. With longer-chain (C₁₆₋₁₈) alkylethers, however, equal to superior performance of the blend with amine surfactant A (by comparison with either surfactant alone) was the rule rather than the exception. In some instances there was evidence of a very dramatic synergistic interaction. The greatest degree of herbicidal effectiveness was obtained with C₁₆₋₁₈ alkylethers having 20 or more oxyethylene units per molecule.

Example 23

Aqueous concentrate compositions 23-01 and 23-02 were prepared containing glyphosate IPA salt and excipient ingredients as shown in Table 23a. Neodol™ 25-9

293
262

39-21(3755)A

of Shell is a polyoxyethylene C₁₃ alkylether surfactant having an average of about 9 oxyethylene units per molecule. Brij™ 56 of ICI is a polyoxyethylene cetyether surfactant having an average of about 10 oxyethylene units per molecule.

Rhodaquat™ DAET of Rhodia is a quaternary ditallowalkylammonium sulfate

- 5 surfactant having no oxyethylene units. Ethoquad™ T/25 of Akzo is a polyoxyethylene quaternary tallowalkyltrimethylammonium chloride surfactant having an average of about 15 oxyethylene units per molecule. Compositions 23-01 and 23-02 were prepared by mixing the ingredients with heating and agitation until the resulting mixture was homogeneous. Composition 23-01 was included for
- 10 comparative purposes only.

Table 23a

Concentrate composition	Glyphosate g a.e./l	Weight %			
		Neodol 25-9	Brij 56	Rhodaquat DAET	Ethoquad T/25
23-01	345	7.5		7.5	
23-02	349		7.5		7.5

Glyphosate concentration in each of compositions 23-01 and 23-02 was approximately 30% a.e. by weight.

- 15 Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) plants were grown and treated by the standard procedures given above, except that 6 replicate pots were subjected to each treatment, applied in two sets of three pots. One set of three pots for each treatment was subjected to simulated rain, using an overhead irrigator, in the amount of 6 mm, one hour after application of plant treatment compositions. Applications of
- 20 plant treatment compositions were made 18 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application.

- In addition to compositions 23-01 and 23-02, composition 12-01 of Example 12 was included in the test of this Example. MON 0139 and Roundup® Ultra were diluted and applied as comparative treatments. Also included as a comparative
- 25 treatment was MON 0139, diluted and applied in tank-mixture with the organosilicone surfactant Silwet™ L-77 of OSi Specialties Group of Witco Corp., at 0.5% by volume. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 23b.

60130756 042350

Table 23b

Composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition, ABUTH	
		no rain	rain
MON 0139	250	19	0
	500	63	0
	750	78	9
Roundup® Ultra	250	78	43
	500	98	50
	750	98	69
MON 0139 + Silwet L-77	250	75	69
	500	94	95
	750	98	97
12-01	250	82	53
	500	98	80
	750	99	80
23-01	250	60	10
	500	92	46
	750	98	62
23-02	250	84	68
	500	98	94
	750	98	98

Composition 23-02 of the present invention exhibited a remarkably high degree of rainfastness in this test, equal to that of the rainfastness standard MON 0139 + Silwet™ L-77. Composition 12-01 of the present invention also exhibited rainfastness markedly superior to that of the commercial standard Roundup® Ultra. Comparative composition 23-01 showed very poor rainfastness.

The test of this Example was repeated. Applications of plant treatment compositions were again made 18 days after planting ABUTH, and evaluation of herbicidal effectiveness was done 14 days after application. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 23c.

Table 23c

Composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition, ABUTH	
		no rain	rain
MON 0139	250	2	0
	500	73	0
	750	81	2

295
264

Composition	Glyphosate rate g a.e./ha	% Inhibition, ABUTH	
		no rain	rain
Roundup® Ultra	250	87	53
	500	98	65
	750	98	67
MON 0139 + Silwet L-77	250	88	93
	500	99	98
	750	99	99
12-01	250	78	55
	500	97	81
	750	99	91
23-01	250	84	12
	500	98	63
	750	87	63
23-02	250	87	67
	500	98	94
	750	99	96

Results of this repeat test were consistent with those of the first test shown in Table 23b.

Example 24

5 Samples of seven liquid aqueous concentrate compositions 24-01 to 24-07 were examined by proton NMR spectroscopy using the pulse field gradient method of Wu *et al.*, *op. cit.* to measure diffusion rates. The excipient ingredients of the compositions were as detailed in Table 24. Each composition contained glyphosate isopropylammonium salt at a concentration of 30% a.e. by weight. Compositions
10 were prepared by procedures hereinabove described. Three separate preparations of composition 24-04 and two separate preparations of composition 24-05 were studied. The alkylether surfactant was Plurafac™ A-38 of BASF in all compositions except 24-01, in which the very similar Hetoxol™ CS of Heterene was used. The amine surfactant in all compositions was MON 0818 of Monsanto. The coupling agent was
15 DMSO in all compositions except 24-01, wherein the DMSO was replaced by urea.

Table 24

Concentrate composition	Weight %				
	alkylether surfactant	amine surfactant	soybean lecithin	butyl stearate	coupling agent
24-01	4.5	8.5	5.0	2.5	1.0

296.
265

Concentrate composition	Weight %				
	alkylether surfactant	amine surfactant	soybean lecithin	butyl stearate	coupling agent
24-02	6.0	6.0	6.0	2.5	0.5
24-03	4.5	6.0	6.0	2.5	0.5
24-04	4.5	4.5	5.0	2.5	0.5
24-05	4.5	4.5	6.0	3.0	0.5
24-06	4.5	4.5	6.0	2.5	0.5
24-07	6.0	4.5	6.0	2.5	0.5

A 200-500 μ l sample of each composition was placed in an NMR tube for diffusion measurement using a Nalorac diffusion probe having a diffusion coil capable of producing a linear field gradient across the sample of about 250 gauss/cm in response to a 20 amp current pulse. The current pulse was generated by a Performa gradient driver inside the console of a Varian Unity 400 spectrometer. Proton NMR spectra were recorded as a function of increasing field gradient, using bipolar pulses and LEDS pulse sequence.

Amplitude of the glyphosate resonance was measured in each spectrum, and the natural logarithm of amplitude was plotted against the square of field gradient. An illustrative example of such a plot is shown in Figure 1, for composition 24-04. Two straight-line components, corresponding to a "free" pool and an "entrapped" pool of glyphosate, were clearly distinguishable in all compositions except 24-01, which had no measurable "entrapped" pool. In compositions having an "entrapped" pool, the diffusion coefficients of this pool were extremely low, of the order of 10^{-10} cm²/s, indicating strong binding or entrapment of the glyphosate by supramolecular structures in these compositions. Except in composition 24-01, the "entrapped" pool comprised about 20% to about 80% of all glyphosate present.

The fraction of the glyphosate in the "entrapped" pool was found to be correlated with the weight ratio of lecithin to MON 0818. As illustrated in Figure 2, the higher the lecithin to MON 0818 ratio, the greater was the fraction of glyphosate in the "entrapped" pool.

Example 25

Solid water-soluble granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt, glufosinate ammonium salt and excipient ingredients as shown in

292
266

Table 25a.

Compositions 25-01 to 25-06 were prepared by the procedure described in Example 16, with the addition to the wet mix of glufosinate ammonium salt in the desired amount.

5

Table 25a

Granule composition	Weight %			
	Glyphosate a.e.	Glufosinate a.e.	Plurafac A-38	amine surfactant A
25-01	66.1	2.0		21.0
25-02	66.1	2.0	10.5	10.5
25-03	66.1	2.0	5.3	15.7
25-04	65.0	3.0		21.0
25-05	65.0	3.0	10.5	10.5
25-06	65.0	3.0	5.3	15.7

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 17 days after planting ABUTH and ECHCF. Evaluation of early symptom development was done 3 days after application (DAA), and evaluation of herbicidal effectiveness was done 17 days after application.

10

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 25b.

15

Table 25b

Concentrate composition	Glyphosate and glufosinate rates g a.e./ha	% Inhibition			
		ABUTH		ECHCF	
		3 DAA	17 DAA	3 DAA	17 DAA
Roundup® Ultra	100 + 0	0	34	0	37
	200 + 0	0	81	0	76
	400 + 0	0	97	0	93
	600 + 0	0	99	0	94
25-01	100 + 3	0	30	0	36
	200 + 6	0	76	0	75
	400 + 12	2	96	0	86
	600 + 18	14	98	6	93

Concentrate composition	Glyphosate and glufosinate rates g a.e./ha	% Inhibition			
		ABUTH		ECHCF	
		3 DAA	17 DAA	3 DAA	17 DAA
25-02	100 + 3	0	71	0	44
	200 + 6	0	92	0	77
	400 + 12	10	95	1	88
	600 + 18	16	96	6	91
25-03	100 + 3	0	66	0	49
	200 + 6	0	89	0	81
	400 + 12	12	97	8	98
	600 + 18	17	99	14	93
25-04	100 + 4.5	0	32	0	35
	200 + 9	0	80	0	77
	400 + 18	12	92	4	83
	600 + 27	17	91	9	85
25-05	100 + 4.5	0	67	0	47
	200 + 9	5	86	0	75
	400 + 18	13	91	9	88
	600 + 27	20	94	17	92
25-06	100 + 4.5	0	70	0	53
	200 + 9	8	90	0	83
	400 + 18	14	91	11	85
	600 + 27	18	91	15	88

Compositions 25-02 and 25-03 of the invention gave superior herbicidal effectiveness to composition 25-01 which contained amine surfactant A but did not contain the alkylether surfactant Plurafac™ A-38. Likewise, compositions 25-05 and 25-06 of the invention gave superior herbicidal effectiveness to composition 25-04.

Example 26

Aqueous suspension concentrate compositions were prepared containing glyphosate isopropylammonium salt, oxyfluorfen and surfactants as shown in Table 26a. Surfactant J is the tallowamine-based surfactant used in formulating Roundup® Ultra.

Compositions 26-01 and 26-02 were prepared by the following procedure. A 10% by weight aqueous solution of Surfactant J was first prepared. To this solution in a wide-mouthed jar was added oxyfluorfen powder, technical grade (95%) in an amount calculated to provide a 41% by weight suspension of oxyfluorfen active ingredient (a.i.). The jar was then placed in an Eiger mill where the suspension was

299
268

39-21(3755)A

milled for 2 hours at 3000 rpm in a cooling bath at 10°C. Particle size analysis of the resulting milled oxyfluorfen showed a volume mean diameter of 2.5 µm and a volume median diameter of 1.7 µm. The surfactant, in this case Surfactant J, was present to facilitate the milling operation.

5 Glyphosate isopropylammonium salt in the form of MON 0139 (46% by weight glyphosate a.e.) was mixed with the 41% milled oxyfluorfen prepared as above in a weight ratio of glyphosate a.e. to oxyfluorfen a.i. of 12:1. (As the milled oxyfluorfen contained approximately 6% by weight Surfactant J, a small amount of this surfactant was contributed along with oxyfluorfen to the final composition; the
10 amount is believed small enough to be negligible in affecting herbicidal effectiveness.) Also added were surfactants selected as shown in Table 26a, colloidal particulate silica (a blend of Aerosil™ 380 and Aerosil™ MOX-80 of Degussa), propylene glycol, sodium sulfite and water in the amounts listed below (percentages are by weight):

15	MON 0139 (46% glyphosate a.e.)	67.00%
	oxyfluorfen (41% milled)	6.30%
	Aerosil™ 380	1.45%
	Aerosil™ MOX-80	0.25%
	surfactant(s) and coupling agent	(see Table 26a)
20	sodium sulfite	0.20%
	water	to 100.00%

The above ingredients were thoroughly agitated for about 5 minutes or until a homogeneous suspension was formed. Ethoquad™ T/20 of Akzo is a
polyoxyethylene quaternary tallowalkylmethylammonium chloride surfactant having
25 an average of about 10 oxyethylene units per molecule. Plurafac™ A-38 of BASF is a polyoxyethylene C₁₆₋₁₈ alkylether having an average of about 27 oxyethylene units per molecule. Composition 26-01 was included for comparative purposes only.

300.
269

Table 26a

Concentrate composition	Weight %					
	Glyphosate a.e.	Oxyfluorfen a.i.	Plurafac A-38	Ethoquad T/20	Surfactant J ¹	Coupling agent
26-01	30.8	2.6			14.5	0.2 ²
26-02	30.8	2.6	3.0	7.0		1.0 ³

¹ excluding minor amount added to oxyfluorfen during milling

² monoethanolamine

³ propylene glycol

5 Filaree (*Erodium* sp., EROSS) and annual bluegrass (*Poa annua*, POAAN) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 36 days after planting EROSS and POAAN. Evaluation of early symptom development was done 4 days after application (DAA), and evaluation of herbicidal effectiveness was done 20 days after application.

10

 Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment, both alone and in tank-mixture with Goal® 2XL herbicide of Rohm & Haas, an emulsifiable concentrate formulation of oxyfluorfen. The tank-mixture was prepared to give a 12:1 weight ratio of glyphosate a.e. to oxyfluorfen a.i. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 26b.

15

Table 26b

Concentrate composition	Glyphosate and oxyfluorfen rates g a.e., ai./ha	% Inhibition			
		EROSS		POAAN	
		4 DAA	20 DAA	4 DAA	20 DAA
Roundup® Ultra	400 + 0	0	57	0	50
	600 + 0	0	72	0	63
	800 + 0	3	93	0	78
	1000 + 0	8	93	2	88
Roundup® Ultra + Goal® 2XL tank-mixture	400 + 33	10	33	12	63
	600 + 50	17	45	13	65
	800 + 67	20	65	17	68
	1000 + 83	20	72	18	75
26-01	400 + 33	8	22	5	48
	600 + 50	18	53	10	73
	800 + 67	22	82	10	75
	1000 + 83	30	92	10	75

301
270

Concentrate composition	Glyphosate and oxyfluorfen rates g a.e., a.i./ha	% Inhibition			
		EROSS		POAAN	
		4 DAA	20 DAA	4 DAA	20 DAA
26-02	400 + 33	10	50	8	58
	600 + 50	15	60	8	68
	800 + 67	20	90	8	77
	1000 + 83	25	93	8	83

Significant antagonism to the herbicidal effectiveness of glyphosate, especially on EROSS, was seen in this test with addition of oxyfluorfen. Composition 26-02 of the invention gave greatly reduced antagonism by comparison with the tank-mixture and also showed less antagonism than composition 26-01.

Example 27

Solid water-dispersible granule compositions were prepared containing glyphosate ammonium salt, oxyfluorfen and surfactants as shown in Table 26a.

Compositions 27-01 and 27-02 were prepared by the following procedure. In a food mixer were blended dry ammonium glyphosate powder (MON 8750 of Monsanto), a small amount of water (about 5 g per 100 g of all other ingredients), surfactants and ammonium sulfate as shown in Table 27a, and 41% milled oxyfluorfen prepared as described in Example 26. The weight ratio of glyphosate a.e. to oxyfluorfen a.i. was 12:1. After thorough blending, the resulting wet mix was extruded and dried as described in Example 16.

Compositions 27-03 and 27-04 were prepared by a similar procedure except that oxyfluorfen (technical grade, 95%) was melted and added to the wet mix instead of 41% milled oxyfluorfen. The amount of water added was increased to 7-8 g per 100 g of all other ingredients.

Table 27a

Granule composition	Weight %				
	Glyphosate a.e.	Oxyfluorfen a.i.	Plurafac A-38	Ethoquad T/20	Ammonium sulfate
27-01	37.0	3.1	6.25	6.25	40.5
27-02	37.0	3.1	3.12	9.38	40.5
27-03	37.0	3.1	6.25	6.25	40.5
27-04	37.0	3.1	3.12	9.38	40.5

302
271

Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*, ABUTH) and Japanese millet (*Echinochloa crus-galli*, ECHCF) plants were grown and treated by the standard procedures given above. Applications of plant treatment compositions were made 18 days after planting ABUTH and ECHCF. Evaluation of early symptom development was done 2 days after application (DAA), and evaluation of herbicidal effectiveness was done 18 days after application.

Roundup® Ultra was diluted and applied as a comparative treatment, both alone and in tank-mixture with Goal® 2XL herbicide of Rohm & Haas, an emulsifiable concentrate formulation of oxyfluorfen. The tank-mixture was prepared to give a 12:1 weight ratio of glyphosate a.e. to oxyfluorfen a.i. Also included in this test were compositions 26-01 (as a comparative treatment) and 26-02 of Example 26. Results, averaged for all replicates of each treatment, are shown in Table 27b.

Table 27b

Concentrate composition	Glyphosate and oxyfluorfen rates g a.e., a.i./ha	% Inhibition			
		ABUTH		ECHCF	
		2 DAA	18 DAA	2 DAA	18 DAA
Roundup® Ultra	100 + 0	0	53	0	37
	200 + 0	0	83	0	72
	400 + 0	0	96	0	78
	600 + 0	0	100	0	87
Roundup® Ultra + Goal® 2XL tank-mixture	100 + 8	12	17	8	10
	200 + 17	18	57	12	70
	400 + 33	27	72	18	77
	600 + 50	32	77	25	82
26-01	100 + 8	10	47	7	30
	200 + 17	15	70	10	73
	400 + 33	18	85	17	78
	600 + 50	20	87	18	87
26-02	100 + 8	8	70	7	70
	200 + 17	13	90	10	75
	400 + 33	15	98	13	82
	600 + 50	17	99	20	90
27-01	100 + 8	7	53	5	68
	200 + 17	12	78	7	75
	400 + 33	13	88	12	82
	600 + 50	18	90	17	94

303
272

Concentrate composition	Glyphosate and oxyfluorfen rates g a.e., a.i./ha	% Inhibition			
		ABUTH		ECHCF	
		2 DAA	18 DAA	2 DAA	18 DAA
27-02	100 + 8	5	67	5	72
	200 + 17	8	83	12	75
	400 + 33	12	95	15	85
	600 + 50	15	96	15	90
27-03	100 + 8	10	45	3	65
	200 + 17	18	78	10	75
	400 + 33	22	85	15	80
	600 + 50	22	93	18	83
27-04	100 + 8	7	80	3	72
	200 + 17	10	90	10	75
	400 + 33	13	98	12	82
	600 + 50	15	99	17	89

Significant antagonism to the herbicidal effectiveness of glyphosate, especially on ABUTH, was seen in this test with addition of oxyfluorfen. Compositions 26-02 and 27-01 to 27-04 of the invention gave greatly reduced antagonism by comparison with the tank-mixture and also showed less antagonism than composition 26-01.

The preceding description of specific embodiments of the present invention is not intended to be a complete list of every possible embodiment of the invention. Persons skilled in this field will recognize that modifications can be made to the specific embodiments described here that remain within the scope of the present invention.

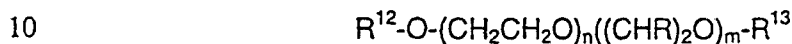
364
273

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for eliciting biological activity of an anionic exogenous chemical substance applied to foliage of a plant, comprising

(i) preparing a plant treatment composition that comprises

- 5 (a) water; having dissolved or dispersed therein
(b) an anionic exogenous chemical substance in a biologically effective amount;
(c) an alkylether surfactant component consisting of one or more surfactants each having the formula



wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-(CHR)_2O-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group; and

- 15 (d) an amine surfactant component consisting of one or more surfactants each having a molecular structure that comprises

- (1) a hydrophobic moiety having one or a plurality of independently saturated or unsaturated, branched or
20 unbranched, aliphatic, alicyclic or aromatic C_{3-20} hydrocarbyl or hydrocarbylene groups joined together by 0 to about 7 ether linkages and having in total about 8 to about 24 carbon atoms, and
(2) a hydrophilic moiety comprising an amino group that is cationic
25 or that can be protonated to become cationic, having attached directly thereto 1 to 3 oxyethylene groups or polyoxyethylene chains, these oxyethylene groups and polyoxyethylene chains comprising on average 1 to about 50 oxyethylene units per surfactant molecule, the hydrophobic moiety being attached
30 either to the amino group or via an ether linkage to an oxyethylene unit;

305
274

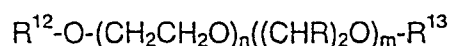
the weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component being about 1:10 to about 10:1; wherein the alkylether and amine surfactant components are present in total in an adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by weight of the anionic exogenous chemical substance, expressed as acid equivalent; and

- (ii) applying a biologically effective amount of the plant treatment composition to foliage of the plant;

whereby the alkylether and amine surfactant components interact synergistically to elicit greater biological effectiveness of the anionic exogenous chemical substance than would be elicited by either component alone at the same total surfactant concentration in the plant treatment composition.

2. A method for eliciting biological activity of an anionic exogenous chemical substance applied to foliage of a plant, comprising

- (i) preparing a plant treatment composition that comprises
- (a) water; having dissolved or dispersed therein
 - (b) an anionic exogenous chemical substance in a biologically effective amount;
 - (c) an alkylether surfactant component consisting of one or more surfactants each having the formula



- wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-(CHR)_2O-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group; and
- (d) an amine surfactant component consisting of one or more surfactants each having a molecular structure that comprises

- (1) a hydrophobic moiety having one or a plurality of independently saturated or unsaturated, branched or unbranched, aliphatic, alicyclic or aromatic C_{3-20} hydrocarbyl or hydrocarbylene groups joined together by 0 to about 7 ether

306
275

linkages and having in total about 8 to about 24 carbon atoms,
and

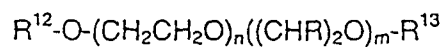
- (2) a hydrophilic moiety comprising an amino group that is cationic or that can be protonated to become cationic, having attached directly thereto 1 to 3 oxyethylene groups or polyoxyethylene chains, these oxyethylene groups and polyoxyethylene chains comprising on average 1 to about 50 oxyethylene units per surfactant molecule, the hydrophobic moiety being attached either to the amino group or via an ether linkage to an oxyethylene unit;

the weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component being about 1:10 to about 10:1; wherein the alkylether and amine surfactant components are present in total in an adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by weight of the anionic exogenous chemical substance, expressed as acid equivalent; and

- (ii) applying a biologically effective amount of the plant treatment composition to foliage of the plant within about 6 hours prior to rain or activation of overhead irrigation on the plant.

3. A method for eliciting herbicidal activity of an anionic herbicide applied to foliage of a plant, comprising

- (i) preparing a plant treatment composition that comprises
- (a) water; having dissolved or dispersed therein
 - (b) a first herbicide that is anionic and is present in a herbicidally effective amount;
 - (c) a second herbicide that is present in an amount effective to elicit a visible symptom of phytotoxicity in the plant within about 4 days after application to the foliage;
 - (d) an alkylether surfactant component consisting of one or more surfactants each having the formula



5

wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-((CHR)_2O)-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group; and

(e) an amine surfactant component consisting of one or more surfactants each having a molecular structure that comprises

10

(1) a hydrophobic moiety having one or a plurality of independently saturated or unsaturated, branched or unbranched, aliphatic, alicyclic or aromatic C_{3-20} hydrocarbyl or hydrocarbylene groups joined together by 0 to about 7 ether linkages and having in total about 8 to about 24 carbon atoms, and

15

(2) a hydrophilic moiety comprising an amino group that is cationic or that can be protonated to become cationic, having attached directly thereto 1 to 3 oxyethylene groups or polyoxyethylene chains, these oxyethylene groups and polyoxyethylene chains comprising on average 1 to about 50 oxyethylene units per surfactant molecule, the hydrophobic moiety being attached either to the amino group or via an ether linkage to an oxyethylene unit;

20

25

the weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component being about 1:10 to about 10:1; wherein the alkylether and amine surfactant components are present in total in an adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by weight of the first herbicide, expressed as acid equivalent; and

(ii) applying a biologically effective amount of the plant treatment composition to foliage of the plant.

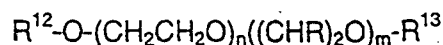
30

4. A plant treatment composition, comprising

- (a) water; having dissolved or dispersed therein
- (b) a first herbicide that is anionic and is present in a herbicidally effective amount;

(c) a second herbicide that is present in an amount effective to elicit a visible symptom of phytotoxicity in the plant within about 4 days after application to the foliage;

(d) an alkylether surfactant component consisting of one or more surfactants each having the formula



wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-((CHR)_2O)-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group; and

(e) an amine surfactant component consisting of one or more surfactants each having a molecular structure that comprises

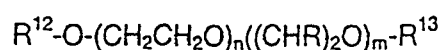
(1) a hydrophobic moiety having one or a plurality of independently saturated or unsaturated, branched or unbranched, aliphatic, alicyclic or aromatic C_{3-20} hydrocarbyl or hydrocarbylene groups joined together by 0 to about 7 ether linkages and having in total about 8 to about 24 carbon atoms, and

(2) a hydrophilic moiety comprising an amino group that is cationic or that can be protonated to become cationic, having attached directly thereto 1 to 3 oxyethylene groups or polyoxyethylene chains, these oxyethylene groups and polyoxyethylene chains comprising on average 1 to about 50 oxyethylene units per surfactant molecule, the hydrophobic moiety being attached either to the amino group or via an ether linkage to an oxyethylene unit;

the weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component being about 1:10 to about 10:1; wherein the alkylether and amine surfactant components are present in total in an adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by weight of the first herbicide, expressed as acid equivalent.

ABSTRACT

A method of eliciting biological activity of an anionic exogenous chemical substance, for example the herbicide N-phosphonomethylglycine, is provided. This method comprises preparing a plant treatment composition having the anionic
5 exogenous chemical substance dissolved or dispersed in water, together with (a) an alkylether surfactant component consisting of one or more surfactants each having the formula



wherein R^{12} is an aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbyl group having about
10 16 to about 22 carbon atoms, n is an average number of about 5 to about 100, m is an average number of 0 to about 5, one R in each $-(CHR)_2O-$ group is hydrogen and the other R is methyl, and R^{13} is a hydrogen, C_{1-4} alkyl or C_{2-4} acyl group; and (b) an amine surfactant component consisting of one or more surfactants each having a
15 molecular structure that comprises (1) a hydrophobic moiety having one or a plurality of independently saturated or unsaturated, branched or unbranched, aliphatic, alicyclic or aromatic C_{3-20} hydrocarbyl or hydrocarbylene groups joined together by 0 to about 7 ether linkages and having in total about 8 to about 24 carbon atoms, and (2) a hydrophilic moiety comprising an amino group that is cationic or that can be protonated to become cationic, having attached directly thereto 1 to 3 oxyethylene
20 groups or polyoxyethylene chains, these oxyethylene groups and polyoxyethylene chains comprising on average 1 to about 50 oxyethylene units per surfactant molecule, the hydrophobic moiety being attached either to the amino group or via an ether linkage to an oxyethylene unit. The weight ratio of the alkylether surfactant component to the amine surfactant component is about 1:10 to about 10:1; and the
25 alkylether and amine surfactant components are present in total in an adjuvant amount of about 0.05 to about 0.5 parts by weight per part by weight of the anionic exogenous chemical substance, expressed as acid equivalent. The method further comprises applying the plant treatment composition to foliage of the plant.

501307550 042390

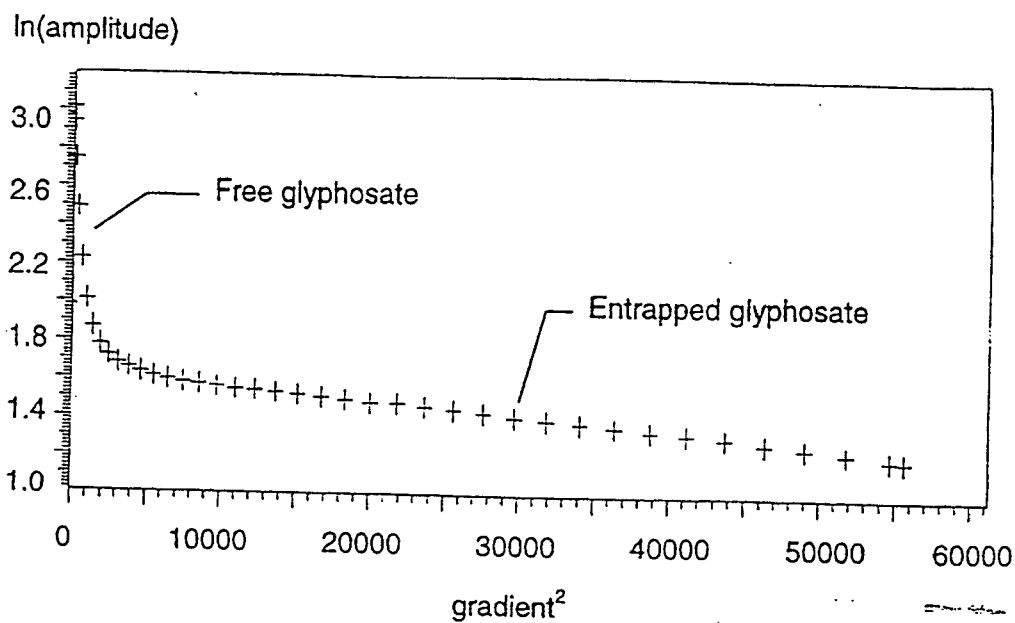
310
279

Figure 1

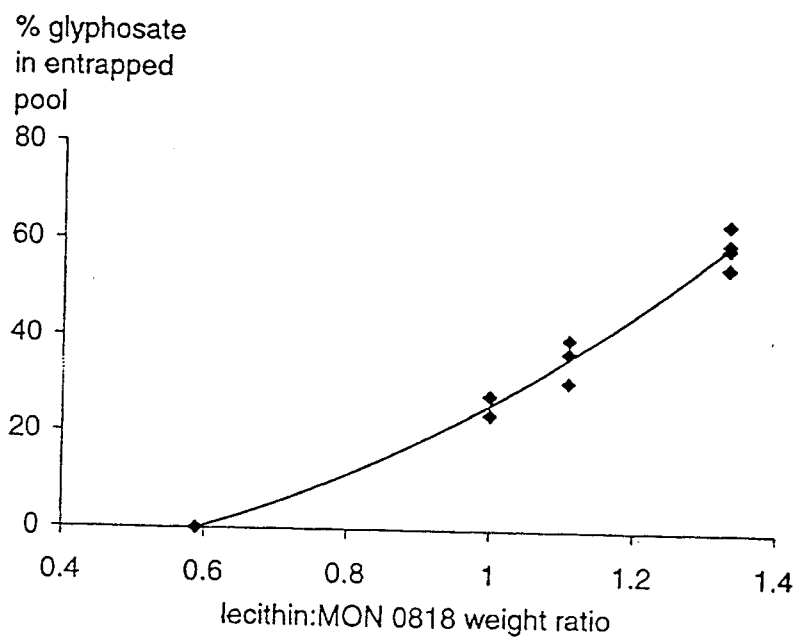
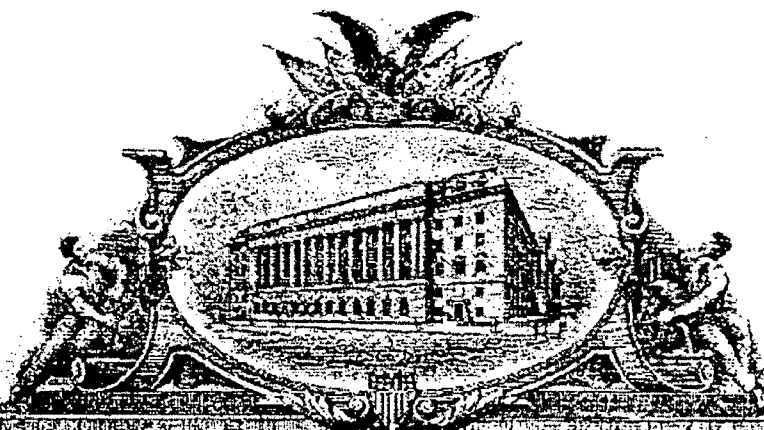


Figure 2

311
280



PA 12541

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE:
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

11 de abril de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111..

SOLICITUD NUMERO: 60/130,756

FECHA DE PRESENTACION: 23 de abril de 1999



Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

Firmado por
P. SWAIN

Funcionario Certificador

REIVINDICACIONES

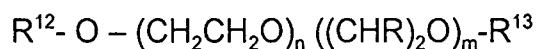
1. Un método para provocar la actividad biológica de una sustancia química exógena aniónica aplicada al follaje de una planta, que comprende

- (l) preparar una composición para el tratamiento de plantas que comprende

- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella

- (b) una sustancia química exógena aniónica en una cantidad efectiva para su aplicación biológica,

- (c) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene alrededor de 16 a alrededor de 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a alrededor de 100, m es un número promedio de 0 a alrededor de 5, un R en cada grupo $-((CHR)_2O)-$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y

- (d) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende

- (1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a alrededor de 7 uniones éter y con un total de alrededor de 8 a alrededor de 24 átomos de carbono, y

- (2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a alrededor de 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno;

siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 a 10 a alrededor de 10 a 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,5 partes por peso por parte por peso de la sustancia química exógena, expresada como equivalente ácido; y

- (II) aplicar una cantidad biológicamente efectiva de la composición para el tratamiento de plantas al follaje de la planta;

en donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina interactúan sinérgicamente para provocar una mayor efectividad biológica de la sustancia química exógena que la provocada por cada componente solo a la misma concentración total de agente tensioactivo en la composición de tratamiento de la planta.

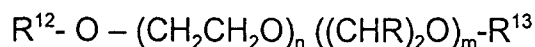
2. Un método para provocar la actividad biológica de una sustancia química exógena aniónica aplicada al follaje de una planta, que comprende

- (I) preparar una composición para el tratamiento de plantas que comprende

(a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella

(b) una sustancia química exógena aniónica en una cantidad efectiva para su aplicación biológica,

(c) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene alrededor de 16 a alrededor de 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a alrededor de 100, m es un número promedio de 0 a alrededor de 5, un R en cada grupo $-((CHR)_2O)-$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y

(d) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende

(1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a alrededor de 7 uniones éter y con un total de alrededor de 8 a alrededor de 24 átomos de carbono, y

(2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a alrededor de 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno;

siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 a 10 a alrededor de 10 a 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,5 partes por peso por parte por peso de la sustancia química exógena, expresada como equivalente ácido, y

(II) aplicar una cantidad biológicamente efectiva de la composición para el tratamiento de plantas al follaje de la planta dentro de las 6 horas anteriores a la lluvia o a la activación de la irrigación sobre la planta.

3. Un método para provocar la actividad biológica de una sustancia química exógena aniónica aplicada al follaje de una planta, que comprende

(I) preparar una composición de tratamiento de plantas que comprende

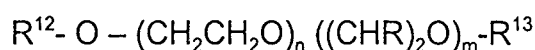
(a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella

(b) un primer herbicida que es aniónico en una cantidad efectiva para su aplicación biológica,

(c) un segundo herbicida en una cantidad efectiva para provocar un síntoma visible de fitotoxicidad en una planta dentro de los siguientes 4 días a la aplicación al

follaje de la planta;

- (d) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene alrededor de 16 a alrededor de 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a alrededor de 100, m es un número promedio de 0 a alrededor de 5, un R en cada grupo $-((CHR)_2O)-$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y

- (e) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende

(1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilenos independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a alrededor de 7 uniones éter y con un total de alrededor de 8 a alrededor de 24 átomos de carbono, y

(2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a alrededor de 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno;

siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 a 10 a alrededor de 10 a 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,5 partes por peso por parte por peso del primer herbicida, expresada como equivalente ácido; y

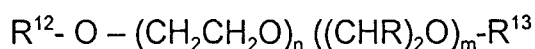
(II) aplicar una cantidad biológicamente efectiva de la composición de tratamiento

318
285

de plantas al follaje de la planta.

4. Una composición para tratamiento de plantas, que comprende

- (a) agua, que tiene disueltos o dispersos en ella
- (b) un primer herbicida que es aniónico en una cantidad efectiva para su aplicación biológica,
- (c) un segundo herbicida en una cantidad efectiva para provocar un síntoma visible de fitotoxicidad en una planta dentro de los siguientes 4 días a la aplicación al follaje de la planta;
- (d) un componente de agente tensioactivo de alquiléter que consiste en uno o más agentes tensioactivos, cada uno con la fórmula



donde R^{12} es un grupo hidrocarbilo alifático saturado o no saturado que tiene alrededor de 16 a alrededor de 22 átomos de carbono, n es un número promedio de alrededor de 5 a alrededor de 100, m es un número promedio de 0 a alrededor de 5, un R en cada grupo $-(CHR)_2O-$ es hidrógeno y el otro R es metilo, y R^{13} es hidrógeno o un grupo C_{1-4} alquilo o C_{2-4} acilo, y

- (e) un componente de agente tensioactivo de amina que consiste en uno a más agentes tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende
 - (1) una porción hidrofóbica que tiene un o una pluralidad de grupos C_{3-20} hidrocarbilo o hidrocarbilo independientemente saturados o no saturados, ramificados o no ramificados, alifáticos, alicíclicos o aromáticos, unidos entre sí por 0 a alrededor de 7 uniones éter y con un total de alrededor de 8 a alrededor de 24 átomos de carbono, y
 - (2) una porción hidrofílica que comprende un grupo amino que es catiónico, o que puede protonarse para que se torne catiónico, que tiene unido directamente a sí de 1 a 3 grupos de oxietileno o cadenas de polioxietileno, comprendiendo estos grupos de oxietileno o estas cadenas de polioxietileno un promedio de 1 a alrededor de 50 unidades de oxietileno por molécula de agente tensioactivo, estando la porción hidrofóbica unida directamente al grupo amino o, por medio de una unión éter, a una unidad de oxietileno;

siendo la relación de peso del componente de agente tensioactivo de alquiléter al componente de agente tensioactivo de amina de alrededor de 1 a 10 a alrededor de 10 a 1, donde los componentes de agente tensioactivo de alquiléter y de amina están presentes en total en una cantidad coadyuvante de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,5 partes por peso por parte por peso del primer herbicida, expresada como equivalente ácido.



318

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

REGISTRAR
Fecha (MM): 09-09-20 17:24:15
Trámite: 1 002 PATENTES D 1 REGISTRO DE MARCA
Dependencia: 0002 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT 800176089-2

BO OFICIAL DE CAJA : - 54,675
: SEPTIEMBRE 4 DE 2000

C O P I A

***** CONSIGNACION *****

SITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2879237	04/09/2000	32,169,000.00

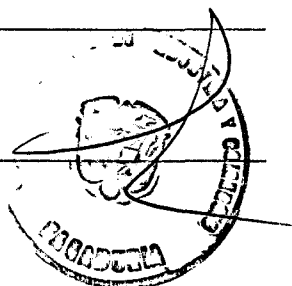
***** C O N C E P T O *****

RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

BO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

1º EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 288

Radicación No 00-29094A

Concepto Técnico no 18A1, Clasificación Internacional de Patentes: A01N 57/10

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒] NO ☐] | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒] NO ☐] | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒] NO ☐] | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☐] NO ☐] | NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒] NO ☐] | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐] NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐] NO ☒] | NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐] NO ☒] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☒] NO ☐] | NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒] NO ☐] | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS:

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-09-10

2020
Bogotá, D. C.

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

15206

REFERENCIA:

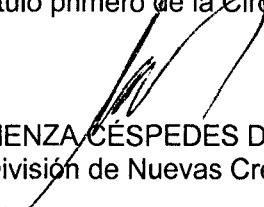
Radicación	00-29094 A
Trámite	002
Evento	001
Actuación	430
Oficio No.	5.1.3
Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, en concordancia con el artículo 85 de la misma decisión, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

30 SET. 2002

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____

1.o. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 300

Radicación No 00-29094 B

Concepto Técnico no 1861 Clasificación Internacional de Patentes: A01N 57/10

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI ☐ NO ☒ NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI ☐ NO ☒ NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI ☐ NO ☒ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
- SI ☒ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI ☒ NO ☐ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS:

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002- 03-10

2020
Bogotá, D. C.

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

15209

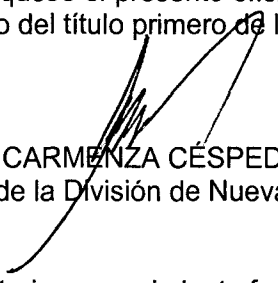
REFERENCIA:	Radicación	00-29094 B
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, en concordancia con el artículo 85 de la misma decisión, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

30 SET. 2002

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____