

Q.7.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. 03-69209

54. TITULO COFORMULACION DE UN HERBICIDA SOLUBLE EN ACEITE Y UN HERBICIDA
SOLUBLE EN AGUA

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL A01N 25/04

71. SOLICITANTE MONSANTO TECHNOLOGY LLC.

DOMICILIO ST. LOUIS, MO 63167, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO RAMIRO CASTRO DUQUE

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C. _____

202099

PETITORIO

AS: 91.672

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

03 069209 00

Radicación : 03069209 00000000
Fecha (AMB): 2003-08-12 17:11:00
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTACIÓN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 214

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: MONSANTO TECHNOLOGY LLC.

Dirección: 800 north Lindbergh Boulevard, St. Louis,
MO 63167, Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos
Lugar de Constitución: Estados Unidos

Teléfono:
E-mail

Fax:

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: RAMIRO CASTRO DUQUE

Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9

Teléfono: 380-2200

Fax: 380-2700

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 170.322 TP_1003

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: Ganiyu A. Jimoh

Dirección: 200 Hibler Oaks Drive, St. Louis, MO 63141, Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US02/05734

Fecha 14-02-2002

Publicación Internacional No. WO 02/078442 A2

Fecha 10-10-2002

6 Título (54): COFORMULACION DE UN HERBICIDA SOLUBLE EN ACEITE Y UN HERBICIDA SOLUBLE EN AGUA

7 Clasificación Internacional (51) A01N 25/04

8 Prioridad

SI ☒

NO ☐

(33) País de Origen

US

US

(32) Fecha

14-02-2001

15-02-2001

(31) Número de Solicitud

60/331.348

60/269.193

9 Comprobante de pago No. 03-15885

Fecha 12-08-2003

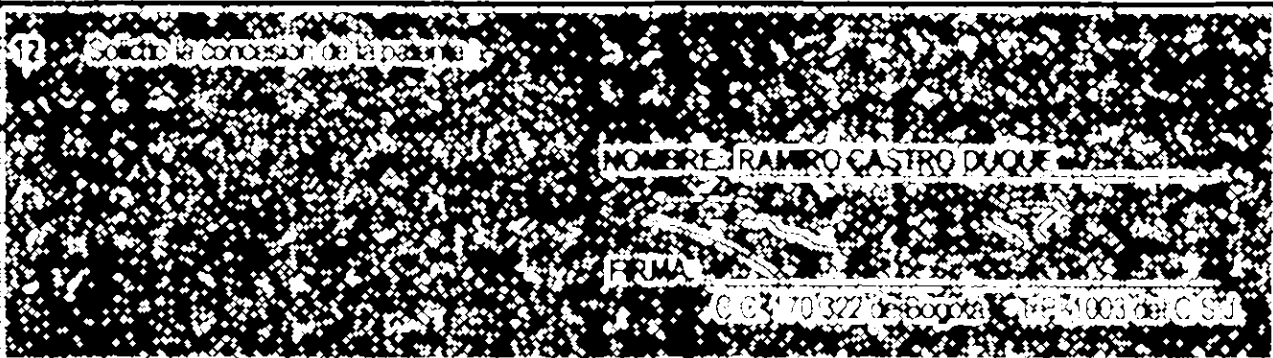
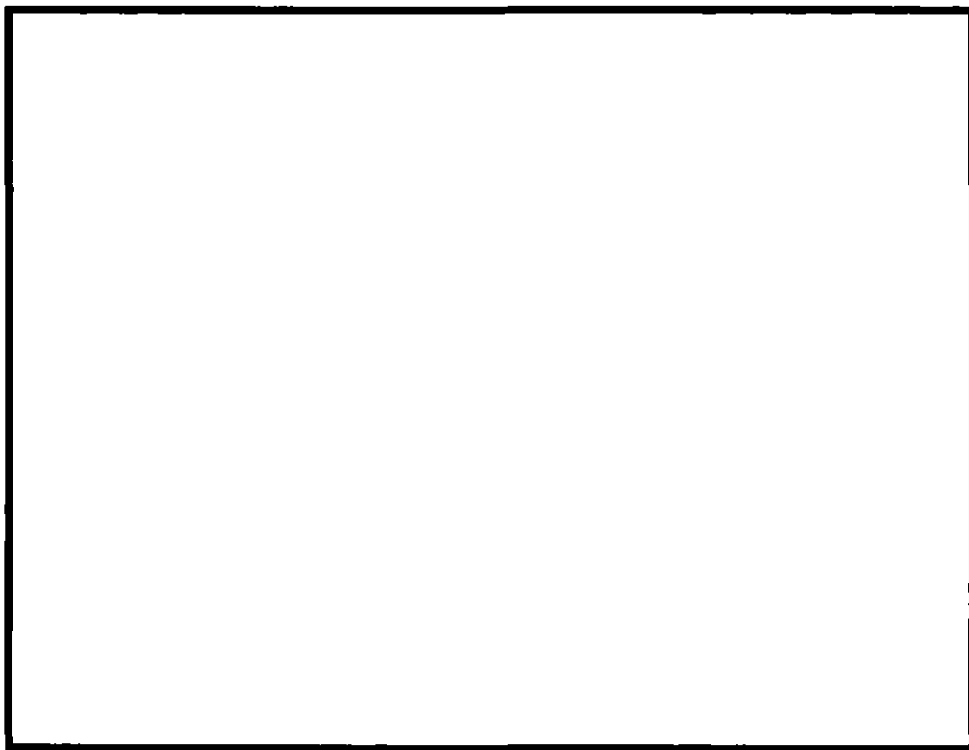
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$400.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros Tarjeta de Propietarios

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

3
A

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 03069209 00000000 Folios: 214
Fecha (AMB): 2003-06-12 17:11:00
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FISE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 45,865
FECHA : JULIO 2 DE 2003

CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	12603001	02/07/2003	32,620,000.00

C O N C E P T O

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30003-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

folio 4
projekt autor
für m

91.672
X 4

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/078442 A2

(51) International Patent Classification²: A01N 25/04, 25/22, 57/20

(21) International Application Number: PCT/US02/05734

(22) International Filing Date: 14 February 2002 (14.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/331,348 14 February 2001 (14.02.2001) US
60/269,193 15 February 2001 (15.02.2001) US

(81) Designated States (national): AR, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GM, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UR, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KH, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): MON-SANTO TECHNOLOGY LLC [US/US]; 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, MO 63167 (US).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

(72) Inventor; and
(73) Inventor/Applicant (for US only): JIMOH, Ganiyu, A. [US/US]; 200 Hibler Oaks Drive, St. Louis, MO 63141 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(74) Agents: DAVIS, James, E. et al.; Senniger, Powers, Leavitt & Rosdal, One Metropolitan Square, 16th Floor, St. Louis, MO 63102 (US).

WO 02/078442 A2

(54) Title: COFORMULATION OF AN OIL-SOLUBLE HERBICIDE AND A WATER-SOLUBLE HERBICIDE

(57) Abstract: A stable, liquid concentrate herbicidal composition is provided. The composition comprises a water-soluble herbicide in a continuous aqueous phase and an oil-soluble herbicide in a discontinuous oil phase.

5
X

COFORMULATION OF AN OIL-SOLUBLE HERBICIDE AND A WATER-SOLUBLE HERBICIDE

5

Field of the Invention

The present invention relates to compositions useful in agriculture comprising at least two herbicidal active ingredients, one of which is an oil-soluble herbicide and the other of which is a water-soluble herbicide. More particularly, the present invention relates to stable liquid concentrate compositions of such herbicidal active ingredients.

10

Background of the Invention

As a means of killing or otherwise controlling unwanted plants, e.g., weeds, in agriculture and related endeavors, it is desirable to treat such plants or the locus thereof with chemical herbicides. A common method of herbicidal treatment in agricultural endeavors is to treat a field to remove or control unwanted vegetation as preparation for planting a crop plant, a method otherwise known as "burndown." However, single herbicides typically lack the weed control spectrum, e.g., the range of weed species effectively controlled by the herbicide, to fully control the diversity of weeds in a field. Therefore, it is common to apply two or more herbicides simultaneously in order to achieve the desired spectrum of control. To facilitate the simultaneous application of two or more herbicides, it is common to package the different herbicides separately as concentrate formulations, which can be admixed with water in a spray tank by the end user, a method also known as tank-mixing. More conveniently, however, the different herbicides can be coformulated in a single concentrate formulation, requiring only dilution in water by the end user prior to application by spraying. Such a formulation is often known as a package-mix.

15

20

25

30

Further, applying combinations of two or more herbicides simultaneously to a field may be necessary or desired for synergistic effects other than an increased control spectrum. For example, many water-soluble herbicides such as N-(phosphonomethyl)glycine have prolonged visual symptomology, that is, it takes a relatively long period of time (i.e., up to two weeks or more) for susceptible plants to show the visual effects of treatment. Generally, such extended periods without any visual indication of herbicidal effectiveness detracts from the commercial value of a herbicidal

6
A

product. Therefore, it is often beneficial to combine two or more herbicides in a tank mix or a package-mix that will provide for more rapid burndown and earlier visual symptomology, thus improving the value of the overall herbicidal product.

Package-mix formulations present numerous challenges to the formulator of agricultural chemicals such as herbicides. For example, the formulation should contain the herbicidal active ingredients at as high a total concentration as possible, for maximum convenience to the end user and to minimize packaging and shipping costs, while keeping the active ingredients within the desired weight ratios with respect to each other. Most importantly, the package-mix formulation must exhibit sufficient physical and chemical stability to have an effective shelf life of at least a few months, preferably at least a year, and ideally at least two years.

Where the package-mix formulation contains a first herbicide that is oil-soluble and that undergoes chemical degradation, even at a slow rate, in water, and a second herbicide that is water-soluble, the challenge of providing a storage-stable liquid concentrate formulation is particularly acute. Water used as the solvent for the second herbicide acts as a degradation medium for the first herbicide. Typically, hydrolysis is the most common water-mediated degradation mechanism; however, package-mix formulations with chemically unstable active ingredients are also subject to oxidation, dehalogenation, bond cleavage, Beckmann rearrangement and other forms of degradation.

Liquid concentrate coformulations of two herbicidal active ingredients, one of which is water-soluble and the other of which is oil-soluble, are known in the art in the form of emulsions, most commonly oil-in-water type emulsions having a discontinuous oil phase dispersed in a continuous aqueous phase with the aid of one or more emulsifying agents. The water-soluble active ingredient is contained predominantly in the aqueous phase and the oil-soluble active ingredient is contained predominantly in the oil phase. The individual oil particles can be large enough to interfere with the transmission of light, giving rise to a cloudy or milky emulsion known as a macroemulsion. However, where the individual oil particles are so small as to allow light to be transmitted without noticeable scattering, the emulsion is clear, *i.e.*, transparent, and is known as a microemulsion. Microemulsions offer a number of practical advantages, one of the most important being that they typically remain homogeneous without agitation for long periods of time. In this respect, a microemulsion formulation can be handled by an agricultural

7
X

technician or other user with the same ease and convenience as a simple aqueous solution. However, selecting excipient ingredients for the preparation of a microemulsion is not necessarily straightforward or easy.

Difficulties in preparing stable microemulsions suitable for effective weed control and good crop safety are compounded when the active ingredients to be coformulated are a water-soluble herbicide and an oil-soluble herbicide. For example, one challenge is that water-mediated chemical degradation, e.g., hydrolysis, of the oil-soluble herbicide must be minimized. Minimizing hydrolysis is especially difficult in microemulsions, where the oil particles containing the oil-soluble herbicidal active are extremely small and therefore present a very large interfacial area with the aqueous phase.

Another challenge is that microemulsions must contain surfactants, which tend to facilitate transfer of the oil-soluble herbicidal active across the large interface between the oil and aqueous phases, increasing the potential for chemical degradation. However, surfactants are important to the microemulsion composition, functioning as emulsifying agents to physically stabilize the microemulsion, as dispersants to prevent aggregation of oil particles when the microemulsion is diluted in water for application to plants, and as adjuvants to enhance herbicidal efficacy of one or both active ingredients, for example by improving retention on or adhesion to foliar surfaces of the applied composition or by improving penetration of the active ingredient(s) into or through the cuticles of the plant foliage.

Summary of the Invention

Among the several features of the invention, therefore, may be noted the provision of a novel liquid concentrate herbicidal composition useful in agriculture wherein at least two herbicidal active ingredients, one of which is a water-soluble herbicide and the other of which is an oil-soluble herbicide, can be coformulated; the provision of such a novel composition comprising a continuous aqueous phase having a discontinuous oil phase dispersed therein; the provision of such a novel composition having a broader weed control spectrum; the provision of such a novel composition that exhibits rapid burndown and early visual symptomology; the provision of such a novel composition that allows for higher loading of herbicidal active ingredients; and the provision of such a novel composition which has prolonged storage stability and is relatively easy to use.

Briefly, therefore, the present invention is directed to a liquid concentrate herbicidal emulsion composition comprising a water-soluble herbicide in water and an oil-soluble herbicide. The water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide are independently present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant. The composition further comprises a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide; and one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants. The composition is further characterized in that the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendizone, benzofenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropham, chlosulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, 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, fluazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorochloridone, flupoxam, fluorenoI, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos,

pretilachlor, primisulfuron, prodiatrine, profluzol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbumeton, terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflurosulfuron and vernolate.

The present invention is further directed to a liquid concentrate herbicidal emulsion composition comprising a water-soluble herbicide in water and an oil-soluble herbicide. The water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide are independently present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant. The composition further comprises a substantially water-immiscible organic solvent; at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality; and a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide. The composition is further characterized in that the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, strazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendazole, benzoifenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, daimuron, deamedipham, deametryn, dichlobenil, 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, fluazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorochloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl,

X/10

halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, nappropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiatone, proflumizole, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propanil, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutolone, terbutylazine, terbutryn, thienylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazon, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflurosulfuron and vernolate.

The present invention is further directed to a liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil phase. The composition comprises a water-soluble herbicide in the aqueous phase present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant. The composition further comprises an oil-soluble herbicide in the oil phase present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant; and at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality wherein the emulsifying agent is present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the microemulsion. The composition is further characterized in that the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetoachlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzofenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropanil, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron,

daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, 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,
 5 fluzolata, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron,
 fluorchloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone,
 fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon,
 isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor,
 methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron, metobromuron, metolachlor,
 10 metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide,
 napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbenicarb, oryzalin, oxadiargyl,
 oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone,
 pharmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, proflumizoxon,
 prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor,
 15 propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate,
 pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl,
 quinclorac, quimmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione,
 sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutolone,
 terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb,
 20 tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and
 vernolate.

The present invention is still further directed to a liquid concentrate herbicidal
 microemulsion composition having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil
 phase. The composition comprises a water-soluble herbicide in the aqueous phase and an
 25 oil-soluble herbicide in the oil phase. The water-soluble herbicide and the oil-soluble
 herbicide are independently present in a concentration that is biologically effective when
 the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a
 susceptible plant. The composition further comprises a stabilizing amount of one or more
 water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides,
 30 ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary
 ammonium chloride surfactants; and one or more surfactants present in a concentration
 sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable

7/12

dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants. The composition is further characterized in that the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendazole, benzofenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinnemethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, 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, fluzolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorchloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylidymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproamilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentachlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, profluzol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbumeton, terbutylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and vernolate.

Still further, the present invention is directed to a liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil

phase. The composition comprises a water-soluble herbicide in the aqueous phase and an oil-soluble herbicide in the oil phase. The water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide are independently present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant. The composition further comprises a substantially water-immiscible organic solvent in the oil phase; at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality; a stabilizing agent present in a concentration sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide; and one or more dispersing agents present in a concentration sufficient to provide acceptable dispersion of the microemulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants, but not sufficient to destabilize the microemulsion prior to such dilution. The composition is further characterized in that the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater; the emulsifying agent is present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the microemulsion; and the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendizone, benzo fenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinnethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloata, cyclosulfamuron, daimuron, deamedipham, desmetryn, dichlobenil, diflufenican, dimesfuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dinitramine, dinoterb, diphenamid, dithiopyr, diuron, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-methyl, flazasulfuron, fluazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorchloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lonacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methyldymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamide, neburon,

14

nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, profluzol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotriane, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbumeton, terbuthylazine, terbutryn, thcnylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and vernolate.

Still further, the present invention is directed to a liquid concentrate herbicidal microemulsion composition. The composition comprises a continuous aqueous phase comprising N-(phosphonomethyl)glycine or a salt thereof and a discontinuous oil phase comprising an oil-soluble protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide. The N-(phosphonomethyl)glycine and the PPO herbicide are independently present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant. The composition further comprises a substantially water-immiscible organic solvent in the oil phase; at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality; a stabilizing agent present in a concentration sufficient to inhibit substantial degradation of the PPO herbicide; and one or more dispersing agents present in a concentration sufficient to provide acceptable dispersion of the microemulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants, but not sufficient to destabilize the microemulsion prior to such dilution. The composition is further characterized in that the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater; the emulsifying agent is present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the microemulsion; and the PPO herbicide is selected from the group consisting of azafenidin, benzfendizone, butafenacil, cinidon-ethyl, fluzolate, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluzol, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

Additionally, the present invention is further directed to a process for controlling

15
10

the growth of or killing unwanted plants comprising diluting a liquid concentrate herbicidal composition comprising at least two or more herbicidal active ingredients, one of which is an oil-soluble herbicide and the other of which is a water-soluble herbicide, in a suitable volume of water to form a plant treatment composition; and, applying said plant treatment composition to the foliage of the unwanted plants.

Still further, the present invention is directed to compositions as described above that have a viscosity of not greater than about 1000 cPs at 10°C, that have a cloud point not lower than about 50°C and that exhibit substantially no crystallization or phase separation when stored at a temperature of from about 10° to about 30°C for a period of about 30 days. Further, the above compositions provide for high loading of water-soluble herbicides. For example, herbicidal effective concentrations of the water-soluble herbicide N-(phosphonomethyl)glycine can be as high as 360 to about 500 g a.e./l in the stable compositions of the invention.

Other objects and features of this invention will be in part apparent and in part pointed out hereinafter.

Description of the Preferred Embodiments

In accordance with the present invention, stable coformulations of an oil-soluble herbicide and a water-soluble herbicide have been discovered. In one embodiment, a liquid composition of the invention comprises an oil-in-water microemulsion having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil phase. The water-soluble herbicide is present in solution in the continuous aqueous phase of the microemulsion, and the oil-soluble herbicide is present in solution in the discontinuous oil phase of the microemulsion. Compositions of the present invention provide for an increased weed control spectrum, more rapid burndown, early symptomology and are relatively easy to use.

It is important to note that although the description of the preferred embodiments are directed to stable microemulsions of the present invention, the principles disclosed herein are equally applicable to the preparation of stable oil-in-water emulsions, water-in-oil emulsions, macroemulsions, suspensions or suspoemulsions wherein at least two herbicidal active ingredients, one of which is a water-soluble herbicide and the other of which is an oil-soluble herbicide, are coformulated in a stable herbicidal composition.

17/16

Thus, liquid concentrate compositions of the present invention can be oil-in-water macroemulsions or microemulsions, water-in-oil emulsions or water-in-oil-in-water multiple emulsions. Further, all types of concentrate formulations having characteristics of an emulsion, including suspoemulsions, are possible within the invention.

5 Preferably, the composition is a herbicidal concentrate, *i.e.*, it is normally diluted in a suitable volume of water before application, for example, by spraying onto the foliage of plants. Typically, a concentrate composition contains at least about 5% by weight and up to about 50% by weight of herbicidal active ingredients. Stated another way, the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide
10 comprises at least about 5% and up to about 50% by weight of the composition. Preferably, the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide comprises at least about 10% by weight of the composition, more preferably at least about 20% by weight.

 Compositions of the invention have a viscosity of not greater than about 1000 cPs
15 at 10°C, more preferably, a viscosity of not greater than about 500 cPs at 10°C, even more preferably not greater than 250 cPs at 10°C. Further, compositions of the invention have a cloud point not lower than about 50°C and preferably exhibit substantially no crystallization or phase separation when stored at a temperature of from about 10° to about 30°C for a period of about 30 days. More preferably, a composition of the invention
20 shows substantially no crystallization or phase separation for a period of at least about 180 days when stored at a temperature of about 10° to about 30°C. More preferably, substantially no crystallization or phase change occurs in a composition of the invention when stored for a period of at least about 30 days at storage temperatures of from about -10° to about 40°C; most preferably for a period of at least about 180 days.

25 The aqueous phase of a composition of the invention comprises water having the selected water-soluble herbicide dissolved therein. The term "water-soluble" as used herein in relation to a herbicide or salt thereof means having a solubility in deionized water at 20°C of not less than about 50 g/L. Preferred water-soluble herbicides have a solubility in deionized water at 20°C of not less than about 200 g/L. Particularly preferred
30 water-soluble herbicides have a herbicidal active acid or anionic moiety and are most usefully present in a composition of the invention in the form of one or more water-soluble

27

salts. The aqueous phase can optionally contain, in addition to the water-soluble herbicide, other salts contributing to the ionic strength of the aqueous phase.

A particularly preferred group of water-soluble herbicides are those that are normally applied post-emergence to the foliage of plants. While the invention is not limited to any particular class of foliar-applied water-soluble herbicide, it has been found to provide useful benefits for compounds that rely at least in part for their herbicidal effectiveness on systemic movement in plants. Systemic movement in plants can take place via apoplastic (non-living) pathways, including within xylem vessels and in intercellular spaces and cell walls, via symplastic (living) pathways, including within phloem elements and other tissues composed of cells connected symplastically by plasmodesmata, or via both apoplastic and symplastic pathways. For foliar-applied systemic herbicides, the most important pathway is the phloem, and the present invention is believed to provide the greatest benefits where the water-soluble herbicide is phloem-mobile. However, compositions of the invention can also be useful where the water-soluble herbicide is non-systemic, as in the case of paraquat.

Water-soluble herbicides suitable for use in compositions of the invention include acifluorfen, acrolein, amitrole, asulam, benazolin, bentazon, bialaphos, bromacil, bromoxynil, chloramben, chloroacetic acid, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop, difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglyphofen, flupropanate, foramsafen, fosamine, glufosinate, glyphosate, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, picloram, quinclorac, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, TCA, triclopyr and water-soluble salts thereof.

Phloem-mobile herbicides that are preferred for use in compositions of the invention include but are not limited to aminotriazole, asulam, bialaphos, clopyralid, dicamba, glufosinate, glyphosate, imidazolinones such as imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin and imazethapyr, phenoxies such as 2,4-D, 2,4-DB, dichlorprop, MCPA, MCPB and mecoprop, picloram and triclopyr. A particularly preferred group of water-soluble herbicides are salts of bialaphos, glufosinate and glyphosate. Another particularly preferred group of water-soluble herbicides are salts of imidazolinone herbicides.

14/10

Compositions of the invention can optionally contain more than one water-soluble herbicide in solution in the aqueous phase.

An especially preferred water-soluble herbicide useful in a composition of the present invention is glyphosate, the acid form of which is alternatively known as N-(phosphonomethyl)glycine. For example, glyphosate salts useful in compositions of the present invention are disclosed in U.S. Patents No. 3,799,758 and No. 4,405,531.

Glyphosate salts that can be used according to the present invention include but are not restricted to alkali metal, for example sodium and potassium, salts; ammonium salt; C₁₋₆ alkylammonium, for example dimethylammonium and isopropylammonium, salts; C₁₋₆ alkanolammonium, for example monoethanolammonium, salt; C₁₋₆ alkylsulfonium, for example trimethylsulfonium, salts; and mixtures thereof. The N-phosphonomethylglycine molecule has three acid sites having different pKa values; accordingly mono-, di- and tribasic salts, or any mixture thereof, or salts of any intermediate level of neutralization, can be used.

The oil phase of a composition of the present invention comprises a solvent having an oil-soluble herbicidal active ingredient dissolved therein. Oil-soluble herbicides suitable for use in compositions of the present invention include but are not limited to acetochlor, acetonifens, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendazole, benzofenap, bifenox, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butoxydim, butylate, cafenstrole, carfentrazone-ethyl, carbetamide, chlomeoxyfen, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlornitrofen, chlorotoluron, chlorpropham, chloresulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, 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, flazifop-butyl, flazifop-P-butyl, flazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorochloridone, fluoroglyphosate-ethyl, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-

19

15

methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, fomesafen, graminicides, halosafen,
 halosulfuron, haloxyfop, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron,
 isoxaben, isoxaflutole, isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron,
 metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron, metobromuron,
 5 metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron,
 naproanilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin,
 oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxyfluorfen, pebulate, pendimethalin, pentanochlor,
 pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine,
 proflumizoxon, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine,
 10 propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl,
 pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate,
 pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfuron,
 sethoxydim, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron,
 sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, tepraloxym, terbacil, terbutolone, terbutylazine,
 15 terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil,
 tralkoxydim, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, trifluralin and
 vernolate.

Preferred oil-soluble herbicides for use in a composition of the invention include
 but are not limited to acetochlor, acetonitrile, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos,
 20 atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl,
 bensulide, benzofenoxim, benzofenoxim, butachlor,
 butafenacil, butamifos, butralin, butroxydim, butylate, cafenstrole, carfentrazone-ethyl,
 carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron,
 chlornitrofen, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl,
 25 chlorthiamid, cinidon-ethyl, 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,
 30 ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzamid,
 fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-methyl, flazasulfuron, flazifop-butyl, flazifop-P-
 butyl, flazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumeturon,

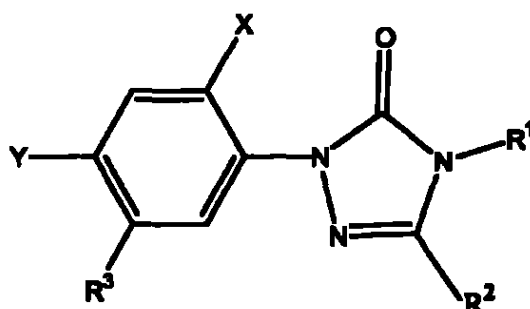
20

fluorchloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone,
 fluthiacet-methyl, graminicides, halosulfuron, haloxyfop, hexazinone, imazosulfuron,
 indanofin, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxapyrifop, lenacil, linuron,
 mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron,
 5 metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate,
 monolinuron, naproanilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orben carb,
 oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor,
 pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine,
 proflumizox, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine,
 10 propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl,
 pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate,
 pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfuron,
 sethoxydim, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron,
 sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, tepraloxym, terbacil, terbuneton, terbutylazine,
 15 terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil,
 tralkoxydim, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and
 vernolate.

Another class of preferred oil-soluble herbicides for use in a composition of the
 invention are protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicides. PPO herbicides are
 20 known to affect plants by inhibiting protoporphyrinogen oxidase in chloroplasts, thereby
 disrupting photosynthesis and other biological processes and causing early symptoms of
 tissue necrosis in plants. General classes of PPO herbicides include diphenylether
 herbicides (e.g., bifentox, chlormethoxyfen, fluoroglyphosate-ethyl, fomesafen, halosafen,
 lactofen and oxyfluorfen); phenylpyrazoles (e.g., flusulfate and pyraflufen-ethyl); N-
 25 phenylphthalimides (e.g., cinidon-ethyl, flumioxazin and flumiclorac-pentyl); thiadiazoles
 (e.g., fluthiacet-methyl and thidiazimin); oxadiazoles (e.g., oxadiazon and oxadiargyl);
 triazolinones (e.g., azafenidin, carfentrazone-ethyl and sulfentrazone); oxazolidinediones
 (e.g., pentoxazone); pyrimidindiones (e.g., benzofendazole and butafencil); pyrazogyl and
 proflumizox.

30 A particularly preferred class of PPO herbicides are the triazolinones. Triazolinone
 herbicides are known to provide good control of broadleaf weeds but are less efficacious
 in controlling grasses. Suitable triazolinone herbicides for use in compositions of the

invention are described generally in U.S. Patent Nos. 5,217,520 and 5,125,958 to Poss and U.S. Patent No. 4,818,275 to Theodoridis, all of which are hereby incorporated herein by reference. A triazolinone herbicide suitable for use in a composition of the invention can be a compound of the structure shown in the following formula:

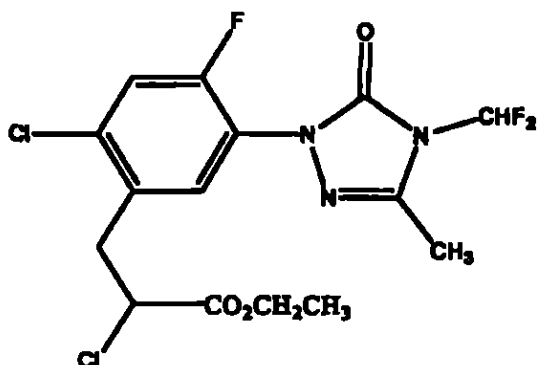


or a tautomer thereof, wherein R^1 is haloalkyl; R^2 is halogen or lower alkyl; R^3 is $-\text{CH}_2\text{CHClCO}_2R^4$ or $-\text{NHSO}_2R^5$; R^4 is alkyl, alkoxyalkyl, cycloalkyl, benzyl, chlorobenzyl, alkylbenzyl, or haloalkylbenzyl; R^5 is alkyl, haloalkyl, dialkylamino, carboxymethyl, hydroxy, or aryl; X is hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, or nitro; and Y is hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, haloloweralkylsulfinyl, or haloloweralkoxy.

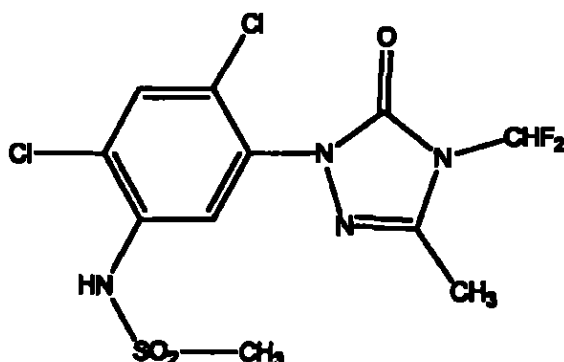
In a preferred composition, R^1 is difluoromethyl and R^2 is lower alkyl, more preferably C_1 to about C_3 alkyl, and still more preferably methyl. R^4 is preferably alkyl or alkoxy, more preferably alkyl, still more preferably C_1 to about C_3 alkyl, and most preferably ethyl. R^5 is preferably alkyl, more preferably C_1 to about C_3 alkyl, and most preferably methyl. X is preferably a halogen and more preferably X is fluoro or chloro. Y is preferably a halogen, more preferably chloro. When R^3 is $-\text{CH}_2\text{CHClCO}_2R^4$, the triazolinone herbicide is a triazolinone acid ester herbicide. A particularly preferred triazolinone herbicide is carfentrazone-ethyl having a structure as follows:

2222

18



When R^3 is $-NHSO_2R^4$, the triazolinone herbicide is a triazolinone sulfonamide herbicide. Another particularly preferred triazolinone herbicide is sulfentrazone having the following structure:



In a composition of the invention, the herbicidal active ingredients are generally present in an amount which is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant. Typically, the oil-soluble herbicide is present in a concentration such that the weight ratio of water-soluble herbicide to oil-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1. For example, when the oil-soluble herbicide is a PPO herbicide such as a triazolinone, the weight ratio of triazolinone to water-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 19:1. In any case, the concentration of the oil-soluble herbicide in the composition as a whole is about 0.1% to about 25% by weight. In preferred compositions, the concentration of the oil-soluble herbicide is about 0.1% to about 5% by weight, for example about 0.2% to about 2%, by weight.

23
✓

A key to the present invention is to select as the solvent for the oil-soluble herbicide, *i.e.*, as the basis for the oil phase, an organic liquid having the following properties. First, the solvent must be substantially immiscible with water. Second, the affinity of the solvent for the oil-soluble herbicide in question must be such that substantially all of the oil-soluble herbicide is partitioned in the oil phase and substantially none is partitioned in the aqueous phase. One skilled in the art will readily be able to determine whether a particular organic solvent meets this second criterion for the oil-soluble herbicide in question by following any standard test procedure for determining partition of a compound (in this case, the oil-soluble herbicide) between water and the organic solvent.

For example, one such test procedure comprises the following steps.

1. A solution of the oil-soluble herbicide is prepared in the organic solvent at as high a concentration as possible up to 15% by weight.
2. An aliquot of 10 g of this solution is added to 90 g water in a glass bottle, which is shaken on a mechanical shaker for 4 hours at ambient temperature.
3. The contents of the glass bottle are permitted to phase separate for 4 days.
4. Subsamples of the resulting oil and water phases are taken and analyzed by HPLC to determine concentrations C_o and C_w in the oil and water phases respectively. The subsample of the water phase is preferably centrifuged before analysis to remove traces of organic solvent.
5. A partition coefficient, analogous to octanol-water partition coefficient P , is calculated as C_o/C_w . The partition coefficient is conveniently expressed as a logarithm.

In many cases the concentration of the oil-soluble herbicide in the water phase will be below the detection limit of the HPLC method. In other cases, traces of the organic solvent are found in the water phase, even after centrifugation, so that the apparent concentration of oil-soluble herbicide observed in the water phase is misleadingly high. In such cases, a published value for solubility in water of the oil-soluble herbicide in question can be used in place of C_w for calculation of the partition coefficient.

The organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide exhibits a partition coefficient such that $\log(C_o/C_w)$ is about 4 or greater, preferably about 5 or greater. Preferably the oil-soluble herbicide is soluble in the organic solvent by at least

24
25

about 5% by weight, more preferably by at least about 10% by weight and most preferably by at least about 15% by weight. Generally, organic solvents having a higher solubility of the oil-soluble herbicide therein are more suitable, provided the organic solvent is substantially immiscible with water.

5 Organic solvents useful in compositions of the present invention preferably have a flash point above about 35°C, more preferably above about 90°C, and are preferably not antagonistic to the herbicidal effectiveness of any of the herbicidal active ingredients of the composition. Examples of suitable solvents for use in the present invention include naphthalenic aromatic solvents such as Aromatic 100, Aromatic 150 or Aromatic 200,
10 commercially available from Exxon Mobil Chemical of Houston, TX or Sure Sol 225, commercially available from Koch Specialty Chemical Co. of Houston, TX; and alkyl acetates with high solvency, such as Exxate™ 1000, also available from Exxon Mobil Chemical. In particular, when the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate, an aromatic solvent is especially preferred. Useful aromatic solvents include benzene,
15 toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, mesitylene, naphthalene, bis-(α -methylbenzyl)xylene, phenylxylene and combinations thereof. Other useful solvents include substituted aromatic solvents such as chlorobenzene or ortho-dichlorobenzene.

 The amount of the selected organic solvent to be used is important. Clearly the amount must be sufficient to completely dissolve the oil-soluble herbicide. Even for an
20 organic solvent in which the oil-soluble herbicide is highly soluble, the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide should not be less than about 3:1. If too small an amount of organic solvent is used, protection of the oil-soluble herbicide from water can be compromised, leading to increased rates of chemical degradation. The weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide can be much higher than 3:1, but economics and
25 environmental considerations typically militate against excessively high amounts of organic solvent. Thus, an upper limit of the weight ratio for practical purposes is about 75:1. In preferred compositions of the invention, the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide is about 3:1 to about 60:1, more preferably about 5:1 to about 50:1.

 A composition of the invention further comprises one or more surfactants. As
30 indicated above, these surfactants can function as emulsifying agents, dispersing agents and/or adjuvants for enhancing herbicidal efficacy. However, the presence of surfactants can be detrimental to the stability of a microemulsion as surfactants can facilitate contact

25
20

of the oil-soluble herbicide with water, thereby promoting chemical degradation of the oil-soluble herbicide. The compositions of the invention contain one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the composition, and provide acceptable dispersion of the composition upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants. Therefore, as an important feature of the present invention, it has been discovered that, when one or more emulsifying agents and one or more dispersing agents are selected in accordance with the invention, chemical degradation can be kept to an acceptable minimum by including less than about 10% by weight of the emulsifying agent(s) and less than about 5% of the dispersing agent(s) in the composition. Preferably the amount of all surfactants in the composition is less than about 12% by weight, and more preferably from about 4% to less than about 12%. Ideally, the amount of surfactants included is not substantially more than the minimum needed for acceptable physical stability and acceptable dispersibility in water. Minimum levels of emulsifying and dispersing agents can readily be determined by one skilled in the art as indicated above.

A composition of the invention includes at least one surfactant which is an emulsifying agent. The emulsifying agent preferably has a tertiary amine functionality. Preferred tertiary amine surfactants have a hydrophobic moiety comprising a linear or branched saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbyl group having about 8 to about 22 carbon atoms, this moiety being referred to herein as an "alkyl" group consistent with conventional use of the term "alkyl" in surfactant-related literature. Such tertiary amine surfactants typically also enhance the herbicidal effectiveness of the composition by various means, including assisting adherence to, and thereby retention on, plant foliage of the spray composition obtained by diluting the composition in water, and facilitating penetration of the active ingredients through cuticles on the surface of plant foliage. This is especially true where the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate.

Quaternary ammonium surfactants can also be effective emulsifiers and provide good herbicidal efficacy enhancement; however, quaternary ammonium surfactants are not preferred in compositions of the invention because, at least when present in large amounts, they promote increased rates of chemical degradation of the oil-soluble herbicide. Without being bound to a particular theory, it is believed that the increased chemical degradation associated with the presence of quaternary ammonium surfactants results from their

2/26

effectiveness in facilitating transfer of the oil-soluble herbicide from the oil phase to the aqueous phase. Highly water-soluble quaternary ammonium surfactants such as benzalkonium chloride (a mixture of alkyl dimethyl benzyl ammonium chlorides) are less troublesome in this regard than quaternary ammonium surfactants that are other than water-soluble, such as polyoxyethylene (2) N-methyl alkylammonium chlorides (N,N-bis(hydroxyethyl) -methyl alkylammonium chlorides). Compositions of the invention preferably contain no substantial amount of quaternary ammonium surfactants that are water-insoluble.

Tertiary amine surfactants for use as the emulsifying agent(s) are preferably selected from polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines. In particularly preferred compositions of the invention, the alkyl chains of these surfactants have about 12 to about 18 carbon atoms. Often the alkyl chains are derived from natural oils or fats such as coconut oil, soybean oil or beef tallow, and the resulting surfactants therefore typically contain a variety of alkyl chain lengths and degrees of unsaturation. Preferred tertiary alkylamines for use in the present invention include polyoxyethylene (2-10) cocoamine and polyoxyethylene (2-10) tallowamine, which are commercially available from many surfactant suppliers. For example, Bihomeen™ C15 (polyoxyethylene (5) cocoamine) and Bihomeen™ T15 (polyoxyethylene (5) tallowamine) are two of such tertiary alkylamines commercially available from Akso Nobel Surface Chemistry LLC of Chicago, IL. Suitable polyoxyethylene alkyletheramines for use in compositions of the invention are disclosed in U.S. Patent No. 5,750,468 to Wright *et al.* In preferred compositions of the invention, it will often be found desirable to include at least two tertiary amine surfactants, one being more hydrophilic than the other, for example polyoxyethylene (5) tallowamine and polyoxyethylene (2) cocoamine respectively.

The minimum amount of emulsifying agent(s) required to provide acceptable physical stability depends, among other things, on the amount of organic solvent present, which depends in turn on the amount of oil-soluble herbicide present. Typically, the amount of emulsifying agent(s) in compositions of the invention ranges from about 3% to about 10% by weight, more preferably about 3% to about 8% by weight, and even more preferably about 3% to about 6% by weight.

For some oil-soluble herbicides, it has been found that quaternary alkylammonium chloride surfactants are more effective emulsifying agents than the corresponding tertiary alkylamines. For example, polyoxyethylene (2-5) N-methyl alkylammonium chlorides are very effective emulsifiers. However, as indicated above, these quaternary ammonium surfactants are unacceptable at relatively high concentration because they promote chemical degradation of the oil-soluble herbicide. Yet, when tertiary amines alone are used, acceptable physical stability is not always achievable.

A solution to this problem lies in the surprising discovery that inclusion of a stabilizing agent, such as a water-soluble chloride surfactant, substantially dispersed in and associated with the aqueous phase can provide enhanced physical stability when tertiary amine surfactants are used as emulsifiers. In particular, water-soluble quaternary ammonium chloride surfactants such as benzalkonium chloride are preferred. Without being held to a particular theory, it has been found that such water-soluble quaternary ammonium chloride surfactants have a lesser tendency to promote chemical degradation of the oil-soluble herbicide than other, less water-soluble quaternary ammonium chlorides such as polyoxyethylene (2-5) N-methyl alkylammonium chlorides and thus, are acceptable ingredients in compositions of the invention. However, it is nonetheless preferred that the amount of the stabilizing agent does not exceed about 6% by weight of the composition. A minimum effective stabilizing amount of a stabilizing agent can be determined by routine evaluation of physical stability in any particular situation. Preferred amounts of such a stabilizing agent, for example benzalkonium chloride, are about 1% to about 6%, more preferably about 1% to about 4%, by weight of the composition.

Even more surprisingly, it has been found that physical stability can be enhanced by including a non-surfactant stabilizing agent that is substantially dispersed in and associated with the aqueous phase of compositions of the invention. For example, low molecular weight (C_{1-6}) organic ammonium halides, preferably (C_{1-4}) organic ammonium chlorides such as isopropylammonium chloride, can be used, as can ammonium chloride. Alkali metal halides, preferably alkali metal chlorides such as sodium chloride or potassium chloride are also effective, as is hydrochloric acid. Where the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate, preferred water-soluble chlorides are ammonium chloride, sodium chloride and hydrochloric acid. Hydrochloric acid can be especially useful where a downward adjustment of the pH of the aqueous phase is desired. An effective stabilizing

28
2/6/2

amount of a water-soluble chloride in any particular situation can be determined by routine evaluation of physical stability as indicated previously. Where used, preferred amounts of low molecular weight organic ammonium chlorides, ammonium chloride, alkali metal chlorides and/or hydrochloric acid are those providing about 0.5% to about 2.5% chloride ion by weight of the composition.

Compositions of the invention may further contain one or more dispersing agents. Generally, any nonionic surfactant known to be effective as a dispersing agent for liquid concentrate herbicidal formulations can be used as a dispersing agent in a composition of the invention. However, the dispersing agent is preferably one or more surfactants selected from polyoxyethylene (2-20) alkylethers and alkylphenylethers, the term "alkyl" having the same meaning as in the context of the tertiary amine surfactants described above. Preferably, the amount of dispersing agents in a composition of the invention range from about 0.5% to about 5% by weight, and more preferably from about 0.5% to about 3% by weight, of the composition.

As used herein, it is to be noted that an amount of the selected emulsifying agent(s) "sufficient to provide acceptable physical stability of the composition" can be readily determined by one of skill in the art by routine evaluation of a range of compositions having differing amounts of the emulsifying agent(s). Typically, physical stability of the composition is acceptable if no significant phase separation is evident following storage for at least 7 days at any temperature in the range from about 0°C to about 40°C. Where the composition is one that additionally requires the presence of a water-soluble chloride for acceptable physical stability, routine evaluation of differing amounts of the emulsifying agent(s) is conducted in the presence of such water-soluble chloride.

Further, a "stabilizing" amount of one or more selected water-soluble chlorides as used above is an amount that provides acceptable physical stability of the compositions as defined above, when present along with an emulsifying agent(s) in an amount insufficient on its own to provide such stability. One of skill in the art can readily determine such a stabilizing amount by routine evaluation of a range of compositions having differing amounts of the selected chloride(s).

It is to be further noted that, as used above, an amount of the selected dispersing agent(s) "sufficient to provide acceptable dispersion of the composition upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants" can readily be determined

by one of skill in the art by routine evaluation of a range of compositions having differing amounts of the selected dispersing agent(s). A suitable volume of water is that which upon dilution of the composition provides an application treatment composition having a concentration of active ingredients adequate to kill or control susceptible plants if applied to foliage of such plants. Dispersion of the composition in such a volume of water is acceptable if no visible aggregation or flocculation of water-insoluble ingredients is observed. Therefore, an amount of the selected dispersing agent(s) "not sufficient to destabilize the composition" is an amount lower than that which results in the composition losing the acceptable physical stability it has in the absence of the dispersing agent(s). Such an amount can readily be determined by one of skill in the art by routine evaluation of a range of compositions having differing amounts of the selected dispersing agent(s).

Compositions of the invention can optionally contain additional desired agriculturally acceptable ingredients, including surfactants of classes other than those defined above. Standard reference sources from which one of skill in the art can select suitable surfactants, without limitation to the above mentioned classes, include *Handbook of Industrial Surfactants*, Second Edition (1997) published by Gower, *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, North American and International Editions (1997) published by MC Publishing Company, and *International Cosmetic Ingredient Dictionary*, Sixth Edition (1995) Volumes 1 and 2, published by the Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association.

Other optional components of compositions of the invention include agents to modify color, viscosity, gelling properties, freezing point, hygroscopicity, caking behavior, dissolution rate, dispersibility, or other formulation characteristics.

In a particularly preferred embodiment of the invention, the pH of the aqueous phase of the composition is in a range that is minimally conducive to chemical degradation of the oil-soluble herbicide. The water-soluble herbicide can, in some cases, naturally provide a pH in the desired range; in other cases an acid, e.g., hydrochloric acid, or base, e.g., potassium hydroxide or isopropylamine, can be added to adjust the pH. The effect of pH on degradation of the particular oil-soluble herbicide of choice can be determined by empirical testing, but is often known and available in standard reference sources such as *The Pesticide Manual*, 11th Edition (1997), published by the British Crop Protection Council.

30
24

When an organic solvent is selected for the oil-soluble herbicide in accordance with the present invention, partition of the oil-soluble herbicide is so overwhelmingly in the oil phase that mean residence time in the aqueous phase of individual molecules of the oil-soluble herbicide is extremely short, and the opportunity for chemical degradation of the oil-soluble herbicide is accordingly very small. However, the adjustment of pH as just described is desirable to further reduce the potential for chemical degradation and permit the longest possible shelf-life for the composition.

A process of preparing a composition of the invention comprises mixing the various ingredients in a suitable vessel. It is important to note that mixing is not critical to the invention and any order of addition of ingredients is suitable. However, experience to date suggests that certain orders of addition in preparing compositions of the invention require less reaction time. Therefore, a presently preferred order of addition of the ingredients involves adding all required surfactants to a concentrated aqueous solution of the water-soluble herbicide along with an acid or base for pH adjustment, if desired, to form a first mixture. The oil-soluble herbicide is added to the organic solvent with agitation to form a second mixture. The second mixture is then added to the first mixture with agitation to form the finished composition.

An alternative order of addition involves mixing a concentrated aqueous solution of the water-soluble herbicide together with other, optional, water-soluble ingredients including an acid or base for pH adjustment, with agitation to form a first mixture. The oil-soluble herbicide is then added to the organic solvent with agitation to form a second mixture. The second mixture is added to the first mixture with agitation, then the surfactants are added. Agitation is continued until a physically stable composition is formed.

In a particularly preferred composition of the invention, the oil-soluble herbicide is carfentrazone-ethyl, a PPO herbicide of the triazolinone class, and the water-soluble herbicide is a salt of N-(phosphonomethyl)glycine ("glyphosate").

Carfentrazone-ethyl, as described in U.S. Patent No. 5,217,520 incorporated herein by reference, and otherwise known as ethyl α ,2-dichloro-5-(4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-4-fluorobenzenepropionate, CAS Registry Number 128639-02-1, is a high-melting solid carboxylic acid useful for post-emergent control primarily of broadleaf weeds known for its rapid uptake and early symptomology.

31

N-(phosphonomethyl)glycine, on the other hand, is a widely-used broad-spectrum herbicide that does not necessarily provide early symptomology. Therefore, coformulations of carfentrazone-ethyl and N-(phosphonomethyl)glycine can benefit from the broad spectrum of control of the N-(phosphonomethyl)glycine while the early symptoms caused by the carfentrazone-ethyl can serve as a marker indicating whether a given plant has been treated with the combination. Contemplated compositions of the invention comprising a salt of glyphosate and an oil-soluble triazolinone such as carfentrazone-ethyl typically contain about 50 to about 500 grams per liter of glyphosate, expressed as acid equivalent (g a.e./l). Higher glyphosate concentrations within this range, for example, about 300 to about 500 g a.e./l are preferred, even more preferably about 360 to about 500 g a.e./l.

Glyphosate (N-phosphonomethylglycine) in its strict sense is an acid compound, but the word "glyphosate" is used herein 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 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 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. In most of the salts disclosed, the counterion to glyphosate anion is a relatively low molecular weight, non-amphiphilic cation. Typical of such salts are alkali metal, for example sodium and potassium, salts; ammonium salt; and 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.

Commercial formulations of glyphosate salts include, for example, Roundup® brand, Accord® brand, Roundup® Ultra brand and Roundup® Xtra brand herbicides of Monsanto Company, which contain the isopropylammonium salt, Roundup® Dry brand and Rival® brand herbicides of Monsanto Company, which contain the ammonium salt,

32

Roundup® Geoforce brand herbicide of Monsanto Company, which contains the sodium salt, and Touchdown® brand herbicide of Zeneca, which contains the trimethylsulfonium salt.

5 The selection of application rates relative to providing a desired level of herbicidal activity for a composition of the invention containing a specific water-soluble herbicide and a specific oil-soluble herbicide is within the skill of the ordinary agricultural technician. One skilled in the art will recognize that individual plant conditions, weather and growing conditions, as well as the specific exogenous chemical substance selected, can affect the results achieved in using a composition of the present invention. Where the
10 water-soluble herbicide is a glyphosate salt, much information is available in published literature 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 glyphosate application rates that are herbicidally effective on particular species at particular growth stages in particular environmental
15 conditions. Generally, preferred application rates for glyphosate are from about 100 to about 2500 g a.e./ha, more preferably from about 250 to about 1500 g a.e./ha.

The method of the present invention where the water-soluble herbicide is glyphosate, more particularly a water-soluble glyphosate salt, is applicable to any and all plant species on which glyphosate is biologically effective as a herbicide. This
20 encompasses a very wide variety of plant species worldwide. Likewise, compositions of the invention containing a glyphosate salt can be applied to any and all plant species on which glyphosate is biologically effective. Therefore, for example, compositions of the invention containing glyphosate as an herbicidal active ingredient can be applied to a plant in a herbicidally effective amount, and can effectively control one or more plant species of
25 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*, *Mahua*, *Oryza*, *Ottlochloa*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phragmites*, *Polygonum*, *Portulaca*,
30 *Pteridium*, *Pueraria*, *Rubus*, *Salsola*, *Setaria*, *Sida*, *Sinapis*, *Sorghum*, *Triticum*, *Typha*, *Ulex*, *Xanthium* and *Zea*.

Particularly important annual broadleaf species for which glyphosate compositions

33
h

are used are exemplified without limitation by the following: velvetleaf (*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 (*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 (*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.), 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.).

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.).

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 (*Ulex europaeus*).

Thus, for example, glyphosate/triazolinone compositions of the present invention, and a process for treating plants with such compositions, can be useful on any of the above species. In a particular contemplated process, a plant treatment composition is formed by diluting a composition of the invention in a suitable volume of water for application to a

134
✓

30

field. Preferably, a plant treatment composition comprising glyphosate and a triazolinone herbicide such as carfentrazone-ethyl is formed by diluting a composition of the present invention in water and the plant treatment composition is applied to weeds or undesired plants for burndown. As glyphosate is generally very effective in controlling most grass weeds, the role of the triazolinone in a glyphosate/triazolinone composition is especially to control broadleaf weeds and to act as a marker in providing rapid burndown and early visual symptoms of treatment.

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. Compositions 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, 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 apply the desired amount of the composition to different parts of a field.

A plant treatment composition is preferably dilute enough to be readily sprayed using standard agricultural spray equipment. Suitable application rates for the present invention vary depending upon such factors as 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 application.

— — — —

EXAMPLES

The following examples are provided for illustrative purposes only and are not intended to limit the scope of the present invention. In these examples, percentage amounts refer to percent by weight unless otherwise noted.

Examples 1 through 12 utilized Formulation L, available from Monsanto Company as MON 0139, which consists of 62% by weight of glyphosate isopropylammonium salt

35
2/3

(IPA) in aqueous solution with no surfactant as a starting ingredient. Formulation L contains 570 g a.e./l of glyphosate.

Example 1

5 A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.37% ¹
	ammonium chloride	1.11%
	2N hydrochloric acid	11.31%
	Solvent (Aromatic 150)	11.93%
10	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	3.07%
	Emulsifier (Ethomeen C/15)	2.95%
	Dispersant (Surfonic L12-6)	2.09%

¹ Equivalent to 41.77% glyphosate IPA active ingredient.

15

Ammonium chloride (0.45 g) was dissolved in 2N hydrochloric acid (4.60 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.41 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0739 g) was dissolved in Aromatic 150 (4.85 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants
20 Ethomeen T/15 (1.25 g), Ethomeen C/15 (1.20 g) and Surfonic L12-6 (0.85 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

20

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited
25 good dispersion in water.

25

36
2/2

Example 2

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.48% ¹
	ammonium chloride	0.27%
5	water	3.62%
	2N hydrochloric acid	11.32%
	Solvent (Aromatic 150)	2.07%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	3.27%
10	Emulsifier (Ethomeen C/15)	1.26%
	Dispersant (Surfonic L12-6)	2.07%

¹ Equivalent to 41.84% glyphosate IPA active ingredient.

15 Ammonium chloride (0.11 g) was dissolved in water (1.47 g) and 2N hydrochloric acid (4.60 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.41 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0739 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.27 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.33 g), Ethomeen C/15 (0.51 g) and Surfonic L12-6 (0.84 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric
20 stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

37
X
3Example 3

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	68.29% ¹
	water	3.31%
5	2N hydrochloric acid	11.53%
	Solvent (Aromatic 150)	10.65%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	4.36%
	Emulsifier (Ethomeen C/15)	0.00%
10	Dispersant (Surfonic L12-6)	1.67%

¹ Equivalent to 42.34% glyphosate IPA active ingredient.

MON 0139 (27.42g) was mixed with water (1.33 g) and 2N hydrochloric acid (4.63 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0740 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.28 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.75 g) and Surfonic L12-6 (0.67 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

Example 4

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.79% ¹
25	water	4.10%
	2N hydrochloric acid	11.37%
	Solvent (Aromatic 150)	10.57%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	4.33%
30	Emulsifier (Ethomeen C/15)	0.00%
	Dispersant (Surfonic L12-6)	1.66%

¹ Equivalent to 42.03% glyphosate IPA active ingredient.

38
3/2

34

MON 0139 (27.42 g) was mixed with water (1.66 g) and 2N hydrochloric acid (4.60 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0740 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.28 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.75 g), and Surfonic L12-6 (0.67 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

Example 5

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.84% ¹
water	2.47%
2N hydrochloric acid	11.41%
Solvent (Aromatic 150)	12.02%
carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
Emulsifier (Ethomeen T/15)	4.33%
Emulsifier (Ethomeen C/15)	0.00%
Dispersant (Surfonic L12-6)	1.76%

¹ Equivalent to 42.06% glyphosate IPA active ingredient.

MON 0139 (27.42 g) was mixed with water (1.00 g) and 2N hydrochloric acid (4.61 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0740 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.86 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.75 g) and Surfonic L12-6 (0.71 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

39

Example 6

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.71% ¹
	water	2.30%
5	2N hydrochloric acid	11.43%
	Solvent (Aromatic 150)	10.56%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	6.27%
	Sodium chloride	0.96%
10	Dispersant (Surfonic L12-6)	0.59%

¹ Equivalent to 41.98% glyphosate IPA active ingredient.

Sodium chloride (0.39 g) was dissolved in water (0.93 g) and 2N hydrochloric acid (4.63 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.43 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0740 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.28 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (2.54 g) and Surfonic L12-6 (0.24 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

40

Example 7

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.89% ¹
	water	1.91%
5	2N hydrochloric acid	11.41%
	Solvent (Aromatic 150)	12.03%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	5.00%
	Sodium Chloride	0.40%
10	Dispersant (Surfonic L12-6)	1.19%

¹ Equivalent to 42.09% glyphosate IPA active ingredient.

Sodium chloride (0.16 g) was dissolved in water (0.77 g) and 2N hydrochloric acid (4.61 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.43 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0740 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.86 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (2.02 g) and Surfonic L12-6 (0.48 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

41
22**Example 8**

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.82% ¹
	water	3.76%
5	2N hydrochloric acid	10.39%
	Solvent (Aromatic 150)	12.01%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	4.01%
	Sodium Chloride	0.45%
10	Dispersant (Surfonic L12-6)	1.39%

¹ Equivalent to 42.05% glyphosate IPA active ingredient.

Sodium chloride (0.18 g) was dissolved in water (1.52 g) and 2N hydrochloric acid (4.20 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.42 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0740 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.86 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.62 g) and Surfonic L12-6 (0.56 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

Example 9

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.72% ¹
	water	5.39%
5	2N hydrochloric acid	10.38%
	Solvent (Aromatic 150)	10.56%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	4.00%
	Sodium Chloride	0.44%
10	Dispersant (Surfonic L12-6)	1.32%

¹ Equivalent to 41.99% glyphosate IPA active ingredient.

Sodium chloride (0.18 g) was dissolved in water (2.18 g) and 2N hydrochloric acid (4.20 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.41 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.0739 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.27 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.62 g) and Surfonic L12-6 (0.54 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

43
X

Example 10

A microemulsion composition was prepared having the following ingredients:

	glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.37% ¹
	ammonium chloride	1.11%
5	2N hydrochloric acid	11.31%
	Solvent (Aromatic 150)	11.93%
	carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	3.07%
	Emulsifier (Ethomeen C/15)	2.95%
10	Dispersant (Surfonic L12-6)	2.09%

¹ Equivalent to 41.77% glyphosate IPA active ingredient.

Ammonium chloride (0.11 g) was dissolved in water (1.47 g) and 2N hydrochloric acid (4.60 g) and the resulting solution was mixed with MON 0139 (27.41 g) to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.07 g) was dissolved in Aromatic 150 solvent (4.27 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (1.33 g), Ethomeen C/15 (0.51 g) and Surfonic L12-6 (0.84 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 50°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

Example 11

The following example demonstrates the effect of varying the amount of solvent used in the formulation on the stability of carfentrazone-ethyl in compositions of the present invention. All compositions were prepared as in the Examples above using the glyphosate IPA salt solution MON 0139 and carfentrazone-ethyl. The amount and type of solvent was varied as in the following Table 1. For all of the compositions prepared, five aliquots were taken and stored in capped glass bottles. Aliquots were stored at 0°C, Room Temperature (approximately 22°C), 40°C, 50°C and 60°C to accelerate any chemical degradation of the carfentrazone-ethyl that might occur. After storing the aliquots for four weeks (three weeks for the 60°C samples), carfentrazone-ethyl was assayed by HPLC.

44

Assays were compared with those from the freshly prepared samples of each composition to determine the degree of chemical degradation. Results are shown in Table 1 as percentages of carfentrazone-ethyl remaining. As indicated in the Table, SS 225 represents Sure Sol 225 as the solvent, Ar 150 represents Aromatic 150 as the solvent and Ar 200 represents Aromatic 200 as the selected solvent. Results represented as "-" indicate that no data was available for a particular sample.

Table 1

Solvent Type	SS 225	SS 225	SS 225	SS 225	Ar 150	Ar 200	Ar 150
% Solvent	1.5	3.2	6.6	8.3	8.3	8.3	10.3
0°C	94	93	94	98	99	100	100
Room Temp.	90	90	92	97	99	99	100
40°C	50	63	80	87	98	96	92
50°C	-	-	-	-	-	92	92
60°C	-	-	-	-	-	90	90

Example 12

This example demonstrates the effect of compositions of the invention for controlling broadleaf weeds and grasses. Test were conducted by preparing a microemulsion composition (Formulation MON 78402) as in Example 1 having the following ingredients:

glyphosate IPA salt solution (MON 0139)	67.80%
ammonium chloride/sodium chloride	1.53%
2N hydrochloric acid	10.39%
Solvent (Aromatic 150/200)	10.57%
carfentrazone-ethyl (91.2% active)	0.18%
Emulsifiers (Ethomeen T/15 and C/15)	6.06%
Dispersant (Surfonic L12-6)	1.58%

The microemulsion composition was applied to a field (1.0 lb a.i./a) having 4-8 inch weeds actively growing. As a comparison, a separate field test was conducted wherein 0.25% of non-ionic surfactant was added to the microemulsion composition MON 78402 and applied to a field (1.0 lb a.i./a). The formulations were applied to the field

45
46

using a CO₂ backpack with 3 replications per treatment at a spray volume of 10 gallons per acre. Burndown was evaluated at 2 to 4 days after treatment with a final control evaluation at 21 to 28 days after treatment.

The test was evaluated for control of broadleaf weeds and grasses in comparison to standard burndown data for formulations of Roundup® Ultra brand herbicide comprising glyphosate IPA salt as the only herbicidal active ingredient. Broadleaf weed species evaluated included p. lettuce, mustard, w. mustard, f. pennycress, dandelion, c. chickweed, sowthistle, c. primrose, w. buckwheat, henbit, cidweed, c. geranium, horsecweed, bittercress, shepardspurse, velvetleaf, r. thistle, p. sida, h. acabania, p. smartweed, kochia, morninglory, lambsquarter, g. ragweed, c. waterhemp, pigweed, and sicklepod. Grass species evaluated included annual bluegrass, italian ryegrass, barnyardgrass, downy brome grass and foxtail. Effects on glyphosate-tolerant crops such as Roundup®-ready corn, soybeans and cotton were also evaluated. Results are presented in Tables 2 and 3 below as percentage enhancement over standard applications of Roundup® Ultra brand herbicide. Table 2 includes results for the early evaluation at 2 to 4 days after treatment and Table 3 presents results for the final evaluation at 21 to 28 days after treatment. Results represented as "--" indicate that no data was available for a particular sample.

Table 2

	MON 78402	MON 78402 + NIS
Winter Weeds		
P. Lettuce	15	—
Mustard	—	35
W. Mustard	5	--
F. Pennycress	10	—
Dandelion	20	—
C. Chickweed	-2	--
Sowthistle	21	20
C. Primrose	8	5
W. Buckwheat	0	-8
Henbit	4	9

46

47

42

5

Cudweed	4	—
C. Geranium	6	9
Hornweed	—	—
Bittercress	10	12
Shepardspurse	24	20
Filaree	26	—

Spring/Summer Weeds

10

Velvetleaf	41	33
R. Thistle	0	30
P. Sida	13	15
H. Sesbania	-5	-7
P. Smartweed	12	25
Kochia	0	15
Morninglory	37	30
Lambsquarter	27	25
G. Ragweed	—	52
C. Waterhemp	—	24
Pigweed	9	—
Sicklepod	1	3

15

Annual Grasses

20

Annual Bluegrass	5	—
Italian Ryegrass	0	—
Barnyardgrass	-1	-1
Downy Bromegrass	-2	0
Foxtail	3	7

25

Roundup® -ready Crops

RR-Corn	5	9
RR-Soybeans	31	25
RR-Cotton	50	40

47
P

43

Table 3

		MON 78402	MON 78402 + NIS
	Winter Weeds		
	P. Lettuce	7	—
5	Mustard	—	35
	W. Mustard	1	—
	F. Pennycress	4	—
	Dandelion	-15	—
	C. Chickweed	0	—
10	Sowthistle	-1	1
	C. Primrose	-1	12
	W. Buckwheat	3	4
	Henbit	-3	2
	Cudweed	0	—
15	C. Geranium	12	—
	Horseweed	—	—
	Bittercress	0	0
	Shepardspurse	7	13
	Filaree	-15	—
20	Spring/Summer Weeds		
	Velvetleaf	8	3
	R. Thistle	—	-12
	P. Sida	-5	0
	H. Sesbania	3	3
25	P. Smartweed	-4	-3
	Kochia	0	-7
	Morninglory	15	17
	Lambsquarter	-3	-4
	G. Ragweed	—	-7

48
✓

44

5

10

C. Waterhemp	-	-
Pigweed	0	0
Sicklepod	-3	-2
Annual Grasses		
Annual Bluegrass	5	-
Italian Ryegrass	0	-
Barnyardgrass	-1	-1
Downy Bromegrass	-2	0
Foxtail	3	7
Roundup® -ready Crops		
RR-Corn	5	9
RR-Soybeans	31	25
RR-Cotton	50	40

15

Example 13

A microemulsion composition (MON 78481) was prepared having the following composition:

20

25

glyphosate potassium salt solution (MON 78623)	76.27% ¹
sodium chloride	0.36%
phosphoric acid	2.87%
Solvent (Aromatic 150)	10.38%
carfentrazone-ethyl (92.2% active)	0.21%
Emulsifier (Ethomeen T/15)	1.98%
Emulsifier (Ethomeen C/12)	2.03%
Dispersant (Surfonic L12-6)	1.57%
Water	4.31%
Dye (Yellow)	0.01%

¹ 47.90% glyphosate acid equivalent

30

Sodium chloride (45.5 g) was dissolved in water (542.5 g) and phosphoric acid (360.5 g) and the resulting solution was mixed with MON 78623 (9591.0 g) to form a first

5 mixture. Carfentrazone-ethyl (26.6 g) was dissolved in Aromatic 150 (1305.6 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (248.5 g), Ethomeen C/12 (255.5 g) and Surfonic L12-6 (197.5 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

Example 14

10 A microemulsion composition (MON 78482) was prepared having the following composition:

	glyphosate potassium salt solution (47.8% a.e.)	76.56% ¹
	sodium chloride	0.42%
	phosphoric acid	2.88%
15	Solvent (Aromatic 150)	10.51%
	carfentrazone-ethyl (92.2% active)	0.11%
	Emulsifier (Ethomeen T/15)	1.98%
	Emulsifier (Ethomeen C/12)	2.01%
	Dispersant (Surfonic L12-6)	1.34%
20	Water	4.19%

¹ 47.80% glyphosate acid equivalent

25 Sodium chloride (0.15 g) was dissolved in water (1.50 g) and phosphoric acid (1.03 g). The resulting solution was mixed with a potassium glyphosate salt solution (27.40 g) comprising 47.80% glyphosate active ingredient to form a first mixture. Carfentrazone-ethyl (0.04 g) was dissolved in Aromatic 150 (3.76 g) to form a second mixture, which was then added to the first mixture with agitation. Finally, surfactants Ethomeen T/15 (0.71 g), Ethomeen C/12 (0.72 g) and Surfonic L12-6 (0.48 g) were added and the whole composition was stirred, using an overhead electric stirrer, under moderate agitation for 30 minutes.

30

50

46

The composition was a clear amber microemulsion that was physically stable at -10°C, room temperature (approximately 22°C) and 60°C. The microemulsion exhibited good dispersion in water.

5

— — — —

10

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 would be within the scope of the present invention.

A 51

What is Claimed:

1. A liquid concentrate herbicidal emulsion composition comprising:

(i) a water-soluble herbicide in water, the water-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

5 (ii) an oil-soluble herbicide present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

10 (iii) a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide; and

(iv) one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants;

15 wherein the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendazole, benzofofenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, 20 chlorpropham, chloresulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, daimuron, deamedipham, desmetryn, dichlobenil, 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, fluzolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, 25 flumioxazin, fluometuron, fluoroachloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, 30 metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron,

35

40

metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, proflumizole, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and vernolate.

2. A composition as set forth in claim 1 wherein the emulsion comprises a suspoculsion, a microemulsion, or a macroemulsion.

3. A composition as set forth in claim 1 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 5% to about 50% by weight of the composition.

4. A composition as set forth in claim 1 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 20% to about 50% by weight of the composition.

5. A composition as set forth in claim 1 wherein the weight ratio of water-soluble herbicide to oil-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1.

5

6. A composition as set forth in claim 1 wherein the water-soluble herbicide is selected from the group consisting of acifluorfen, acrolein, amitrole, asulam, benazolin, bialaphos, bromacil, bromoxynil, chloramben, chloroacetic acid, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flumiclorac, fluroxypyr, flupropionate, fomesafen, fosamine, glufosinate,

53
KX

glyphosate, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, picloram, quinclorac, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, triclopyr and water-soluble salts thereof.

7. A composition as set forth in claim 1 wherein the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate.

8. A composition as set forth in claim 7 wherein said composition contains from about 50 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

9. A composition as set forth in claim 7 wherein said composition contains from about 300 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

10. A composition as set forth in claim 7 wherein said composition contains from about 360 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

11. A composition as set forth in claim 7 wherein the salt of glyphosate is an alkali metal, ammonium, C₁₋₄ alkylammonium, C₁₋₄ alkanolammonium, or C₁₋₄ alkylsulfonium salt thereof.

12. A composition as set forth in claim 11 wherein the salt of glyphosate is the isopropylammonium or potassium salt thereof.

13. A composition as set forth in claim 1 wherein the oil-soluble herbicide comprises a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide selected from the group consisting of azafenidin, benzfendizone, butafenacil, cinidon-ethyl, fluzolate, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluzol, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

SA
X

50 .

14. A composition as set forth in claim 1 further comprising a substantially water-immiscible organic solvent, wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater.

15. A composition as set forth in claim 14 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 75:1.

16. A composition as set forth in claim 14 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 60:1.

17. A composition as set forth in claim 14 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 5:1 to about 50:1.

18. A composition as set forth in claim 14 wherein the organic solvent is an aromatic solvent.

19. A composition as set forth in claim 14 wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of at least about 5 or greater.

20. A composition as set forth in claim 1 wherein the water-soluble chloride stabilizing agent is present in a concentration sufficient to provide a concentration of chloride ion of from about 0.5% to about 2.5% by weight.

21. A composition as set forth in claim 20 wherein the water-soluble chloride stabilizing agent comprises ammonium chloride, sodium chloride, hydrochloric acid or a combination thereof.

22. A composition as set forth in claim 1 wherein the total concentration of all surfactants present in the composition is less than about 12% by weight.

55
X
/

23. A composition as set forth in claim 1 further comprising one or more surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines.

24. A composition as set forth in claim 23 wherein said alkylamines and alkyletheramines have alkyl chains having from about 12 to about 18 carbon atoms.

25. A composition as set forth in claim 23 wherein said alkylamine and/or alkyletheramine surfactant(s) comprise about 3% to about 10% by weight of the composition.

26. A composition as set forth in claim 1 further comprising one or more nonionic surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) alkylethers and polyoxyethylene (2-20) alkylphenylethers.

27. A composition as set forth in claim 26 wherein the nonionic surfactant(s) is present in a concentration of about 0.5% to about 3% by weight of the composition.

28. A liquid concentrate herbicidal emulsion composition comprising:

(i) a water-soluble herbicide in water, the water-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(ii) an oil-soluble herbicide present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(iii) a substantially water-immiscible organic solvent;

(iv) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality; and

(v) a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide;

wherein the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of

256

15 acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron,
benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendazole, benzofenap,
bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate,
cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron,
chlorpropham, chlosulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin,
20 cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate,
cyclosulfamuron, daimuron, deamedipham, desmetryn, dichlobenil, diflufenican,
dimefuron, dimopiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dinitramine,
dinoterb, diphenamid, dithiopyr, diuron, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-
methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-
25 methyl, flazasulfuron, flusazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl,
flumioxazin, fluometuron, fluorochloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-
methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron,
indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet,
metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylglyphosate, metobenzuron,
30 metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate,
monolinuron, naproanilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb,
oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentachlor,
pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine,
profluzol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor,
35 propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate,
pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl,
quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione,
sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutylazine,
terbutylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb,
40 tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and
vernolate.

29. A composition as set forth in claim 28 wherein the emulsion comprises a suspension, a microemulsion, or a macroemulsion.

30. A composition as set forth in claim 28 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 5% to about 50% by weight of the composition.

31. A composition as set forth in claim 28 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 20% to about 50% by weight of the composition.

32. A composition as set forth in claim 28 wherein the weight ratio of water-soluble herbicide to oil-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1.

5 33. A composition as set forth in claim 28 wherein the water-soluble herbicide is selected from the group consisting of acifluorfen, acrolein, amitrole, asulam, benazolin, bialaphos, bromacil, bromoxynil, chloramben, chloroacetic acid, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flumiclorac, fluoroglycofen, flupropanate, fomesafen, fosamine, glufosinate, glyphosate, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, picloram, quinclorac, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, triclopyr and water-soluble salts thereof.

34. A composition as set forth in claim 28 wherein the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate.

35. A composition as set forth in claim 34 wherein said composition contains from about 50 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

36. A composition as set forth in claim 34 wherein said composition contains from about 300 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

37. A composition as set forth in claim 34 wherein said composition contains from about 360 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

58
✓
✓
✓

54

38. A composition as set forth in claim 34 wherein the salt of glyphosate is an alkali metal, ammonium, C₁₋₆ alkylammonium, C₁₋₆ alkanolammonium, or C₁₋₆ alkylsulfonium salt thereof.

39. A composition as set forth in claim 38 wherein the salt of glyphosate is the isopropylammonium or potassium salt thereof.

40. A composition as set forth in claim 28 wherein the oil-soluble herbicide comprises a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide selected from the group consisting of azafenidin, benzfendazole, butafenacil, cinidon-ethyl, fluzolate, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluzol, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

5

41. A composition as set forth in claim 28 wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater.

42. A composition as set forth in claim 41 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 75:1.

43. A composition as set forth in claim 41 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 60:1.

44. A composition as set forth in claim 41 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 5:1 to about 50:1.

45. A composition as set forth in claim 41 wherein the organic solvent is an aromatic solvent.

46. A composition as set forth in claim 41 wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of at least about 5 or greater.

59

55

47. A composition as set forth in claim 28 wherein the water-soluble chloride stabilizing agent is present in a concentration sufficient to provide a concentration of chloride ion of from about 0.5% to about 2.5% by weight.

48. A composition as set forth in claim 47 wherein the water-soluble chloride stabilizing agent comprises ammonium chloride, sodium chloride, hydrochloric acid or a combination thereof.

49. A composition as set forth in claim 28 wherein the total concentration of all surfactants present in the composition is less than about 12% by weight.

50. A composition as set forth in claim 28 wherein said emulsifying agent(s) is selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines.

51. A composition as set forth in claim 50 wherein said alkylamines and alkyletheramines have alkyl chains having from about 12 to about 18 carbon atoms.

52. A composition as set forth in claim 50 wherein said alkylamine and/or alkyletheramine surfactant(s) comprise about 3% to about 10% by weight of the composition.

53. A composition as set forth in claim 28 further comprising one or more nonionic surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) alkylethers and polyoxyethylene (2-20) alkylphenylethers.

54. A composition as set forth in claim 53 wherein the nonionic surfactant(s) is present in a concentration of about 0.5% to about 3% by weight of the composition.

55. A liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil phase, the composition comprising:
(i) a water-soluble herbicide in said aqueous phase, the water-soluble herbicide

6760

being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(ii) an oil-soluble herbicide in said oil phase, the oil-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant; and

(iii) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality, the emulsifying agent being present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the microemulsion;

wherein the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendazole, benzosafop, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropham, chloresulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, 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, fluazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorchloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylsulfuron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, proflumizole, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione,

6261

57

sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutometon, terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, triclozine, trifluralin, triflusulfuron and vernolate.

56. A composition as set forth in claim 55 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 5% to about 50% by weight of the composition.

57. A composition as set forth in claim 55 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 20% to about 50% by weight of the composition.

58. A composition as set forth in claim 55 wherein the weight ratio of water-soluble herbicide to oil-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1.

5 59. A composition as set forth in claim 55 wherein the water-soluble herbicide is selected from the group consisting of acifluorfen, acrolein, amitrole, asulam, benazolin, bialaphos, bromacil, bromoxynil, chloramben, chloroacetic acid, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglycofen, flupropanate, fomesafen, fosamine, glufosinate, glyphosate, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, picloram, quinclorac, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, triclopyr and water-soluble salts thereof.

60. A composition as set forth in claim 55 wherein the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate.

61. A composition as set forth in claim 60 wherein said composition contains from about 50 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

58

62. A composition as set forth in claim 60 wherein said composition contains from about 300 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

63. A composition as set forth in claim 60 wherein said composition contains from about 360 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

64. A composition as set forth in claim 60 wherein the salt of glyphosate is an alkali metal, ammonium, C₁₋₄ alkylammonium, C₁₋₄ alkanolammonium, or C₁₋₄ alkylsulfonium salt thereof.

65. A composition as set forth in claim 64 wherein the salt of glyphosate is the isopropylammonium or potassium salt thereof.

66. A composition as set forth in claim 55 wherein the oil-soluble herbicide comprises a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide selected from the group consisting of azafenidin, benzfendizone, butafenacil, cimidon-ethyl, flusulate, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluzol, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

5

67. A composition as set forth in claim 55 further comprising a substantially water-immiscible organic solvent in said oil phase, wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater.

68. A composition as set forth in claim 67 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 75:1.

69. A composition as set forth in claim 67 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 60:1.

70. A composition as set forth in claim 67 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 5:1 to about 50:1.

63

71. A composition as set forth in claim 67 wherein the organic solvent is an aromatic solvent.

72. A composition as set forth in claim 67 wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of at least about 5 or greater.

73. A composition as set forth in claim 55 further comprising a stabilizing agent present in a concentration sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide.

74. A composition as set forth in claim 55 wherein the stabilizing agent comprises one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants.

75. A composition as set forth in claim 74 wherein the stabilizing agent is present in a concentration sufficient to provide a concentration of chloride ion of from about 0.5% to about 2.5% by weight.

76. A composition as set forth in claim 74 wherein the stabilizing agent comprises ammonium chloride, sodium chloride, hydrochloric acid or a combination thereof.

77. A composition as set forth in claim 55 wherein the total concentration of all surfactants present in the composition is less than about 12% by weight.

78. A composition as set forth in claim 55 wherein the emulsifying agent(s) comprises one or more surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines.

79. A composition as set forth in claim 78 wherein said alkylamines and alkyletheramines have alkyl chains having from about 12 to about 18 carbon atoms.

64
X

60

80. A composition as set forth in claim 78 wherein said alkylamine and/or alkyletheramine surfactant(s) comprise about 3% to about 10% by weight of the composition.

81. A composition as set forth in claim 55 further comprising one or more dispersing agents present in a concentration sufficient to provide acceptable dispersion of the microemulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants, but not sufficient to substantially destabilize the microemulsion prior to such dilution.

82. A composition as set forth in claim 81 wherein said dispersing agent(s) comprise one or more nonionic surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) alkylethers and polyoxyethylene (2-20) alkylphenylethers.

83. A composition as set forth in claim 82 wherein the nonionic surfactant(s) is present in a concentration of about 0.5% to about 3% by weight of the composition.

84. A composition as set forth in claim 55 wherein the aqueous phase has a pH in a range that is minimally conducive to chemical degradation of the water-soluble herbicide.

85. A liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil phase, the composition comprising:

(i) a water-soluble herbicide in said aqueous phase, the water-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(ii) an oil-soluble herbicide in said oil phase, the oil-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(iii) a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants; and

(iv) one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants;

15 wherein the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of
acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron,
benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendizone, benzoferap,
bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate,
cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron,
20 chlorpropham, chloresulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin,
cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate,
cyclosulfamuron, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, diflufenican,
dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dinitramine,
dinoterb, diphenamid, dithiopyr, diuron, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-
25 methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzamid, fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-
methyl, flazasulfuron, fluzolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl,
flumioxazin, fluometuron, fluorchloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluoxypyr-1-
methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron,
indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet,
30 metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylcymron, metobenzuron,
metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate,
monolinuron, naproanilide, nappropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb,
oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentanochlor,
pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine,
35 profluzol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor,
propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate,
pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl,
quinclorac, quinnerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione,
sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbumeton,
40 terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb,
tiocarbazil, triallate, triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and
vernolate.

66
2/66

62

86. A composition as set forth in claim 85 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 5% to about 50% by weight of the composition.

87. A composition as set forth in claim 85 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 20% to about 50% by weight of the composition.

88. A composition as set forth in claim 85 wherein the weight ratio of water-soluble herbicide to oil-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1.

89. A composition as set forth in claim 85 wherein the water-soluble herbicide is selected from the group consisting of acifluorfen, acrolein, amitrole, asulam, benazolin, bialaphos, bromacil, bromoxynil, chloramben, chloroacetic acid, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglycofen, flupropanate, fomesafen, fosamine, glufosinate, glyphosate, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, picloram, quinclorac, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, triclopyr and water-soluble salts thereof.

90. A composition as set forth in claim 85 wherein the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate.

91. A composition as set forth in claim 90 wherein said composition contains from about 50 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

92. A composition as set forth in claim 90 wherein said composition contains from about 300 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

93. A composition as set forth in claim 90 wherein said composition contains from about 360 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

67
6

63

94. A composition as set forth in claim 90 wherein the salt of glyphosate is an alkali metal, ammonium, C₁₋₆ alkylammonium, C₁₋₆ alkanolammonium, or C₁₋₆ alkylsulfonium salt thereof.

95. A composition as set forth in claim 94 wherein the salt of glyphosate is the isopropylammonium or potassium salt thereof.

96. A composition as set forth in claim 85 wherein the oil-soluble herbicide comprises a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide selected from the group consisting of azafenidin, benzfendazole, butafenacil, cinidon-ethyl, flusazolate, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, proflusazol, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

5

97. A composition as set forth in claim 85 further comprising a substantially water-immiscible organic solvent in said oil phase, wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater.

98. A composition as set forth in claim 97 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 75:1.

99. A composition as set forth in claim 97 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 60:1.

100. A composition as set forth in claim 97 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 5:1 to about 50:1.

101. A composition as set forth in claim 97 wherein the organic solvent is an aromatic solvent.

68
7/9

64

102. A composition as set forth in claim 97 wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of at least about 5 or greater.

103. A composition as set forth in claim 85 wherein said water-soluble chloride stabilizing agent is present in a concentration sufficient to provide a concentration of chloride ion of from about 0.5% to about 2.5% by weight.

104. A composition as set forth in claim 85 wherein said water-soluble chloride stabilizing agent comprises ammonium chloride, sodium chloride, hydrochloric acid or a combination thereof.

105. A composition as set forth in claim 85 wherein the total concentration of all surfactants present in the composition is less than about 12% by weight.

106. A composition as set forth in claim 85 further comprising one or more surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines.

107. A composition as set forth in claim 106 wherein said alkylamines and alkyletheramines have alkyl chains having from about 12 to about 18 carbon atoms.

108. A composition as set forth in claim 106 wherein said alkylamine and/or alkyletheramine surfactant(s) comprise about 3% to about 10% by weight of the composition.

109. A composition as set forth in claim 85 further comprising one or more nonionic surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) alkylethers and polyoxyethylene (2-20) alkylphenylethers.

110. A composition as set forth in claim 109 wherein the nonionic surfactant(s) is present in a concentration of about 0.5% to about 3% by weight of the composition.

269

111. A composition as set forth in claim 85 wherein the aqueous phase has a pH in a range that is minimally conducive to chemical degradation of the water-soluble herbicide.

112. A liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having a continuous aqueous phase and a discontinuous oil phase, the composition comprising:

(i) a water-soluble herbicide in said aqueous phase, the water-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(ii) an oil-soluble herbicide in said oil phase, the oil-soluble herbicide being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

(iii) a substantially water-immiscible organic solvent in said oil phase, wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater;

(iv) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality, the emulsifying agent being present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the microemulsion;

(v) a stabilizing agent present in a concentration sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide; and

(vi) one or more dispersing agents present in a concentration sufficient to provide acceptable dispersion of the microemulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants, but not sufficient to destabilize the microemulsion prior to such dilution;

wherein the oil-soluble herbicide is selected from the group consisting of acetochlor, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzfendizone, benzo fenap, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butafenacil, butamifos, butralin, butylate, cafenstrole, carbetamide, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinidon-ethyl, cinmethylin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, diflufenican,

dimefuron, dinepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dinitramine,
 30 dinoterb, diphenamid, dithiopyr, diuron, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-
 methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzamid, fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-
 methyl, flazasulfuron, fluazolate, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl,
 flumioxazin, fluometuron, fluorochloridone, flupoxam, flurenol, fluridone, fluroxypyr-1-
 methylheptyl, flurtamone, fluthiacet-methyl, halosulfuron, hexazinone, imazosulfuron,
 35 indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lonacil, linuron, mefenacet,
 metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methylcymron, metobenzuron,
 metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate,
 monolinuron, naproamilide, napropamide, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb,
 oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulate, pendimethalin, pentachlor,
 40 pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine,
 profluzol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazine, propham, propisochlor,
 propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, pyrazolynate,
 pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl,
 quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione,
 45 sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutometon,
 terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron, thiobencarb,
 tiocarbazil, triallate, trisulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and
 vernolate.

113. A composition as set forth in claim 112 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 5% to about 50% by weight of the composition.

114. A composition as set forth in claim 112 wherein the combined concentration of the water-soluble herbicide and the oil-soluble herbicide ranges from about 20% to about 50% by weight of the composition.

115. A composition as set forth in claim 112 wherein the weight ratio of water-soluble herbicide to oil-soluble herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1.

71
FZ

5

116. A composition as set forth in claim 112 wherein the water-soluble herbicide is selected from the group consisting of acifluorfen, acrolein, amitrole, asulam, benazolin, bialaphos, bromacil, bromoxynil, chloramben, chloroacetic acid, clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flumprop, flumiclorac, fluoroglycofen, flupropanate, fomesafen, fosamine, glufosinate, glyphosate, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, picloram, quinclorac, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, triclopyr and water-soluble salts thereof.

117. A composition as set forth in claim 112 wherein the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate.

118. A composition as set forth in claim 117 wherein said composition contains from about 50 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

119. A composition as set forth in claim 117 wherein said composition contains from about 300 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

120. A composition as set forth in claim 117 wherein said composition contains from about 360 to about 500 grams a.e. glyphosate per liter.

121. A composition as set forth in claim 117 wherein the salt of glyphosate is an alkali metal, ammonium, C₁₋₄ alkylammonium, C₁₋₄ alkanolammonium, or C₁₋₄ alkylsulfonium salt thereof.

122. A composition as set forth in claim 121 wherein the salt of glyphosate is the isopropylammonium or potassium salt thereof.

123. A composition as set forth in claim 112 wherein the oil-soluble herbicide comprises a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide selected from the group consisting of azafenidin, benzfendizone, butafenacil, cinidon-ethyl, fluzolac,

flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, proflumazone, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

124. A composition as set forth in claim 112 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 75:1.

125. A composition as set forth in claim 112 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 3:1 to about 60:1.

126. A composition as set forth in claim 112 wherein the weight ratio of organic solvent to oil-soluble herbicide ranges from about 5:1 to about 50:1.

127. A composition as set forth in claim 112 wherein the organic solvent is an aromatic solvent.

128. A composition as set forth in claim 112 wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of at least about 5 or greater.

129. A composition as set forth in claim 112 wherein the stabilizing agent comprises one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants.

130. A composition as set forth in claim 129 wherein the stabilizing agent is present in a concentration sufficient to provide a concentration of chloride ion of from about 0.5% to about 2.5% by weight.

131. A composition as set forth in claim 129 wherein the stabilizing agent comprises ammonium chloride, sodium chloride, hydrochloric acid or a combination thereof.

73

132. A composition as set forth in claim 112 wherein the total concentration of all surfactants present in the composition is less than about 12% by weight.

133. A composition as set forth in claim 112 wherein the emulsifying agent(s) comprises one or more surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines.

134. A composition as set forth in claim 133 wherein said alkylamines and alkyletheramines have alkyl chains having from about 12 to about 18 carbon atoms.

135. A composition as set forth in claim 133 wherein said alkylamine and/or alkyletheramine surfactant(s) comprise about 3% to about 10% by weight of the composition.

136. A composition as set forth in claim 112 wherein said dispersing agent(s) comprise one or more nonionic surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) alkylethers and polyoxyethylene (2-20) alkylphenylethers.

137. A composition as set forth in claim 136 wherein the nonionic surfactant(s) is present in a concentration of about 0.5% to about 3% by weight of the composition.

138. A composition as set forth in claim 112 wherein the aqueous phase has a pH in a range that is minimally conducive to chemical degradation of the water-soluble herbicide.

139. A liquid concentrate herbicidal microemulsion composition comprising:

- (i) a continuous aqueous phase comprising N-(phosphonomethyl)glycine or a salt thereof, the N-(phosphonomethyl)glycine being present in a concentration that is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;
- (ii) a discontinuous oil phase comprising an oil-soluble protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide, the PPO herbicide being present in a concentration that

74

is biologically effective when the composition is diluted in a suitable volume of water and applied to the foliage of a susceptible plant;

10 (iii) a substantially water-immiscible organic solvent in said oil phase, wherein the organic solvent is selected such that the oil-soluble herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of about 4 or greater;

(iv) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality, the emulsifying agent being present in a concentration sufficient to provide acceptable
15 physical stability of the microemulsion;

(v) a stabilizing agent present in a concentration sufficient to inhibit substantial degradation of the PPO herbicide; and

(vi) one or more dispersing agents present in a concentration sufficient to provide acceptable dispersion of the microemulsion upon dilution thereof in a suitable volume of
20 water for application to plants, but not sufficient to destabilize the microemulsion prior to such dilution;

wherein the PPO herbicide is selected from the group consisting of azafenidin, benzfendizone, butafenacil, cinidon-ethyl, fluzolate, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluthiacet-methyl, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, proflumazone, pyraflufen-ethyl,
25 pyrazogyl, sulfentrazone and thidiazimin.

140. A composition as set forth in claim 139 wherein the combined concentration of N-(phosphonomethyl)glycine and the PPO herbicide ranges from about 5% to about 50% by weight of the composition.

141. A composition as set forth in claim 139 wherein the combined concentration of N-(phosphonomethyl)glycine and the PPO herbicide ranges from about 20% to about 50% by weight of the composition.

142. A composition as set forth in claim 139 wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)glycine to PPO herbicide ranges from about 190:1 to about 1:1.

75
X

143. A composition as set forth in claim 139 wherein said N-(phosphonomethyl)glycine is an alkali metal, ammonium, C₁₋₄ alkylammonium, C₁₋₄ alkanolammonium, or C₁₋₄ alkylsulfonium salt thereof.

144. A composition as set forth in claim 143 wherein the salt of N-(phosphonomethyl)glycine is the isopropylammonium or potassium salt thereof.

145. A composition as set forth in claim 139 wherein said composition contains from about 50 to about 500 grams a.e. N-(phosphonomethyl)glycine per liter.

146. A composition as set forth in claim 139 wherein said composition contains from about 300 to about 500 grams a.e. N-(phosphonomethyl)glycine per liter.

147. A composition as set forth in claim 139 wherein said composition contains from about 360 to about 500 grams a.e. N-(phosphonomethyl)glycine per liter.

148. A composition as set forth in claim 139 wherein the weight ratio of organic solvent to PPO herbicide ranges from about 3:1 to about 75:1.

149. A composition as set forth in claim 139 wherein the weight ratio of organic solvent to PPO herbicide ranges from about 3:1 to about 60:1.

150. A composition as set forth in claim 139 wherein the weight ratio of organic solvent to PPO herbicide ranges from about 5:1 to about 50:1.

151. A composition as set forth in claim 139 wherein the organic solvent is an aromatic solvent.

152. A composition as set forth in claim 139 wherein the organic solvent is selected such that the PPO herbicide has an organic solvent/water partition coefficient, expressed as a logarithm, of at least about 5 or greater.

76
X
X

153. A composition as set forth in claim 139 wherein the stabilizing agent comprises one or more water-soluble chlorides selected from hydrochloric acid, alkali metal chlorides, ammonium chloride, low molecular weight organic ammonium chlorides and quaternary ammonium chloride surfactants.

154. A composition as set forth in claim 153 wherein the stabilizing agent is present in a concentration sufficient to provide a concentration of chloride ion of from about 0.5% to about 2.5% by weight.

155. A composition as set forth in claim 154 wherein the stabilizing agent comprises ammonium chloride, sodium chloride, hydrochloric acid or a combination thereof.

156. A composition as set forth in claim 139 wherein the total concentration of all surfactants present in the composition is less than about 12% by weight.

157. A composition as set forth in claim 139 wherein the emulsifying agent(s) comprises one or more surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) tertiary alkylamines and polyoxyethylene (2-20) tertiary alkyletheramines.

158. A composition as set forth in claim 157 wherein said alkylamines and alkyletheramines have alkyl chains having from about 12 to about 18 carbon atoms.

159. A composition as set forth in claim 157 wherein said alkylamine and/or alkyletheramine surfactant(s) comprise about 3% to about 10% by weight of the composition.

160. A composition as set forth in claim 139 wherein said dispersing agent(s) comprise one or more nonionic surfactants selected from the group consisting of polyoxyethylene (2-20) alkylethers and polyoxyethylene (2-20) alkylphenylethers.

77
X

73

161. A composition as set forth in claim 160 wherein the nonionic surfactant(s) is present in a concentration of about 0.5% to about 3% by weight of the composition.

162. A composition as set forth in claim 139 wherein the aqueous phase has a pH in a range that is minimally conducive to chemical degradation of N-(phosphonomethyl)glycine.

163. A process for controlling the growth of or killing unwanted plants, the process comprising:

diluting a liquid concentrate herbicidal composition of Claim 1 in a suitable volume of water to form a plant treatment composition; and,
applying said plant treatment composition to the foliage of said unwanted plants.

5

164. A process as set forth in Claim 163 wherein the water-soluble herbicide present in the composition is a salt of N-(phosphonomethyl)glycine.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 38-21(51881)A		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA416)	
International application No. PCT/US02/05734	International filing date (day/month/year) 14/02/2002	Priority date (day/month/year) 14/02/2001	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A01N25/04			
Applicant MONSANTO TECHNOLOGY LLC et al.			
1. This International preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.			
3. This report contains indications relating to the following items: - I ☒ Basis of the report - II ☐ Priority - III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability - IV ☐ Lack of unity of invention - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement - VI ☐ Certain documents cited - VII ☐ Certain defects in the international application - VIII ☐ Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 12/08/2002		Date of completion of this report 05.08.2002	
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office D-82538 Munich Tel: +49 89 2369 - 0 Fax: 523666 extn: 4 Fax: +49 89 2369 - 4465		Authorized officer Molina de Alba, J Telephone No. +49 89 2369 7123 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/US02/05734

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17):*

Description, pages:

1-46 as originally filed

Claims, No.:

1-184 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

2/100

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/US02/05734

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

II. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application.

☒ claims Nos. 28-84, 112-162.

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (specify):

☐ the description, claims or drawings (indicate particular elements below) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (specify):

☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.

☒ no international search report has been established for the said claims Nos. 28-84, 112-162.

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.

☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N) Yes: Claims 1-27, 85-111, 163, 164
 No: Claims

Inventive step (IS) Yes: Claims 1-27, 85-111, 163, 164
 No: Claims

Industrial applicability (IA) Yes: Claims 1-27, 85-111, 163, 164

81

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/US02/05734

No: Claims

2. Citations and explanations
see separate sheet

82
Z**INTERNATIONAL PRELIMINARY**

International application No. PCT/US02/05734

EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**1) Reference is made to the following documents:****D1: EP-A-0 617 894 (MONSANTO EUROPE SA) 5 October 1994 (1994-10-05)****D2: WO 90 07277 A (MONSANTO CO) 12 July 1990 (1990-07-12)**

2) The present application relates to stable oil-in-water emulsions or microemulsions comprising a water-soluble herbicide and an oil-soluble herbicide. These compositions further comprise a source of chloride anions as a stabilizer and one or more surfactants, or an emulsifying agent having a tertiary amine. In an embodiment, a microemulsion comprises glyphosate as the water-soluble herbicide and a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide as the oil-soluble herbicide. The microemulsion further comprises a water-immiscible organic solvent, at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality, a stabilizing agent to inhibit degradation of the PPO herbicide, and one or more dispersing agents.

3) Re Item III

As previously raised in the International Search Report, the present application lacks unity. The reason for that is the lack of a general inventive concept linking the independent claims 1, 28, 55, and 112. The common features linking said claims are (i) a water-soluble herbicide in water and (ii) an oil-soluble herbicide (as defined in the mentioned claims). As herbicidal concentrate emulsions comprising said features appear to be known in the art (see i.e. D2, abstract), the present application is to be split into 4 different inventions. The basis of the present report is the subject-matter corresponding to the first of said inventions, which is defined by the claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164, according to the only part of the application for which an ISR has been issued.

4) Re Item V**4.1 Novelty (Art. 33(2) PCT)**

None of the documents in the available prior art discloses liquid concentrate herbicidal emulsions comprising (i) a water-soluble herbicide in water, (ii) an oil-soluble herbicide from the list given in independent claim 1, (iii) a stabilizing amount of a water-soluble chloride as defined in Claim 1, and (iv) one or more surfactants. The subject-matter of

83

INTERNATIONAL PRELIMINARY

International application No. PCT/US02/05734

EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET

claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164 is therefore considered to be novel.

4.2 Inventive Step (Art. 33(3) PCT)

Document D1 discloses (see abstract) liquid concentrate herbicidal compositions comprising:

- (i) at least 15% by weight of glyphosate or of a salt thereof;
- (ii) a water-insoluble diphenyl ether type of herbicide in a ratio by weight glyphosate:diphenyl ether of from 10:1 to 100:1;
- (iii) 5 to 25% by weight of a surface active component, comprising a mixture of an alkoxylated fatty amine with a surfactant chemically of another class;
- (iv) 0 to 10% by weight of solvent;
- (v) 1 to 25% by weight of a compatibility agent;
- (vi) water to 100%.

According to a preferred embodiment, the surfactant component is a mixture of an alkoxylated fatty amine and an optionally alkoxylated quaternary ammonium salt, such as dimethyl benzyl ammonium chloride (pg.5, lines 11-13), and the resulting compositions are clear or translucent microemulsions or micellar solutions (pg. 5, lines 14-15).

The subject-matter of Independent Claim 1 differs from D1, which is considered to be the closest prior art, in that the water-insoluble herbicide is other than a diphenyl ether, and in that it does not contain any alcohol based compatibility agent. The problem to be solved by the present invention may therefore be regarded as providing an alternative concentrate herbicidal emulsion. The interchange of a diphenyl ether herbicide by an equivalent oil-soluble herbicide in the composition of D1 is regarded as an obvious design which does not involve an inventive step. However, there is no hint in the available prior art which indicates or suggests that the suppression of the essential compatibility agent of D1 can be compensated by the stabilizing effect of a water-soluble chloride as defined in Claim 1.

Thus, the subject-matter of claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164 is considered to involve an inventive step as required by Article 33(3) PCT.

24

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/US02/05734

4.3 Industrial applicability (Art. 33(4) PCT)

is acknowledged for claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164.

5) Further comments:

5.1 The present set of claims does not fulfil the requirements of Rule 6.1(a) PCT in that the number of claims is not reasonable in consideration of the nature of the invention claimed.

5.2 It is clear from the description on page 20, lines 18-23 that the presence of a water-immiscible organic solvent is essential for the definition of the present invention, since this solvent must be able to completely dissolve the oil-soluble herbicide and to prevent the chemical degradation of the latter. Additionally, in view of the examples, which in all cases contain an aromatic solvent, it is not credible that the suppression of this feature from the claimed compositions would result in a successful emulsion as claimed. Since independent Claim 1 does not contain these features it does not meet the requirement following from Article 6 PCT taken in combination with Rule 8.3(b) PCT that any independent claim must contain all the technical features essential to the definition of the invention.

5.3 Claims 1 and 85 do not meet the requirements of Article 6 PCT in that the matter for which protection is sought is not clearly defined. The following functional features are vaguely and ambiguously defined and do not enable the skilled person to determine which technical features are necessary to perform the stated functions:

- "a stabilizing amount...sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide"; and
- "one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants.

To overcome this objection, incorporation of the subject-matter of dependent claims 20 and 22 into Claim 1 and incorporation of claims 103 and 105 into Claim 85 are suggested.

5.4 The relative terms "low molecular weight" used in claims 1 and 85, and "substantially" in claims 14 and 102 have no well-recognised meaning and leave the reader in doubt as

85
70**INTERNATIONAL PRELIMINARY**

International application No. PCT/US02/05734

EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET

to the meaning of the technical feature to which they refer, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear (Article 6 PCT).

5.5 Claim 111 is not supported by the description (Article 6 PCT). Additionally the fact that a pH adjustment might be necessary for the successful performance of the claimed emulsions raises a doubt about the sufficient disclosure of the invention, since neither this problem nor its solution have been discussed in the description (Rule 5.1(III) PCT).

5.6 The following claims are not supported by the description (Article 6 PCT):

-Claims 8 to 10 and 91 to 93 are not supported by the description since the passage in page 27, lines 6-11 refers to glyphosate composition comprising glyphosate and an oil-soluble triazolinone. However, the restriction that the oil-soluble herbicide is a triazolinone is not contemplated in the afore mentioned claims.

-Claims 18 and 101 are not supported by the description (Article 6 PCT) since in page 20, lines 13-14, it is indicated that an aromatic solvent is especially preferred where the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate, and not for any water-soluble herbicide as is the case in claims 18 and 101.

-A clear counterpart supporting claims 21, 104, 25 and 108 in the description is also missing.

5.7 Claim 85 has been filed as an independent claim, whereas in fact it is a dependent claim upon Claim 2 (Rule 6.4(a)PCT).

5.8 The systematic use of the term "about" in the claims and the description is not acceptable (Article 6 PCT).

5.9 The expression "2-20" used in Claims 23, 26, 106, and 109 into brackets renders said claims unclear. These claims should be reformulated, without brackets, in such a manner that their content leaves no place to ambiguity (Article 6 PCT).

5.10 The vague and imprecise statement in the description on page 11, lines 14-15, on page 30, lines 28-29, and on page 46, lines 7-10 as well as the expressions "without restriction" or "without limitation" on pages 28 and 29 imply that the subject-matter for which protection is sought may be different to that defined by the claims, thereby resulting in lack of clarity (Article 6 PCT) when used to interpret them (see also the PCT Guidelines,

7/86
A8

INTERNATIONAL PRELIMINARY International application No. **PCT/US02/05734**
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET

III-4.3a).

5.11 The units cPs, lb/a, and gallons/acre employed on page 12, lines 14-16 and in example 12 are not additionally expressed in terms of the units stipulated by Rule 10.1(a) and (b) PCT.

5.12 The sentence "incorporated herein by reference" on page 17, lines 2-3 and page 26, lines 28-29 is speculative and should not be accepted (Guidelines C-II, 4.17).

5.13 Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in the documents D1 and D2 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

5.14 The description should be adapted to any new reformulation of the claims drafted by the Applicant in response to this communication. In doing so, the requirements of Article 19.2 PCT should be borne in mind. The IPEA would also appreciate that the Applicant names the descriptive support for any amendment to come and adds the hand written amendments to the amendments he will make in response to this communication.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/078442 A3

- (51) International Patent Classification⁷: A01N 25/04, 25/22, 57/20 // (A01N 25/04, 57:20, 43:653) (A01N 57/20, 43:653)
- (21) International Application Number: PCT/US02/05734
- (22) International Filing Date: 14 February 2002 (14.02.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/331,348 14 February 2001 (14.02.2001) US
60/269,193 15 February 2001 (15.02.2001) US
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Applicant (*for all designated States except US*): MON-SANTO TECHNOLOGY LLC [US/US]; 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, MO 63167 (US).
- (72) Inventor; and
- (73) Inventor/Applicant (*for US only*): JIMOEI, Ganyu, A. [US/US]; 200 Hibler Oaks Drive, St. Louis, MO 63141 (US).
- (74) Agents: DAVIS, James, E. et al.; Senniger, Powers, Leavitt & Roedel, One Metropolitan Square, 16th Floor, St. Louis, MO 63102 (US).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report:
3 January 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: COPORMULATION OF AN OIL-SOLUBLE HERBICIDE AND A WATER-SOLUBLE HERBICIDE AS STABLE OIL-IN-WATER EMULSION OR MICROEMULSION

(57) Abstract: A stable, liquid concentrate herbicidal composition or microemulsion is provided, comprising a water-soluble herbicide in a continuous aqueous phase and oil-soluble herbicide in a discontinuous oil phase. The general composition of the provided emulsion is the following: (i) a water-soluble herbicide in water, (ii) an oil-soluble herbicide, and (iii) a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides and one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants; and/or (iv) at least one emulsifying agent being present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion; in the examples (i) is glyphosate and (ii) carfentrazone-ethyl.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 92/05734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/04 A01N25/22 A01N57/20 //(A01N25/04,57:20,
43:653), (A01N57/20,43:653)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

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

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

WPI Data, EPO-Internal, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 617 894 A (MONSANTO EUROPE SA) 5 October 1994 (1994-10-05) the whole document ---	1-27, 85-111, 163,164
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C01, AN 1995-167152 XP002206677 & JP 07 089817 A (NIPPON SODA CO), 4 April 1995 (1995-04-04) abstract ---	1-13,20, 26,27, 163,164
A	WO 98 07277 A (MONSANTO CO) 12 July 1998 (1998-07-12) page 1-5; examples II,,III -----	1-27, 85-111, 163,164



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2002

Date of mailing of the international search report

13 JUL 02

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 1201
NL - 2200 AH Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-6340, Tx: 31 601 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Molina de Alba, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 02/05734

92-89

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-27, 85-111, 163, 164

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

90

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-27,85-111,163,164

A liquid concentrate herbicidal emulsion composition comprising:

- (i) a water-soluble herbicide in water;
- (ii) an oil-soluble herbicide, as defined in Claim 1;
- (iii) a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides as defined in Claim 1; and
- (iv) one or more surfactants.

2. Claims: 28-54

A liquid concentrate herbicidal emulsion composition comprising:

- (i) a water-soluble herbicide in water;
- (ii) an oil-soluble herbicide, as defined in Claim 28;
- (iii) a water-immiscible organic solvent;
- (iv) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality; and
- (v) a stabilizing amount of one or more water-soluble chlorides as defined in Claim 28.

3. Claims: 55-84

A liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having an aqueous phase and a discontinuous oil phase, the composition comprising:

- (i) a water-soluble herbicide in water;
- (ii) an oil-soluble herbicide, as defined in Claim 55; and
- (iii) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality.

4. Claims: 112-162

A liquid concentrate herbicidal microemulsion composition having an aqueous phase and a discontinuous oil phase, the composition comprising:

- (i) a water-soluble herbicide in water;
- (ii) an oil-soluble herbicide, as defined in Claim 112;
- (iii) a water-immiscible organic solvent, as defined in Claim 112;
- (iv) at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality;
- (v) a stabilizing agent; and
- (vi) one or more dispersing agents.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/05734

2291

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0617894	A	05-10-1994	EP	0617894 A1		05-10-1994
			GR	3029695 T3		30-06-1999
			AT	174471 T		15-01-1999
			AU	680867 B2		14-08-1997
			AU	5912594 A		06-10-1994
			CA	2120418 A1		03-10-1994
			DE	69415193 D1		28-01-1999
			ES	2126734 T3		01-04-1999
			IL	109197 A		28-09-2000
			US	5565409 A		15-10-1996

JP 7089817	A	04-04-1995	NONE			

WO 9007277	A	12-07-1990	AU	4848990 A		01-08-1990
			CA	2006566 A1		27-06-1990
			EP	0379852 A1		01-08-1990
			IE	894152 A1		22-05-1991
			NZ	231963 A		28-05-1991
			WO	9007277 A1		12-07-1990
			ZA	8909860 A		28-12-1990

1 Metropolitan Sq., 16th Floor
St. Louis, Missouri 63102
Phone: 314-231-5400
Fax: 314-231-4342
E-mail: dlauderdale@senniger.com

9/27/92

EVO27254560US

93

A/X

PCT REQUEST

1/6

MTC 6703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:23:47 AM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.01.2002)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	MTC 6703.7
I	Title of invention	COFORMULATION OF AN OIL-SOLUBLE HERBICIDE AND A WATER-SOLUBLE HERBICIDE
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	MONSANTO TECHNOLOGY LLC
II-5	Address:	800 North Lindbergh Boulevard - St. Louis, MO 63167 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No.	314-694-1000
II-9	Facsimile No.	314-694-9009
II-10	e-mail	-
II-11	Applicant's registration No. with the Office	-

PCT REQUEST

2/6

MTC 6703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:23:47 AM

94
OK

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	JIMOH, Ganiyu, A.
III-1-5	Address:	200 Hibler Oaks Drive - St. Louis, MO 63141 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US
III-1-11	Applicant's registration No. with the Office	-
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	DAVIS, James, E.
IV-1-2	Address:	Senniger, Powers, Leavitt & Roedel One Metropolitan Square, 16th Floor St. Louis, MO 63102 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	314-231-5400
IV-1-4	Facsimile No.	314-231-4342
IV-1-5	e-mail	jdavis@senniger.com
IV-1-5	Agent's registration No.	47,516

PCT REQUEST

3/6

MTC 6703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:21:47 AM

IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	ALLEN, Derick, E. (43,468); BAIN, Robert, M. (36,736); BARTA, James, J., Jr. (47,409); BODENHAUSEN, John, M. (47,432); CRAWFORD, David, E., Jr. (38,118); FLEISCHUT, Paul, I.F. (35,513); HEJLEK, Edward, J. (31,525); AGOVINO, Frank, R. (27,416); CHICKOS, Sarah, J. (46,157); EVANS, Robert, M. (36,794); BLOSSER, G., Harley (33,650); GODAR, Michael, E. (28,416); GOFF, Christopher, M. (41,785); KINNEY, Anthony, R. (44,834); HEYWOOD, Richard, J. (18,224); ROEDEL, John, K., Jr. (25,914); JAMES, Kurt, F. (33,716); KEIL, Vincent, M. (36,838); DOTY, Kathryn, J. (40,593); KLEIN, Brian, P. (44,837); LAHEY, William, E. (26,757); LEAVITT, Donald, G. (17,626); MUNSELL, Michael, G. (43,820); PETRILLO, Kathleen, M. (35,076); POLCYN, Laura, R. (47,000); RITCHEY, Stephen, M. (46,321); BRIDGE, Richard, L. (40,529); SCHUTH, Richard, A. (47,929); THOMAS, Michael, J. (39,857); TUEGEL, Donald, W. (45,424); NYE, Debra, D. (48,260); COOK, Jennifer, E. (48,330); MCBRIDE, Timothy, B. (47,781)

96
 2/2

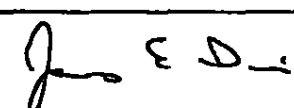
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZM ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW
V-3	National Patent (States which have become party to the PCT after the issuance of this version of EASY)	IR Iran
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	14 February 2001 (14.02.2001)
VI-1-2	Number	60/331,348
VI-1-3	Country	US

PCT REQUEST

5/8

MTC 8703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:23:47 AM

VI-2	Priority claim of earlier national application		
VI-2-1	Filing date	15 February 2001 (15.02.2001)	
VI-2-2	Number	60/269,193	
VI-2-3	Country	US	
VI-3	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1, VI-2	
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	6	-
IX-2	Description	46	-
IX-3	Claims	27	-
IX-4	Abstract	1	EZABST00.TXT
IX-5	Drawings	0	-
IX-7	TOTAL	80	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-17	PCT-EASY diskette	-	Diskette
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-30	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name (LAST, First)	DAVIS, James, E.	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
------	---	--

98
97

PCT REQUEST

6/6

MTC 8703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:23:47 AM

10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

PCT (ANNEX - FEE CALCULATION SHEET)

1/2

MTC 6703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:23:47 AM

(This sheet is not part of and does not count as a sheet of the international application)

10899

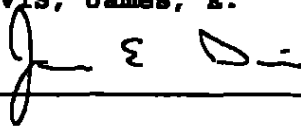
0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	Date stamp of the receiving Office	
0-4	Form - PCT/RO101 (Annex) PCT Fee Calculation Sheet Prepared using	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.01.2002)
0-6	Applicant's or agent's file reference	MTC 6703.7
1	Applicant	MONSANTO TECHNOLOGY LLC, et al.
12	Calculation of prescribed fees	fee amount/multiplier Total amounts (USD)
12-1	Transmittal fee T	⇒ 240
12-2-1	Search fee S	⇒ 866
12-2-2	International search to be carried out by	EP
12-3	International fee	
	Basic fee	
	(first 30 sheets) b1	407
12-4	Remaining sheets	50
12-5	Additional amount (X) 9	
12-6	Total additional amount b2	450
12-7	b1 + b2 = B	857
12-8	Designation fees	
	Number of designations contained in international application	94
12-9	Number of designation fees payable (maximum 5)	5
12-10	Amount of designation fee (X) 88	
12-11	Total designation fees D	440
12-12	PCT-EASY fee reduction R	-125
12-13	Total international fee (B+D-R) I	⇒ 1,172
12-14	Fee for priority document	
	Number of priority documents requested	2
12-15	Fee per document (X) 15	
12-16	Total priority document fee P	⇒ 30
12-17	TOTAL FEES PAYABLE (T+S++P)	⇒ 2,308
12-19	Mode of payment	cheque
12-20	Deposit account instructions	
	The receiving Office:	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
12-20-2	Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.	✓
12-20-3	Authorization to charge the fee for priority document.	✓
12-21	Deposit account No.	19-1345

10/100

PCT (ANNEX - FEE CALCULATION SHEET)

MTC 6703.7

Original (for SUBMISSION) - printed on 14.02.2002 10:23:47 AM

12-22	Date	14 February 2002 (14.02.2002)
12-23	Name and signature	DAVIS, James, E. 

VALIDATION LOG AND REMARKS

13-2-2	Validation messages Status	Yellow! Additional national designation added: Obtain updated maintenance tables rather than using this field.
13-2-7	Validation messages Contents	Yellow! The power of attorney or a copy of the general power of attorney will need to be furnished unless all applicants sign the request form.
		Green? The international application contains no drawings. Please verify.

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/EP

CONFIRMATION COPY

PCT
DEMAND

CHAPTER II

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only		
Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 39-21(51861)A
International application No. PCT/US02/05734	International filing date (day/month/year) 14 Feb 2002	(Earliest) Priority date (day/month/year) 14 Feb 2001
Title of invention Coformulation of an oil-soluble herbicide and a water-soluble herbicide		
Box No. II APPLICANT(S)		
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) Monsanto Technology LLC 800 North Lindbergh Boulevard St Louis, Missouri 63167		Telephone No. 314 694 3131
		Facsimile No. 314 694 5435
		Teleprinter No.
		Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: US		State (that is, country) of residence: US
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) JIMOH Ganiyu A. 200 Hibler Oaks Drive St Louis, MO 63141		
State (that is, country) of nationality: US		State (that is, country) of residence: US
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)		
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.		

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE: OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☐ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.☒ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country.)BOSCH Henry A.
Monsanto Services International
Avenue de Tervuren 270-272
1150 Brussels
Belgium

Telephone No.

32 2 776 4133

Facsimile No.

32 2 776 4556

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION

Statement concerning amendments:*

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filed

the description

☐ as originally filed☐ as amended under Article 34

the claims

☐ as originally filed☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)☐ as amended under Article 34

the drawings

☐ as originally filed☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). (This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English

☒ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☐ which is the language of publication of the international application.☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The applicant hereby elects all eligible States (that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:

102
20

10X103

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary
Examining Authority use only

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| received | not received |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|---|--|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate power of attorney | 6. ☐ sequence listing in computer readable form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ other (specify): |
| 4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: | |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand)



BOSCH, Henry A.

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

- | | |
|---|---|
| 3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply. | ☐ The applicant has been informed accordingly. |
|---|---|

4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.3.5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

104

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No. PCT/US02/05734	For International Preliminary Examining Authority use only	
Applicant's or agent's file reference 39-21(51861)A	Date stamp of the IPEA	
Applicant Monsanto Technology LLC		
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES		
1. Preliminary examination fee	€1530	P
2. Handling fee (Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the handling fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the amount to be entered at H is 25% of the handling fee.)	€159	H
3. Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box.....	€1689	
		TOTAL
MODE OF PAYMENT		
☒ authorization to charge deposit account with the IPEA (see below)	☐ cash	
☐ cheque	☐ revenue stamps	
☐ postal money order	☐ coupons	
☐ bank draft	☐ other (specify):	
AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT (This mode of payment may not be available at all IPEAs)		
☒ Authorization to charge the total fees indicated above.	IPEA/ EP	
☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the IPEA so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.	Deposit Account No.: 2802.0036	
	Date: 11 September 2002	
	Name: Henk BOSCH	
	Signature: 	

PCT

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(for several international applications filed under the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 90.5)

The undersigned person(s) :

(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country)

MONSANTO TECHNOLOGY LLC
800 North Lindbergh Boulevard
St. Louis, Missouri 63167
U.S.A.

hereby appoint(s) the following person as:



agent



common or representative

Name and address

(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country)

BOSCH, Henry A.
MONSANTO SERVICES INTERNATIONAL S.A.
Patent Department
Avenue de Tervuren 270-272
1150 Brussels, Belgium

to represent the undersigned before



all the competent International Authorities



the International Searching Authority only



the International Preliminary Examining Authority only

in connection with any and all international applications filed by the undersigned with the following Office

the United States Patent and Trademark Office

as receiving Office

and to make or receive payments on behalf of the undersigned.

Signature(s) (where there are several persons, each of them must sign and to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs. If such capacity is not obvious from reading this power):



By: Grace L. BONNER

Title:

Grace L. Bonner,
Intellectual Property Counsel
Authorized to sign this document for
Monsanto Technology LLC
by action of sole member,
dated March 15, 2001.

Date:

July 23, 2001

*** TX REPORT ***

TRANSMISSION OK

TX/RX NO 1081
CONNECTION TEL 000498823884485
SUBADDRESS
CONNECTION ID
ST. TIME 12/09 14:44
USAGE T 03'31
PGS. 8
RESULT OK

MONSANTO



Henry Bosch
Senior European Patent Attorney
Tel direct (02) 778 4133
Fax direct (02) 778 4556
e-mail: henry.bosch@monsanto.com

Monsanto Services International S.A./N.V.
Avenue de Tervuren 270-272
Tervuren 270-272
B - 1150 Brussels Belgium

EUROPEAN PATENT OFFICE
Erhardtstrasse 27
D - 80298 Munich
Germany

Brussels, September 12 2002

Re: PCT/US02/05734
Monsanto Technology LLC - Ref.: 39-21(51861)A

Dear Madam, Dear Sir,

This is to advise that the Applicant wishes a detailed examination to be carried out.

Yours sincerely,

Henry A. Bosch
Senior European Patent Attorney

PATENT COOPERATION TREATY

cc: p.w. 107:
107From the:
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

BOSCH, Henry A.
Monsanto Services International
Avenue de Tervuren 270-272
1150 Brussels
BELGIQUE

25 NOV. 2002

PCT

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

26024

Date of mailing
(day/month/year)

21.11.2002

Applicant's or agent's reference

39-21(51861)A

REPLY DUE

within 3 month(s)
from the above date of mailing

International application No.

PCT/US02/05734

International filing date (day/month/year)

14/02/2002

Priority date (day/month/year)

14/02/2001

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

A01N25/04

Applicant

MONSANTO TECHNOLOGY LLC et al.

1. This written opinion is the first drawn up by this International Preliminary Examining Authority.

2. This opinion contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the opinion
II ☐ Priority
III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV ☐ Lack of unity of invention
V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI ☐ Certain document cited
VII ☐ Certain defects in the international application
VIII ☐ Certain observations on the international application

3. The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the Amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also: For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4.
For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis.
For an informal communication with the examiner, see Rule 66.5.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.

4. The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 66.2 is: 14/06/2003.

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority:

European Patent Office
D-80296 Munich
Tel. +49 89 23399 - 0 Tx: 523856 apmu d
Fax: +49 89 23399 - 4485

Authorized officer / Examiner

Molina de Alba, J

Formalities officer (incl. extension of time limits)
Ladumer, Y
Telephone No. +49 89 23399 7913



WRITTEN OPINION

International application No. PCT/US02/05734

108
108

I. Basis of the opinion

1. With regard to the elements of the international application (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed"):

Description, pages:

1-48 as originally filed

Claims, No.:

1-164 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

109
11

WRITTEN OPINION

International application No. PCT/US02/05734

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been and will not be examined in respect of:

☐ the entire international application,

☒ claims Nos. 28-84, 112-162,

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (specify):

☐ the description, claims or drawings (indicate particular elements below) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (specify):

☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.

☒ no international search report has been established for the said claims Nos. 28-84, 112-162.

2. A written opinion cannot be drawn due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.

☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

V. Reasoned statement under Rule 86.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N) Claims 1-27, 85-111, 163, 164 YES

Inventive step (IS) Claims 1-27, 85-111, 163, 164 YES

Industrial applicability (IA) Claims 1-27, 85-111, 163, 164 YES

WRITTEN OPINION

International application No. PCT/US02/05734

11/10

2. Citations and explanations
see separate sheet

17211

1) Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 617 894 (MONSANTO EUROPE SA) 5 October 1994 (1994-10-05)

D2: WO 90 07277 A (MONSANTO CO) 12 July 1990 (1990-07-12)

2) The present application relates to stable oil-in-water emulsions or microemulsions comprising a water-soluble herbicide and an oil-soluble herbicide. These compositions further comprise a source of chloride anions as a stabilizer and one or more surfactants, or an emulsifying agent having a tertiary amine. In an embodiment, a microemulsion comprises glyphosate as the water-soluble herbicide and a protoporphyrinogen oxidase inhibitor (PPO) herbicide as the oil-soluble herbicide. The microemulsion further comprises a water-immiscible organic solvent, at least one emulsifying agent having a tertiary amine functionality, a stabilizing agent to inhibit degradation of the PPO herbicide, and one or more dispersing agents.

3) Re Item III

As previously raised in the International Search Report, the present application lacks unity. The reason for that is the lack of a general inventive concept linking the independent claims 1, 28, 55, and 112. As the common features linking said claims are (i) a water-soluble herbicide in water, and (ii) an oil-soluble herbicide (as defined in the mentioned claims), and herbicidal concentrate emulsions comprising said features appear to be known in the art (see i.e. D2, abstract), the present application has been split in 4 different inventions. The basis of the present report is the subject-matter corresponding to the first of the said inventions, which is defined by the claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164, according to the part of the application for which the ISR has been issued.

4) Re Item V

4.1 Novelty (Art. 33(2) PCT)

None of the documents in the available prior art discloses liquid concentrate herbicidal emulsions comprising (i) a water-soluble herbicide in water, (ii) an oil-soluble herbicide from the list given in independent claim 1, (iii) a stabilizing amount of a water-soluble chloride as defined in Claim 1, and (iv) one or more surfactants. The subject-matter of

1123

claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164 is therefore considered to be novel.

4.2 Inventive Step (Art. 33(3) PCT)

Document D1 discloses (see abstract) liquid concentrate herbicidal compositions comprising:

- (i) at least 15% by weight of glyphosate or of a salt thereof;
- (ii) a water-insoluble diphenyl ether type of herbicide in a ratio by weight glyphosate:diphenyl ether of from 10:1 to 100:1;
- (iii) 5 to 25% by weight of a surface active component, comprising a mixture of an alkoxylated fatty amine with a surfactant chemically of another class;
- (iv) 0 to 10% by weight of solvent;
- (v) 1 to 25% by weight of a compatibility agent;
- (vi) water to 100%.

According to a preferred embodiment, the surfactant component is a mixture of an alkoxylated fatty amine and an optionally alkoxylated quaternary ammonium salt, such as dimethyl benzyl ammonium chloride (pg.5, lines 11-13), and the resulting compositions are clear or translucent microemulsions or micellar solutions (pg. 5, lines 14-15).

The subject-matter of independent Claim 1 differs from D1, which is considered to be the closest prior art, in that the water-insoluble herbicide is other than a diphenyl ether, and in that it does not contain any alcohol based compatibility agent. The problem to be solved by the present invention may therefore be regarded as providing an alternative concentrate herbicidal emulsion. The interchange of a diphenyl ether herbicide by an equivalent oil-soluble herbicide in the composition of D1 is regarded as an obvious design which does not involve an inventive step. However, there is no hint in the available prior art which indicates or suggests that the suppression of the essential compatibility agent of D1 can be compensated by the stabilizing effect of a water-soluble chloride as defined in Claim 1.

Thus, the subject-matter of claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164 is considered to involve an inventive step as required by Article 33(3) PCT.

113

4.3 Industrial applicability (Art. 33(4) PCT)

Is acknowledged for claims 1 to 27, 85 to 111, 163, and 164.

5) Further comments:

5.1 The present set of claims does not fulfil the requirements of Rule 6.1(a) PCT in that the number of claims is not reasonable in consideration of the nature of the invention claimed.

5.2 It is clear from the description on page 20, lines 18-23 that the presence of a water-immiscible organic solvent is essential for the definition of the present invention, since this solvent must be able to completely dissolve the oil-soluble herbicide and to prevent the chemical degradation of the latter. Additionally, in view of the examples, which in all cases contain an aromatic solvent, it is not credible that the suppression of this feature from the claimed compositions would result in a successful emulsion as claimed. Since Independent Claim 1 does not contain these features it does not meet the requirement following from Article 6 PCT taken in combination with Rule 6.3(b) PCT that any independent claim must contain all the technical features essential to the definition of the invention.

5.3 Claims 1 and 85 do not meet the requirements of Article 6 PCT in that the matter for which protection is sought is not clearly defined. The following functional features are vaguely and ambiguously defined and do not enable the skilled person to determine which technical features are necessary to perform the stated functions:

- "a stabilizing amount...sufficient to inhibit substantial degradation of the oil-soluble herbicide"; and
- "one or more surfactants present in a concentration sufficient to provide acceptable physical stability of the emulsion and provide acceptable dispersion of the emulsion upon dilution thereof in a suitable volume of water for application to plants.

To overcome this objection, incorporation of the subject-matter of dependent claims 20 and 22 into Claim 1 and incorporation of claims 103 and 105 into Claim 85 are suggested.

5.4 The relative terms "low molecular weight" used in claims 1 and 85, and "substantially" in claims 14 and 102 have no well-recognised meaning and leave the reader in doubt as

114

to the meaning of the technical feature to which they refer, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear (Article 6 PCT).

5.5 Claim 111 is not supported by the description (Article 6 PCT). Additionally the fact that a pH adjustment might be necessary for the successful performance of the claimed emulsions leaves a doubt about the sufficient disclosure of the invention, since neither this problem nor its solution have been discussed in the description (Rule 5.1(iii) PCT).

5.6 The following claims are not supported by the description (Article 6 PCT):

-Claims 8 to 10 and 91 to 93 are not supported by the description since the passage in page 27, lines 6-11 refers to glyphosate composition comprising glyphosate and an oil-soluble triazolinone. However, the restriction that the oil-soluble herbicide is a triazolinone is not contemplated in the afore mentioned claims.

-Claims 18 and 101 are not supported by the description (Article 6 PCT) since in page 20, lines 13-14, it is indicated that an aromatic solvent is especially preferred where the water-soluble herbicide is a salt of glyphosate, and not for any water-soluble herbicide as is the case in claims 18 and 101.

-A clear counterpart supporting claims 21, 104, 25 and 108 in the description is also missing.

5.7 Claim 85 has been filed as an independent claim, whereas in fact it is a dependent claim upon Claim 2 (Rule 6.4(a)PCT).

5.8 The systematic use of the term "about" in the claims and the description is not acceptable (Article 6 PCT).

5.9 The expression "2-20" used in Claims 23, 26, 106, and 109 into brackets renders said claims unclear. These claims should be reformulated, without brackets, in such a manner that their content leaves no place to ambiguity (Article 6 PCT).

5.10 The vague and imprecise statement in the description on page 11, lines 14-15, on page 30, lines 28-29, and on page 46, lines 7-10 as well as the expressions "without restriction" or "without limitation" on pages 28 and 29 imply that the subject-matter for which protection is sought may be different to that defined by the claims, thereby resulting in lack of clarity (Article 6 PCT) when used to interpret them (see also the PCT Guidelines,

**WRITTEN OPINION
SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/US02/05734

115
11/6

III-4.3a).

5.11 The units cPs, lb/a, and gallons/acre employed on page 12, lines 14-16 and in example 12 are not additionally expressed in terms of the units stipulated by Rule 10.1/(a)/and/(b) PCT.

5.12 The sentence "incorporated herein by reference" on page 17, lines 2-3 and page 26, lines 28-29 is speculative and should not be accepted (Guidelines C-II, 4.17).

5.13 Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in the documents D1 and D2 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

5.14 The description should be adapted to any new reformulation of the claims drafted by the Applicant in response to this communication. In doing so, the requirements of Article 19.2 PCT should be borne in mind. The IPEA would also appreciate that the Applicant names the descriptive support for any amendment to come and adds the hand written amendments to the amendments he will make in response to this communication.

May 14, 2003 6:13PM

MONSANTO PATENT DEPT

COOPERATION - Y

No. 5459 P. 1/10 E W

MTC 6703.7

MTJE
S-B-B

07 MAY 2003

116

KMP/DEA/JED
#50303

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:
BOSCH, Henry A.
Monsanto Services International
Avenue de Tervuren 270-272
1180 Brussels
BELGIQUE
FAX!
5/14/2003
SPLR
(MTC 6703.7)

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT
(PCT Rule 71.1)

Date of mailing (day/month/year) 05.05.2003

Applicant's or agent's file reference 38-21(81881)A MTC 6703.7 (FRM)

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No. PCT/US02/06734

International filing date (day/month/year) 14/02/2002

Priority date (day/month/year) 14/02/2001

Applicant
MONSANTO TECHNOLOGY LLC et al.

(8/14/2003) Is (30) - Check
PCT Art. 34. Entry

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the International preliminary examination report and its annexes, if any, established on the International application.

2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.

3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the International preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

For the purpose of deciding whether the claimed invention is patentable or not, the elected Offices may apply criteria additional to or different from the criteria on which the International preliminary examination report is based (see Articles 27(5), 33(5)). Additional criteria may include e.g. exemptions from patentability and the requirements of enabling disclosure and of clarity and support of claims.

Name and mailing address of the IPO/

European Patent Office
D-50500 Munich
Tel. +49 89 2369 - 0 Fax: +49 89 2369 - 4465

Authorized officer

Gallego, A
Tel. +49 89 2369-8102



(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha Internacional de Publicación
10 de Octubre de 2002 (10.10.2002)

(10) Número Internacional de Publicación

PTC

WO 02/078442 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes: A01N 25/04, 25/22, 57/20

(21) No. Solicitud Internacional: PCT/US02/05734

(22) Fecha de Presentación Internacional:
14 de febrero de 2002 (14.02.2002)

(25) Idioma de Presentación: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Datos relativos a la Prioridad:
60/331,348 14 de Febrero de 2001 (14.02.2001) US
60/269,193 15 de Febrero de 2001 (15.02.2001) US

(81) Países destinatarios (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Países destinatarios (regional): Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente Eurasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Solicitante (para todos los países destinatarios con excepción de los Estados Unidos): MONSANTO TECHNOLOGY LLC [US/US]; 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, MO 63167 (US).

publicada:
— sin informe internacional de búsqueda y a republicarse al recibo de ese informe

(72) Inventor, e
(75) Inventor/Solicitante (para US únicamente): JIMOH, Ganyu, A. [US/US]; 200 Hibler Oaks Drive, St. Louis, MO 63141 (US).

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, remítase a las "Notas Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada edición regular del Boletín Oficial PCT.

(74) Agente: DAVIS, James, E. et al.; Senniger, Powers, Leavitt & Roedel, One Metropolitan Square, 16th Floor, St. Louis, MO 63102 (US).

(54) Título: CO-FORMULACIÓN DE UN HERBICIDA SOLUBLE EN ACEITE Y UN HERBICIDA SOLUBLE EN AGUA

(57) Extracto: Se provee una composición herbicida de concentrado líquida, estable. La composición comprende un herbicida soluble en agua en una fase acuosa continua y un herbicida soluble en aceite en una fase oleosa discontinua.

WO 02/078442 A2



CO-FORMULACIÓN DE UN HERBICIDA SOLUBLE EN ACEITE Y UN HERBICIDA SOLUBLE EN AGUA

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones útiles en agricultura que comprenden por lo menos dos ingredientes herbicidas activos, uno de los cuales es un herbicida soluble en aceite y el otro de los cuales es un herbicida soluble en agua. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones estables de concentrado líquida de dichos ingredientes herbicidas activos.

Antecedentes de la Invención

Como un medio de eliminar o controlar en otra forma plantas indeseadas, *por ejemplo*, malezas, en agricultura y propósitos relacionados, es deseable tratar dichas plantas o su emplazamiento con herbicidas químicos. Un método común de tratamiento herbicida propósitos agrícolas es tratar un campo para remover o controlar vegetación indeseada como preparación para sembrar una planta de cultivo, un método conocido en otra forma como "quemado". Sin embargo, los herbicidas simples carecen típicamente del espectro de control de malezas, *por ejemplo*, el rango de especies de malezas controlado efectivamente por el herbicida, para controlar completamente la diversidad de malezas en un campo. Por lo tanto, es común aplicar dos o más herbicidas simultáneamente con el fin de lograr el espectro deseado de control. Para facilitar la aplicación simultánea de dos o más herbicidas, es común empacar los diferentes herbicidas por separado como formulaciones de concentrado, los cuales pueden mezclarse con agua en un tanque de aspersión por el usuario final, un método conocido también como mezclado en tanque. Más convenientemente, sin embargo, los diferentes herbicidas pueden co-formularse en una formulación única de concentrado, que requiere únicamente dilución en agua por el usuario final previa a la aplicación por aspersión. Dicha formulación se conoce a menudo como una mezcla en paquete.

119


Además, la aplicación de combinaciones de dos o más herbicidas simultáneamente a un campo puede ser necesaria o deseada para efectos sinérgicos distintos de un espectro de control aumentado. Por ejemplo, muchos herbicidas solubles en agua tales como N-(fosfonometil)glicina tienen sintomología visual prolongada, es decir, toma un período relativamente prolongado de tiempo (*es decir*, hasta dos semanas o más) para plantas susceptibles mostrar los efectos visuales del tratamiento. Generalmente, dichos períodos extendidos sin ninguna indicación visual de efectividad herbicida disminuyen el valor comercial de un producto herbicida. Por consiguiente, a menudo es beneficioso combinar dos o más herbicidas en una mezcla en tanque o en una mezcla en paquete que proporcionará un quemado más rápido y una sintomología visual más pronta, incrementando así el valor de un producto herbicida total.

Formulaciones de mezcla en paquete presentan numerosos retos al formulador de químicos agrícolas tales como herbicidas. Por ejemplo, la formulación debe contener los ingredientes herbicidas activos en la concentración más alta posible, para conveniencia máxima al usuario final y para minimizar los gastos de empaque y despacho, manteniendo a la vez los ingredientes activos dentro de las proporciones de peso deseadas una con respecto a la otra. Lo más importante, la formulación de mezcla en paquete tiene que exhibir suficiente estabilidad física y química para tener una vida efectiva en estante de por lo menos unos cuantos meses, preferiblemente un año como mínimo, e idealmente dos años por lo menos.

Cuando la formulación de mezcla en paquete contiene un primer herbicida que es soluble en aceite y que experimenta degradación química, incluso a una tasa lenta, en agua, y un segundo herbicida que es soluble en agua, el reto de proveer una formulación de concentrado líquida estable al almacenamiento es particularmente agudo. El agua usada como el solvente para el segundo herbicida actúa como un medio de degradación para el primer herbicida. Típicamente, hidrólisis es el mecanismo de degradación más común mediado por agua; no obstante, formulaciones de mezcla en

paquete con ingredientes activos químicamente inestables están sujetas también a oxidación, deshalogenación, escisión de enlaces, rearrreglo de Beckmann y demás formas de degradación.

Co-formulaciones de concentrado líquidas de dos ingredientes herbicidas activos, uno de los cuales es soluble en agua y el otro de los cuales es soluble en aceite, se conocen en el arte en la forma de emulsiones, lo más comúnmente emulsiones del tipo aceite-en-agua que tienen una fase oleosa discontinua dispersada en una fase acuosa continua con la ayuda de uno o más agentes emulsificantes. El ingrediente activo soluble en agua está contenido predominantemente en la fase acuosa y el ingrediente activo soluble en aceite está contenido predominantemente en la fase oleosa. Las partículas individuales de aceite pueden ser lo suficientemente grandes para interferir con la transmisión de luz, dando lugar a una emulsión turbia o lechosa conocida como una macroemulsión. No obstante, donde las partículas individuales de aceite son tan pequeñas como para permitir que la luz se transmita sin dispersión observable, la emulsión es clara, *es decir*, transparente, y se conoce como una microemulsión. Microemulsiones ofrecen un número de ventajas prácticas, siendo una de las más importantes que típicamente permanecen homogéneas sin agitación durante largos períodos de tiempo. A este respecto, una formulación de microemulsión puede manejarse por un técnico agrícola u otro usuario con la misma facilidad y conveniencia que una simple solución acuosa. Sin embargo, no es necesariamente sencillo o fácil seleccionar ingredientes excipientes para la preparación de una microemulsión.

Dificultades en preparar microemulsiones estables aptas para control efectivo de malezas y excelente seguridad de cultivos se componen cuando los ingredientes activos a co-formularse son un herbicida soluble en agua y un herbicida soluble en aceite. Por ejemplo, un reto es que la degradación química mediada por agua, *por ejemplo*, hidrólisis, del herbicida soluble en aceite tiene que minimizarse. Minimizar la hidrólisis es especialmente difícil en microemulsiones, donde las partículas de aceite que contienen el ingrediente activo herbicida soluble en aceite son extremadamente pequeñas

120
X
2

121
121

y, por lo tanto, presentan un área interfacial muy grande con la fase acuosa.

Otro reto es que las microemulsiones tienen que contener surfactantes, los cuales tienden a facilitar la transferencia del ingrediente activo herbicida soluble en aceite a través de la gran interfase entre las fases oleosa y acuosa, incrementando el potencial de degradación química. No obstante, los surfactantes son importantes para la composición de microemulsión, funcionando como agentes emulsificantes para estabilizar físicamente la microemulsión, como Dispersantes para evitar la agregación de partículas de aceite cuando la microemulsión se diluye en agua para aplicación a plantas, y como adyuvantes para mejorar la eficacia herbicida de uno o los dos ingredientes activos, por ejemplo intensificando la retención sobre o la adhesión a las superficies foliares de la composición aplicada o incrementando la penetración del(los) ingrediente(s) activo(s) en o a través de las cutículas del follaje de la planta.

Sumario de la Invención

Entre las varias características de la invención, por lo tanto, puede anotarse la provisión de una novedosa composición herbicida de concentrado líquida útil en agricultura en donde pueden co-formularse por lo menos dos ingredientes herbicidas activos, uno de los cuales es un herbicida soluble en agua y el otro de los cuales es un herbicida soluble en aceite; la provisión de tal composición novedosa que comprende una fase acuosa continua que tiene una fase oleosa discontinua dispersada en ella; la provisión de dicha composición novedosa que tiene un espectro de control de malezas más amplio; la provisión de tal composición novedosa que exhibe un quemado rápido y sintomología visual pronta; la provisión de tal composición novedosa que permite una carga mayor de ingredientes herbicidas activos; y la provisión de tal composición novedosa que tiene una estabilidad de almacenamiento prolongada y es relativamente fácil de usar.

Brevemente, por lo tanto, la presente invención se dirige a una

composición de emulsión herbicida de concentrado líquida que comprende un herbicida soluble en agua y un herbicida soluble en aceite. El herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite están independientemente presentes en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. La composición comprende además una cantidad estabilizante de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánico de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario suficientes para inhibir la degradación sustancial del herbicida soluble en aceite; y uno o más surfactantes presentes en una concentración suficientes para proporcionar una estabilidad física aceptable de la emulsión y proporcionar dispersión aceptable de la emulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas. La composición se caracteriza además porque el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina; etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloalrina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben,

123
✓

isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazaclo, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolaclo, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanoclo, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propaclo, propanil, propazina, profam, propisoclo, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

La presente invención se dirige también a una composición de emulsión herbicida de concentrado líquida que comprende un herbicida soluble en agua en agua y un herbicida soluble en aceite. El herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite están independientemente presentes en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. La composición comprende además un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua; por lo menos un agente emulsificante que posee una funcionalidad amina terciaria; y una cantidad estabilizante de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánico de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario suficientes para inhibir la degradación sustancial del herbicida soluble en aceite. La composición se caracteriza adicionalmente porque el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetoclo, alaclo, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina,

azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-l-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

La presente invención se dirige también a una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que tiene una fase acuosa

continua y una fase oleosa discontinua. La composición comprende un herbicida soluble en agua en la fase acuosa presente en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. La composición comprende además un herbicida soluble en aceite en la fase oleosa presente en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible; y, por lo menos, un agente emulsificante que posee una funcionalidad amina terciaria en donde el agente emulsificante está presente en una concentración suficiente para proporcionar una estabilidad física aceptable de la microemulsión. La composición se caracteriza adicionalmente porque el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, fluclorealina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon,

nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

La presente invención se dirige todavía más a una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que tiene una fase acuosa continua y una fase oleosa discontinua. La composición comprende un herbicida soluble en agua en la fase acuosa y un herbicida soluble en aceite en la fase oleosa. El herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite están independientemente presentes en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. La composición comprende además una cantidad estabilizante de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánico de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario; y uno o más surfactantes presentes en una concentración suficiente para proporcionar una estabilidad física aceptable de la emulsión y proporcionar dispersión aceptable de la emulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas. La composición se caracteriza adicionalmente porque el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina,

butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacoloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacoloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocoloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacoloro, propanil, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

Aún más, la presente invención se dirige a una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que tiene una fase acuosa continua y una fase oleosa discontinua. La composición comprende un herbicida soluble en agua en la fase acuosa y un herbicida soluble en aceite en la fase oleosa. El herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en

aceite están independientemente presentes en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. La composición comprende además un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua en la fase oleosa; por lo menos un agente emulsificante que posee una funcionalidad amina terciaria; un agente estabilizante presente en una concentración suficiente para inhibir la degradación sustancial del herbicida soluble en aceite; y uno o más agentes de dispersión presentes en una concentración suficiente para proporcionar una dispersión aceptable de la microemulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas, pero no suficiente para desestabilizar la microemulsión antes de dicha dilución. La composición se caracteriza adicionalmente porque el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de alrededor de 4 o mayor; el agente emulsificante está presente en una concentración suficiente para proporcionar una estabilidad física aceptable de la microemulsión; y el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona,

fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacolor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimini, tifensulfuron, tiobéncarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

Aún más, la presente invención se dirige a una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida. La composición comprende una fase acuosa continua que incluye N-(fosfonometil)glicina o su sal y una fase oleosa discontinua que comprende un herbicida inhibidor de protoporifinógeno oxidasa (PPO) soluble en aceite. La N-(fosfonometil)glicina y el herbicida PPO están independientemente presentes en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. La composición comprende además un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua en la fase oleosa; por lo menos un agente emulsificante que posee una funcionalidad amina terciaria; el agente estabilizante presente en una concentración suficiente inhibir la degradación sustancial del herbicida PPO; y uno o más agentes de dispersión presentes en una concentración suficiente para proporcionar una dispersión aceptable de la microemulsión al momento de su dilución en un

130
27

volumen apropiado de agua para aplicación a plantas, pero no suficiente para desestabilizar la microemulsión antes de dicha dilución. La composición se caracteriza adicionalmente porque el solvente orgánico se selecciona de tal modo que herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de alrededor de 4 o mayor; el agente emulsificante está presente en una concentración suficiente para proporcionar una estabilidad física aceptable de la microemulsión; y el herbicida PPO se selecciona del grupo conformado por azafenidina, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazone y tidiazimina.

Adicionalmente, la presente invención se dirige también a un proceso para controlar el crecimiento de plantas indeseadas, o su eliminación, que comprende diluir una composición herbicida de concentrado líquida que comprende por lo menos dos o más ingredientes herbicidas activos, uno de los cuales es un herbicida soluble en aceite y el otro de los cuales es un herbicida soluble en agua, en un volumen apropiado de agua para formar una composición de tratamiento vegetal; y, aplicar dicha composición de tratamiento vegetal al follaje de las plantas indeseadas.

Aún más, la presente invención se dirige a composiciones como se describe más arriba en el texto que tienen una viscosidad de no más de alrededor de 1000 cPs a 10°C, que tienen un punto de empañamiento no menor de alrededor de 50°C y que exhiben sustancialmente ninguna cristalización o separación de fases cuando se almacenan a una temperatura de desde alrededor de 10° a alrededor de 30°C durante un período de alrededor de 30 días. Además, las composiciones ya mencionadas proveen una carga elevada herbicidas solubles en agua. Por ejemplo, concentraciones herbicidas efectivas del herbicida soluble en agua N-(fosfonometil)glicina pueden ser tal altas como 360 a alrededor de 500 g a.e./l en las composiciones estables de la invención.

Otros objetos y características de esta invención serán en parte

evidentes y, en parte, se indicarán a partir de ahora.

Descripción de las Incorporaciones Preferidas

De acuerdo con la presente invención, se han descubierto co-formulaciones estables de un herbicida soluble en aceite y un herbicida soluble en agua. En una incorporación, una composición líquida de la invención comprende una microemulsión aceite-en-agua que tiene una fase acuosa continua y una fase oleosa discontinua. El herbicida soluble en agua está presente en solución en la fase acuosa continua de la microemulsión, y el herbicida soluble en aceite está presente en solución en la fase oleosa discontinua de la microemulsión. Composiciones de la presente invención proporcionan un espectro ampliado de control de malezas, quemado más rápido, sintomología más pronta y son relativamente fáciles de usar.

Es importante anotar que aunque la descripción de las incorporaciones preferidas se dirigen a microemulsiones estables de la presente invención, los principios divulgados aquí son igualmente aplicables a la preparación de emulsiones estables aceite-en-agua, emulsiones agua-en-aceite, macroemulsiones, suspensiones o suspoemulsiones en donde por lo menos dos ingredientes herbicidas activos, uno de los cuales es un herbicida soluble en agua y el otro de los cuales es un herbicida soluble en aceite, se co-formulan en una composición herbicida estable.

Por consiguiente, las composiciones de concentrado líquidas de la presente invención pueden ser macroemulsiones aceite-en-agua o microemulsiones, emulsiones agua-en-aceite o emulsiones múltiples agua-en-aceite-en-agua. Además, dentro de la invención son posibles todos los tipos de formulaciones de concentrado que tienen las características de una emulsión, incluyendo suspoemulsiones.

Preferiblemente, la composición es un concentrado herbicida, *es decir*, se diluye normalmente en un volumen apropiado de agua antes de la aplicación, por ejemplo, rociando sobre el follaje de plantas. Típicamente, una composición de concentrado contiene por lo menos alrededor de 5% en peso y hasta alrededor de 50% en peso de ingredientes herbicidas activos.

131
2
3

Puesto de otro modo, la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite comprende por lo menos alrededor de 5% y hasta alrededor de 50% en peso de la composición. Preferiblemente, la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite comprende por lo menos alrededor de 10% en peso de la composición, más preferiblemente por lo menos alrededor de 20% en peso.

Composiciones de la invención tienen una viscosidad de no más de alrededor de 1000 cPs a 10°C, más preferiblemente, una viscosidad de no más de alrededor de 500 cPs a 10°C, aún más preferiblemente no más de 250 cPs a 10°C. Además, composiciones de la invención tienen un punto de empañamiento no inferior a alrededor de 50°C y preferiblemente exhiben sustancialmente ninguna cristalización o separación de fases cuando se almacenan a una temperatura de desde alrededor de 10° a alrededor de 30°C durante un período de alrededor de 30 días. Más preferiblemente, una composición de la invención muestra sustancialmente ninguna cristalización o separación de fases durante un período de por lo menos alrededor de 180 días cuando se almacena a una temperatura de alrededor de 10° a alrededor de 30°C. Más preferiblemente, sustancialmente no ocurre cristalización o cambio de fase en una composición de la invención cuando se almacena durante un período de por lo menos alrededor de 30 días a temperaturas de almacenamiento de desde alrededor de -10° a alrededor de 40°C; muy preferiblemente durante un período de por lo menos alrededor de 180 días.

La fase acuosa de una composición de la invención comprende agua que tiene disuelto en ella el herbicida seleccionado soluble en agua. El término "soluble en agua" como se emplea aquí en relación con un herbicida o su sal significa que tiene una solubilidad en agua deionizada a 20°C de no menos de alrededor de 50 g/l. Herbicidas solubles en agua preferidos tienen una solubilidad en agua deionizada a 20°C de no menos de alrededor de 200 g/l. Herbicidas solubles en agua particularmente preferidos tienen una fracción activa herbicida ácida o aniónica y están convenientemente presentes en una composición de la invención en la

133


forma de una o más sales solubles en agua. La fase acuosa puede contener opcionalmente, además del herbicida soluble en agua, otras sales que contribuyan a la efectividad iónica de la fase acuosa.

Un grupo de herbicidas solubles en agua son aquellos que se aplican normalmente post-emergencia al follaje de plantas. Aunque la invención no se limita a ninguna clase particular de herbicida soluble en agua de aplicación foliar, se ha encontrado que proporciona beneficios útiles para compuestos que se basan por lo menos en parte para su efectividad herbicida en movimiento sistémico en plantas. El movimiento sistémico en plantas puede tener lugar a través de vías apoplásticas (no vivas), incluyendo dentro de los vasos del xilema y en espacios intercelulares y paredes de la célula, a través de vías simplástica (vivas), incluyendo dentro de los elementos del floema y otros tejidos compuestos de células conectados simplásticamente por plasmodesmata, o a través de vías apoplásticas y simplásticas. Para herbicidas sistémicos de aplicación foliar, la vía más importante es el floema, y se cree que la presente invención proporciona los mayores beneficios donde el herbicida soluble en agua es móvil en el floema. No obstante, composiciones de la invención pueden ser también útiles donde el herbicida soluble en agua es no-sistémico, como en el caso del paraquat.

Herbicidas solubles en agua apropiados para uso en composiciones de la invención incluyen acifluorfen, acroleína, amitrole, asulam, benazolina, bentazon, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofen, flupropanato, fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir y sus sales solubles en agua.

Herbicidas móviles en el floema que se prefieren para uso en composiciones de la invención incluyen pero no se limitan a aminotriazol,

asulam, bialafos, clopiralida, dicamba, glufosinato, glifosato, imidazolinonas tales como imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin e imazetapir, fenoxis tales como 2,4-D, 2,4-DB, diclorprop, MCPA, MCPB y mecoprop, picloram y triclopir. Un grupo de herbicidas particularmente preferidos solubles en agua son sales de bialafos, glufosinato y glifosato. Otro grupo de herbicidas particularmente preferidos solubles en agua son sales de herbicidas de imidazolinona.

Composiciones de la invención pueden contener opcionalmente más de un herbicida soluble en agua en solución en la fase acuosa.

Un herbicida soluble en agua especialmente preferido útil en una composición de la presente invención es glifosato, cuya forma ácida se conoce alternativamente como N-(fosfonometil)glicina. Por ejemplo, sales de glifosato útiles en composiciones de la presente invención se divulgan en las Patentes de los Estados Unidos No. 3,799,758 y No. 4,405,531.

Sales de glifosato que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen pero no se restringen a sales de metal alcalino, por ejemplo, sales de sodio y potasio; sal de amonio; sales de C₁₋₆alquilamonio, por ejemplo, dimetilamonio e isopropylamonio; sal de C₁₋₆alcanolamonio, por ejemplo monoetanolamonio; sales de C₁₋₆alquilsulfonio, por ejemplo, trimetilsulfonio; y sus mezclas. La molécula de N-fosfonometilglicina tiene tres sitios ácidos que poseen diferentes valores pKa; por consiguiente, pueden usarse sales mono-, di- y tribásicas, o cualquier mezcla de ellas, o sales de cualquier nivel intermedio de neutralización.

La fase oleosa de una composición de la presente invención comprende un solvente que tiene un ingrediente activo herbicida soluble en aceite disuelto en é. Herbicidas solubles en aceite apropiados para uso en composiciones de la presente invención incluyen pero no se limitan a acetocloro, acclonifen, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bifenox, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butroxydim, butilato, cafenstrole, carfentrazone-etil, carbetamida, chlomethoxyfen,

13A
6
2

135
136
137

clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, chlornitrofen, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, cletodim, clodinafop-propargyl, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, cycloxydim, cyhalofop-butil, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diclofop-metil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacoloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazifop-butil, fluazifop-P-butil, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, fluoroglycofen-etil, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1- metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, fomesafen, graminicidas, halosafen, halosulfuron, haloxifop, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxapirifop, lactofen, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxifluorfen, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfuron, setoxidim, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiuron, tepraloxidim, terbacil, terburneton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimina, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbamil, tralkoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

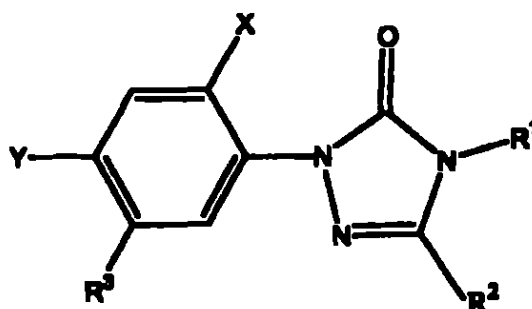
Herbicidas solubles en aceite preferidos para uso en una composición

de la invención incluyen pero no se limitan a acetocloro, aclonifen, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butroxydim, butilato, cafenstrole, carfentrazone-etil, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, chlornitrofen, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, cletodim, clodinafop-propargyl, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cihalofop-butil, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diclofop-metil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazifop-butil, fluazifop-P-butil, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, graminicidas, halosulfuron, haloxifop, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxapirifop, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfuron, setoxidim, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón,

tepraloxidim, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, tralkoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralina, triflusulfuron y vernolato.

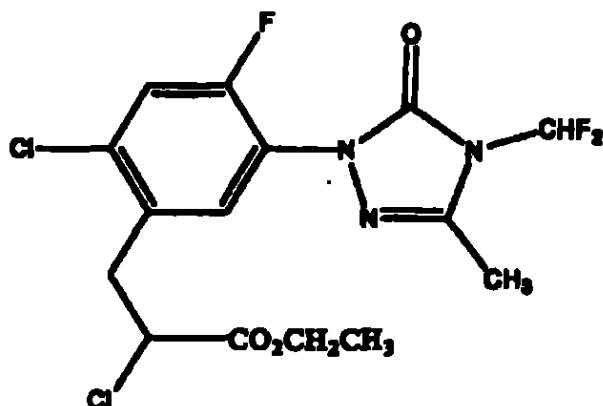
Otra clase de herbicidas solubles en aceite preferidos para uso en una composición de la invención son herbicidas inhibidores de protoporfirinógeno oxidasa (PPO). Herbicidas PPO son conocidos por afectar plantas inhibiendo la protoporfirinógeno oxidasa en cloroplastos, interrumpiendo la fotosíntesis y otros procesos biológicos y causando síntomas tempranos de necrosis de tejidos en plantas. Clases generales de herbicidas PPO incluyen herbicidas de éter difenílicos (*por ejemplo*, bifenox, clometoxifen, fluoroglicofen-etil, fomesafen, halosafen, lactofen y oxifluorfen); fenilpirazoles (*por ejemplo*, fluazolato y piraflufen-etil); N-fenilftalimidas (*por ejemplo*, cinidon-etil, flumioxazin y flumiclorac-pentil); tiadiazoles (*por ejemplo*, flutiacet-metil y tidiazimina); oxadiazoles (*por ejemplo*, oxadiazon y oxadiargyl); triazolinonas (*por ejemplo*, azafenidina, carfentrazone-etil y sulfentrazone); oxazolidinedionas (*por ejemplo*, pentoxazone); pirimidindionas (*por ejemplo*, benzfendizone y butafencil); pyrazogyl y profluazol.

Una clase de herbicidas PPO particularmente preferida son las triazolinonas. Herbicidas de triazolinona son conocidos por proporcionar un control excelente de malezas de hojas anchas pero son menos eficaces en controlar pastos. Herbicidas de triazolinona apropiados para uso en composiciones de la invención se describen generalmente en la Patente de los Estados Unidos Nos. 5,217,520 y 5,125,958 a Poss y Patente de los Estados Unidos No. 4,818,275 a Theodoridis, todas las cuales se incorporan aquí por referencia. Un herbicida de triazolinona apropiado para uso en una composición de la invención puede ser un compuesto de la estructura mostrada en la siguiente fórmula:

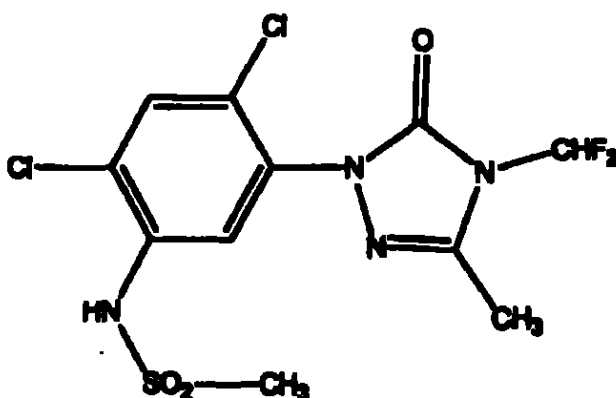


o su tautómero, en donde R^1 es haloalquilo; R^2 es halógeno o alquilo inferior; R^3 es $-\text{CH}_2\text{CHClCO}_2R^4$ o $-\text{NHSO}_2R^5$; R^4 es alquilo, alcóxicarbonilalquilo, cicloalquilo, bencilo, clorobencilo, alquiltbencilo, o haloalquiltbencilo; R^5 es alquilo, haloalquilo, dialquilamino, carboximetilo, hydroxi, o arilo; X es hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxi, haloalquilo, o nitro; y Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, alcóxi, haloalquilo, haloalquilo inferior sulfinilo, o halo alcóxi inferior.

En una composición preferida, R^1 es difluorometilo y R^2 es alquilo inferior, más preferiblemente C_1 a alrededor de C_3 alquilo, y aún más preferiblemente metilo. R^4 es preferiblemente alquilo o alcóxi, más preferiblemente alquilo, aún más preferiblemente C_1 a alrededor de C_3 alquilo, y muy preferiblemente etilo. R^5 es preferiblemente alquilo, más preferiblemente C_1 a alrededor de C_3 alquilo, y muy preferiblemente metilo. X es preferiblemente un halógeno y más preferiblemente X es fluoro o cloro. Y es preferiblemente un halógeno, más preferiblemente cloro. Cuando R^3 es $-\text{CH}_2\text{CHClCO}_2R^4$, el herbicida de triazolinona es un herbicida de éster de ácido de triazolinona. Un herbicida de triazolinona particularmente preferido es carfentrazone-etil que tiene una estructura como la siguiente:



Cuando R^3 es $-NHSO_2R^5$, el herbicida de triazolinona es un herbicida sulfonamida de triazolinona. Otro herbicida de triazolinona particularmente preferido es sulfentrazona que tiene la siguiente estructura:



En una composición de la invención, los ingredientes herbicidas activos están generalmente presentes en una cantidad que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible. Típicamente, el herbicida soluble en aceite está presente en una concentración tal que la proporción de peso de herbicida soluble en agua a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1. Por ejemplo, cuando el herbicida soluble en aceite es un herbicida PPO tal como una triazolinona, la proporción de peso de triazolinona a herbicida soluble en agua varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 19:1. En cualquier caso, la concentración del herbicida soluble en aceite en la composición como un todo es alrededor de 0.1% a alrededor de 25% en peso. En composiciones preferidas, la concentración del herbicida soluble en aceite es alrededor de 0.1% a alrededor de 5% en peso, por ejemplo alrededor de 0.2% a alrededor de 2%,

140
140

en peso.

Una clave para la presente invención es seleccionar como el solvente para el herbicida soluble en aceite, *es decir*, como la base para la fase oleosa, un líquido orgánico que tiene las siguientes propiedades. Primero, el solvente tiene que ser sustancialmente no miscible con agua. Segundo, la afinidad del solvente para el herbicida soluble en aceite en cuestión tiene que ser tal que sustancialmente la totalidad del herbicida soluble en aceite se divida en porciones en la fase oleosa y sustancialmente ninguna se divida en porciones en la fase acuosa. Un experto en el arte estará fácilmente en capacidad de determinar si un solvente orgánico particular satisface este segundo criterio para el herbicida soluble en aceite en cuestión siguiendo cualquier procedimiento de prueba estándar para determinar la partición de un compuesto (en este caso, el herbicida soluble en aceite) entre agua y el solvente orgánico.

Por ejemplo, un procedimiento de prueba similar comprende los siguientes pasos.

1. Una solución del herbicida soluble en aceite se prepara en el solvente orgánico en una concentración lo más alta posible hasta 15% en peso.
2. Una alícuota de 10 g de esta solución se agregó a 90 g agua en un frasco de vidrio, que se agitó en un agitador mecánico durante 4 horas a temperatura ambiente.
3. Se permitió al contenido del frasco experimentar separación de fases durante 4 días.
4. Se tomaron submuestras de las fases aceite y agua resultantes y se analizaron mediante HPLC para determinar concentraciones C_o y C_w , en las fases aceite y agua respectivamente. La submuestra de la fase agua se centrifugó preferiblemente antes del análisis para retirar vestigios de solvente orgánico.
5. Un coeficiente de partición, análogo a un coeficiente de

partición octanol-agua P , se calculó como C_o/C_w . El coeficiente de partición se expresa convenientemente como un logaritmo.

En muchos casos la concentración del herbicida soluble en aceite en la fase agua estará por debajo del límite de detección del método HPLC. En otros casos, se detectan vestigios del solvente orgánico en la fase agua, incluso después de la centrifugación, de modo que la concentración aparente del herbicida soluble en aceite observada en la fase agua es engañosamente alta. En tales casos, un valor publicado de solubilidad en agua del herbicida soluble en aceite en cuestión pueden usarse en lugar de C_w para cálculo del coeficiente de partición.

El solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite exhiba un coeficiente de partición tal que $\log(C_o/C_w)$ es alrededor de 4 o mayor, preferiblemente alrededor de 5 o mayor. Preferiblemente el herbicida soluble en aceite es soluble en el solvente orgánico en por lo menos alrededor de 5% en peso, más preferiblemente en por lo menos alrededor de 10% en peso y muy preferiblemente en por lo menos alrededor de 15% en peso. Generalmente, son más apropiados solventes orgánicos que tienen una solubilidad más alta del herbicida soluble en aceite en ellos, con la condición que el solvente orgánico sea sustancialmente no miscible con agua.

Solventes orgánicos útiles en composiciones de la presente invención preferiblemente tienen un punto de inflamación por encima de alrededor de 35°C, más preferiblemente por encima de alrededor de 90°C, y son preferiblemente no antagonísticos a la efectividad herbicida de cualquiera de los ingredientes herbicidas activos de la composición. Ejemplos de solventes apropiados para uso en la presente invención incluyen solventes aromáticos naftalénicos tales como Aromatic 100, Aromatic 150 o Aromatic 200, disponibles comercialmente de Exxon Mobil Chemical de Houston, TX o Sure Sol 225, disponibles comercialmente de Koch Specialty Chemical Co. de Houston, TX; y alquilacetatos con alta solvencia, tal como Exxate™ 1000, igualmente disponible de Exxon Mobil

Chemical. En particular, cuando el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato, se prefiere especialmente un solvente aromático. Solventes aromáticos útiles incluyen benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, naftaleno, bis-(α -metilbencil)xileno, fenilxileno sus y combinaciones. Otros solventes útiles incluyen solventes aromáticos sustituidos tales como clorobenceno u orto-diclorobenceno.

La cantidad del solvente orgánico seleccionado a utilizarse es importante. Claramente la cantidad tiene que ser suficiente para disolver completamente el herbicida soluble en aceite. Incluso para un solvente orgánico en el cual el herbicida soluble en aceite es altamente soluble, la proporción de peso del solvente orgánico a herbicida soluble en aceite no debe ser menos de alrededor de 3:1. Si se utiliza una cantidad demasiado pequeña de solvente orgánico, puede ponerse en peligro la protección del herbicida soluble en aceite contra el agua, llevando a tasas crecientes de degradación química. La proporción de peso del solvente orgánico a herbicida soluble en aceite puede ser mucho más alta que 3:1, pero consideraciones económicas y ambientales militan típicamente contra cantidades excesivamente altas de solvente orgánico. Por consiguiente, un límite superior de la proporción de peso para efectos prácticos es de alrededor de 75:1. En composiciones preferidas de la invención, la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite es alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1, más preferiblemente alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

Una composición de la invención comprende además uno o más surfactantes. Como se indica más arriba, estos surfactantes pueden funcionar como agentes emulsificantes, agentes de dispersión y/o adyuvantes para aumentar la eficacia herbicida. No obstante, la presencia de surfactantes puede ser perjudicial a la estabilidad de una microemulsión puesto que los surfactantes pueden facilitar contacto del herbicida soluble en aceite con agua, promocionando por ello la degradación química del herbicida soluble en aceite. Las composiciones de la invención contienen uno o más surfactantes presentes en una concentración suficiente para

proporcionar una estabilidad física aceptable de la composición, y proporcionan dispersión aceptable de la composición al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas. Por lo tanto, como una característica importante de la presente invención, se ha descubierto que, cuando uno o más agentes emulsificantes y uno o más agentes de dispersión se seleccionan de acuerdo con la invención, la degradación química puede mantenerse en un mínimo aceptable incluyendo menos de alrededor de 10% en peso del (de los) agente(s) emulsificante(s) y menos de alrededor de 5% del (de los) agente(s) de dispersión en la composición. Preferiblemente la cantidad de todos los surfactantes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso, y más preferiblemente desde alrededor de 4% a menos de alrededor de 12%. Idealmente, la cantidad de surfactantes incluidos no es sustancialmente más del mínimo necesario para estabilidad física aceptable y dispersibilidad aceptable en agua. Niveles mínimos de agentes emulsificantes y agentes de dispersión pueden determinarse fácilmente por un experto en el arte como se indica más arriba.

Una composición de la invención incluye por lo menos un surfactante que es un agente emulsificante. El agente emulsificante preferiblemente tiene una funcionalidad amina terciaria. Surfactantes preferidos de amina terciaria tienen una fracción hidrofóbica que comprende un grupo hidrocarbilo alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene alrededor de 8 a alrededor de 22 átomos de carbono, designándose aquí esta fracción como un grupo "alquilo" consistente con el uso convencional del término "alquilo" en la literatura relacionada con surfactantes. Dichos surfactantes de amina terciaria típicamente mejoran también la efectividad herbicida de la composición por varios medios, incluyendo contribuir a la adherencia a, y con ello la retención sobre, follaje de plantas de la composición de aspersión obtenida por dilución de la composición en agua, y facilitando la penetración de los ingredientes activos a través de las cutículas en la superficie del follaje de las plantas. Esto es especialmente cierto donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato.

144

Surfactantes de amonio cuaternario puede ser igualmente emulsionadores efectivos y proporcionar una mejora excelente de la eficacia herbicida; no obstante, los surfactantes de amonio cuaternario no se prefieren en composiciones de la invención porque, por lo menos cuando presentes en grandes cantidades, promueven tasas crecientes de degradación química del herbicida soluble en aceite. Sin estar limitados por una teoría particular, se cree que la degradación química incrementada asociada con la presencia de surfactantes de amonio cuaternario resulta de su efectividad en facilitar la transferencia del herbicida soluble en aceite desde la fase oleosa a la fase acuosa. Surfactantes de amonio cuaternario altamente solubles en agua tales como cloruro de benzalconio (una mezcla de alquil dimetil bencil cloruros de amonio) son menos problemáticos en este aspecto que los surfactantes de amonio cuaternario que son distintos de solubles en agua, tales como polioxietilen (2) N-metil alquilcloruros de amonio (N,N-bis(hidroxietyl)-metil alquilcloruros de amonio). Composiciones de la invención preferiblemente contienen una cantidad no substancial de surfactantes de amonio cuaternario que son insolubles en agua.

Surfactantes de amina terciaria para uso como agente(s) emulsificante(s) se seleccionan preferiblemente de polioxietilen (2-20) alquilaminas terciarias y polioxietilen (2-20) alquiléteraminas terciarias. En composiciones particularmente preferidas de la invención, las cadenas alquílicas de estos surfactantes tienen alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono. A menudo las cadenas alquílicas se derivan de aceites naturales o grasas tales como aceite de coco, aceite de soya, grasa animal, y los surfactantes resultantes contienen por consiguiente típicamente una variedad de longitudes de cadenas alquílicas y grados de insaturación. Alquilaminas terciarias preferidas para uso en la presente invención incluyen polioxietilen (2-10) cocoamina y polioxietilen (2-10) tallowamine, que se obtienen comercialmente de muchos proveedores de surfactantes. Por ejemplo, Ethomeen™ T15 (polioxietilen (5) cocoamina) y Ethomeen™ T15 (polioxietilen (5) tallowamine) son dos de dichas alquilaminas terciarias comercialmente obtenibles de Akso Nobel Surface Chemistry

LLC de Chicago, IL. Polioxietilen alquiléteraminas apropiadas para uso en composiciones de la invención se divulgan en la Patente de los Estados Unidos No. 5,750,468 a Wright y *colaboradores*. En composiciones preferidas de la invención, a menudo se encontrará deseable incluir por lo menos dos surfactantes de amina terciaria, siendo uno más hidrofílico que el otro, por ejemplo polioxietilen (5) tallowamine y polioxietilen (2) cocoamina respectivamente.

La cantidad mínima de agente(s) emulsificante(s) requerido(s) proporcionar estabilidad física aceptable depende, entre otras cosas, de la cantidad de solvente orgánico presente, la cual depende a su vez de la cantidad de herbicida soluble en aceite presente. Típicamente, la cantidad de agente(s) emulsificante(s) en composiciones de la invención varía desde alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso, más preferiblemente alrededor de 3% a alrededor de 8% en peso, y aún más preferiblemente alrededor de 3% a alrededor de 6% en peso.

Para algunos herbicidas solubles en aceite, se ha encontrado que surfactantes de alquilcloruro de amonio cuaternario son agentes emulsificantes más efectivos que las correspondientes alquilaminas terciarias. Por ejemplo, polioxietilen (2-5) N-metil alquilcloruros de amonio son emulsionadores muy efectivos. No obstante, como se indica más arriba, estos surfactantes de amonio cuaternario son inaceptables en concentración relativamente alta porque promueven la degradación química del herbicida soluble en aceite. No obstante, cuando se usan aminas terciarias solas, no siempre se logra estabilidad física aceptable.

Una solución a este problema radica en el sorprendente descubrimiento que la inclusión de un agente estabilizante, tal como un surfactante cloruro soluble en agua, sustancialmente dispersado en y asociado con la fase acuosa puede proporcionar estabilidad física mejorada cuando surfactantes de amina terciaria se emplean como emulsionadores. En particular, se prefieren surfactantes de cloruro de amonio cuaternario solubles en agua tales como cloruro de benzalconio. Sin comprometerse

por una teoría particular, se ha encontrado que dichos surfactantes de cloruro de amonio cuaternario solubles en agua tienen una menor tendencia a promover degradación química del herbicida soluble en aceite que otros cloruros de amonio cuaternario menos solubles en agua, tales como polioxietilen (2-5) N-metil alquilcloruros de amonio y, por consiguiente, son ingredientes aceptables en composiciones de la invención. No obstante, se prefiere sin embargo que la cantidad del agente estabilizante no exceda alrededor de 6% en peso de la composición. Una cantidad estabilizante efectiva mínima de un agente estabilizante puede determinarse por la evaluación rutinaria de la estabilidad física en cualquier situación particular. Cantidades preferidas de tal agente estabilizante, por ejemplo cloruro de benzalconio, son de alrededor de 1% a alrededor de 6%, más preferiblemente alrededor de 1% a alrededor de 4%, en peso de la composición.

Aún más sorprendentemente, se ha encontrado que la estabilidad física puede mejorarse incluyendo un agente estabilizante no surfactante que es sustancialmente dispersado y asociado con la fase acuosa de composiciones de la invención. Por ejemplo, halogenuros de amonio orgánico (C_{1-6}) de bajo peso molecular, preferiblemente cloruros de amonio orgánico (C_{1-6}) tales como isopropilcloruro de amonio, pueden usarse, como lo puede el cloruro de amonio. Halogenuros de metal alcalino, preferiblemente cloruros de metal alcalino tales como cloruro de sodio o cloruro de potasio son también efectivos, como lo es el ácido clorhídrico. Donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato, cloruros solubles en agua preferidos son cloruro de amonio, cloruro de sodio y ácido clorhídrico. Ácido clorhídrico puede ser especialmente útil donde se desea un ajuste hacia abajo del pH de la fase acuosa. Una cantidad estabilizante efectiva de un cloruro soluble en agua en cualquier situación particular puede determinarse por evaluación rutinaria de estabilidad física como se indicó previamente. Donde se utilizan, cantidades preferidas de cloruros de amonio orgánico de bajo peso molecular, cloruro de amonio, cloruros de metal alcalino y/o ácido clorhídrico son aquellos que proporcionan

alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% ión de cloruro en peso de la composición.

Composiciones de la invención pueden contener además uno o más agentes de dispersión. Generalmente, cualquier surfactante no iónico conocido por ser efectivo como agente de dispersión para formulaciones herbicidas de concentrado líquidas puede usarse como agente de dispersión en una composición de la invención. No obstante, el agente de dispersión es preferiblemente uno o más surfactantes seleccionados de polioxietilen (2-20) alquiléteres y alquilfeniléteres, teniendo el término "alquilo" el mismo significado que en el contexto de los surfactantes de amina terciaria descritos más arriba. Preferiblemente, la cantidad de agentes de dispersión en una composición de la invención varían desde alrededor de 0.5% a alrededor de 5% en peso, y más preferiblemente desde alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso, de la composición.

Como se emplea aquí, tiene que anotarse que una cantidad del (de los) agente(s) emulsificante(s) seleccionado(s) "suficiente(s) para proporcionar una estabilidad física aceptable de la composición" puede determinarse fácilmente por un experto en el arte mediante evaluación de rutina de un rango de composiciones que tiene diferentes cantidades del (de los) agente(s) emulsificante(s). Típicamente, la estabilidad física de la composición es aceptable si no es evidente una separación de fases significativa luego del almacenamiento durante por lo menos 7 días a cualquier temperatura en el rango desde alrededor de 0°C a alrededor de 40°C. Donde la composición es una que adicionalmente requiere la presencia de un cloruro soluble en agua para estabilidad física aceptable, la evaluación de rutina de diferentes cantidades del (de los) agente(s) emulsificante(s) se conduce en la presencia de tal cloruro soluble en agua.

Además, una cantidad "estabilizante" de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados como se usan más arriba es una cantidad que proporciona estabilidad física aceptable de las composiciones como se define más arriba, cuando presentes junto con agente(s) emulsificante(s) en una cantidad insuficiente por sí mismos para proporcionar dicha estabilidad.

148
17/11/02

Un experto en el arte puede determinar fácilmente tal cantidad estabilizante mediante evaluación rutinaria de un rango de composiciones que tienen diferentes cantidades del (de los) cloruro(s) seleccionado(s).

Hay que anotar además que, tal como se usa más arriba, una cantidad del (los) agente(s) seleccionado(s) de dispersión "suficiente para proporcionar una dispersión aceptable de la composición al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas" puede determinarse fácilmente por un experto en el arte mediante evaluación rutinaria de un rango de composiciones que tienen diferentes cantidades del (de los) agente(s) de dispersión seleccionados. Un volumen apropiado de agua es aquel que al momento de la dilución de la composición proporciona una composición de tratamiento de aplicación que tiene una concentración de ingredientes activos adecuada para eliminar o controlar plantas susceptibles si se aplica al follaje de tales plantas. La dispersión de la composición en tal volumen de agua es aceptable si no se observa agregación visible o floculación de ingredientes insolubles en agua. Por lo tanto, una cantidad del (de los) agentes de dispersión seleccionados "no suficiente para desestabilizar la composición" es una cantidad menor que la que resulta en la composición que pierde la estabilidad física aceptable que ella tiene en la ausencia del (de los) agente(s) de dispersión. Tal cantidad puede determinarse fácilmente por un experto en el arte mediante evaluación rutinaria de un rango de composiciones que tienen diferentes cantidades del (de los) agente(s) de dispersión seleccionados.

Composiciones de la invención pueden contener opcionalmente ingredientes adicionales deseados, agrícolamente aceptables, incluyendo surfactantes de clases distintas de las definidas más arriba. Fuentes estándar de referencia de las cuales un experto en el arte puede seleccionar surfactantes apropiados, sin limitación a las clases mencionadas arriba, incluyen *Handbook of Industrial Surfactants*, Segunda Edición (1997) publicada por Gower, *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, North American and International Editions (1997) publicado por MC Publishing Company, e *International Cosmetic Ingredient Dictionary*, Sexta Edición

149
17

(1995) Volúmenes 1 y 2, publicado por la Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association.

Otros componentes opcionales de composiciones de la invención incluyen agentes para modificar color, viscosidad, propiedades de gelatinización, punto de congelamiento, higroscopicidad, comportamiento de formación de grumos, tasa de disolución, dispersibilidad, u otras características de formulación.

En una incorporación particularmente preferida de la invención, el pH de la fase acuosa de la composición se encuentra en un rango que conduce mínimamente a degradación química del herbicida soluble en aceite. El herbicida soluble en agua puede, en algunos casos, proporcionar naturalmente un pH en el rango deseado; en otros casos un ácido, *por ejemplo*, ácido clorhídrico, o base, *por ejemplo*, hidróxido de potasio o isopropilamina, pueden agregarse para ajustar el pH. El efecto del pH sobre la degradación del herbicida particular de elección, soluble en aceite, puede determinarse mediante pruebas empíricas, pero a menudo se conoce y se encuentra disponible en fuentes de referencia estándar tal como *The Pesticide Manual*, 11^a Edición (1997), publicado por el British Crop Protection Council.

Cuando un solvente orgánico se selecciona para el herbicida soluble en aceite de acuerdo con la presente invención, la partición del herbicida soluble en aceite está en forma tan predominante en la fase oleosa que el tiempo medio de residencia en la fase acuosa de moléculas individuales del herbicida soluble en aceite es extremadamente corto y, por consiguiente, la oportunidad de degradación química del herbicida soluble en aceite es muy pequeña. No obstante, el ajuste del pH como precisamente se describe es deseable para reducir aún más el potencial de degradación química y permitir la vida en estante lo más larga posible para la composición.

Un proceso para preparar una composición de la invención comprende mezclar los diferentes ingredientes en un recipiente adecuado. Es importante anotar que el mezclado no es crítico para la invención y que cualquier orden de adición de ingredientes es apropiado. No obstante, la

150
X
H

experiencia a la fecha sugiere que ciertos órdenes de adición en preparar composiciones de la invención requieren menor tiempo de reacción. Por lo tanto, un orden de adición preferido en la actualidad de los ingredientes implica agregar todos los surfactantes requeridos a solución acuosa concentrada del herbicida soluble en agua junto con un ácido o base para ajuste de pH, si se desea, para formar una primera mezcla. El herbicida soluble en aceite se agrega al solvente orgánico con agitación para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se añade entonces a la primera mezcla con agitación para formar composición final.

Un orden alternativo de adición implica mezclar una solución acuosa concentrada del herbicida soluble en agua junto con otros ingredientes opcionales, solubles en agua incluyendo un ácido o base para ajuste del pH, con agitación para formar una primera mezcla. El herbicida soluble en aceite se agrega entonces al solvente orgánico con agitación para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se agrega a la primera mezcla con agitación, a continuación se añaden los surfactantes. Se continúa la agitación hasta que se forma una composición físicamente estable.

En una composición particularmente preferida de la invención, el herbicida soluble en aceite es carfentrazone-etil, un herbicida PPO de la clase triazolinona, y el herbicida soluble en agua es una sal de N-(fosfometil)glicina ("glifosato").

Carfentrazone-etil, como se describe en Patente de los Estados Unidos No. 5,217,520 incorporada aquí por referencia, y conocido en otra forma como etil α ,2-dicloro-5-(4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)-4-fluorobencenopropionato, Número de Registro CAS 128639-02-1, es un ácido carboxílico sólido de alta fusión útil para control post-emergente principalmente de malezas de hojas anchas conocido por su rápida captación y pronta sintomología.

De otro lado, la N-(fosfometil)glicina es un herbicida de amplio espectro, ampliamente usado, que no necesariamente proporciona sintomología pronta. Por lo tanto, co-formulaciones de carfentrazone-etil y N-(fosfometil)glicina pueden beneficiarse del amplio espectro de control

de la N-(fosfonometil)glicina mientras que los pronto síntomas causados por el carfentrazone-etil pueden servir como un marcador que indique si una planta dada se ha tratado con la combinación. Composiciones contempladas de la invención que comprenden una sal de glifosato y una triazolinona soluble en aceite tal como carfentrazone-etil típicamente contienen alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos por litro de glifosato, expresados como equivalente ácido (g a.e./l). Se prefieren concentraciones más altas de glifosato en este rango, por ejemplo, alrededor de 300 a alrededor de 500 g a.e./l, aún más preferiblemente alrededor de 360 a alrededor de 500 g a.e./l.

Glifosato (N-fosfonometilglicina) en su sentido estricto un compuesto ácido, pero la palabra "glifosato" se emplea aquí en un sentido menos restrictivo, excepto donde el contexto lo dicta en otra forma, para comprender no sólo ácido de glifosato sino también sus sales, aductos y ésteres, y compuestos que se convierten en glifosato en los tejidos de las plantas o los cuales proporcionan en otra forma iones de glifosato. En la mayoría de las formulaciones comerciales de glifosato, el glifosato está presente como una sal soluble en agua. A este respecto, el glifosato es típico de la mayoría de las sustancias químicas exógenas que son ácidos o que forman aniones.

Sales herbicidas de glifosato se divulgan, por ejemplo, en Patentes de los Estados Unidos No. 3,799,758 a Franz, Patente de los Estados Unidos No. 3,853,530 a Franz, Patente de los Estados Unidos No. 4,140,513 a Prill, Patente de los Estados Unidos No. 4,315,765 a Large, Patente de los Estados Unidos No. 4,405,531 a Franz, Patente de los Estados Unidos No. 4,481,026 a Prisbylla y Patente de los Estados Unidos No. 4,507,250 a Bakel. En la mayoría de las sales divulgadas, el ión contrario al anión de glifosato es un catión no anfifílico, de peso molecular relativamente bajo. Típicas de tales sales son sales de metal alcalino, por ejemplo, sales de sodio y potasio; sal de amonio; y sales que tienen un catión de amonio, sulfonio o sulfoxonio sustituido con 1-3 grupos orgánicos que contienen en total 1-6 átomos de carbono, por ejemplo sales de dimetilamonio,

isopropilamonio, etanolamonio y trimetilsulfonio.

Formulaciones comerciales de sales de glifosato incluyen, por ejemplo, herbicidas de la marca Roundup®, la marca Accord®, la marca Roundup® Ultra y la marca Roundup® Xtra de Monsanto Company, los cuales contienen la sal de isopropilamonio, los herbicidas de la marca Roundup® Dry y la marca Rival® de Monsanto Company, los cuales contienen la sal de amonio, el herbicida de la marca Roundup® Geoforce de Monsanto Company, que contiene la sal de sodio, y el herbicida de la marca Touchdown® de Zeneca, el cual contiene la sal de trimetilsulfonio.

La selección de tasas de aplicación relacionadas con la provisión de un nivel deseado de actividad herbicida para una composición de la invención que contenga un herbicida específico soluble en agua y un herbicida específico soluble en aceite se cuenta dentro de las habilidades del técnico agrícola normal. Un experto en el arte reconocerá que condiciones vegetales individuales, condiciones de tiempo y crecimiento, así como la sustancia química exógena seleccionada, pueden afectar los resultados alcanzados al usar una composición de la presente invención. Donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato, se dispone de mucha información en la literatura publicada acerca de tasas de aplicación apropiadas. Más de dos décadas de uso de glifosato y estudios publicados relacionados a tal uso han proporcionado abundante información de la cual un profesional en el control de malezas puede seleccionar tasas de aplicación de glifosato que tienen un efecto herbicida en especies particulares en fases de crecimiento particulares en condiciones ambientales particulares. Generalmente, tasas preferidas de aplicación para glifosato están desde alrededor de 100 a alrededor de 2500 g a.e./ha, más preferiblemente desde alrededor de 250 a alrededor de 1500 g a.e./ha.

El método de la presente invención donde el herbicida soluble en agua es glifosato, más particularmente una sal de glifosato soluble en agua, puede aplicarse a cualquiera y a todas las especies de plantas en las cuales el glifosato es biológicamente efectivo como herbicida. Esto comprende una muy amplia variedad de especies de plantas en todo el mundo.

153
F

Análogamente, composiciones de la invención que contienen una sal de glifosato pueden aplicarse a cualquiera y todas las especies de plantas en las cuales el glifosato es biológicamente efectivo. Por lo tanto, por ejemplo, composiciones de la invención que contienen glifosato como ingrediente activo herbicida pueden aplicarse a una planta en una cantidad de herbicidamente efectiva, y pueden controlar efectivamente una o más especies de plantas de uno o más de los siguientes géneros sin restricción: *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*, *Malva*, *Oryza*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phragmites*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Pteridium*, *Pueraria*, *Rubus*, *Salsola*, *Setaria*, *Sida*, *Sinapis*, *Sorghum*, *Triticum*, *Typha*, *Ulex*, *Xanthium* y *Zea*.

Especies de hojas anchas anuales particularmente importantes para las cuales se utilizan composiciones de glifosato se ejemplifican sin limitación por las siguientes: velvetleaf (*Abutilon theophrasti*), pigweed (*Amaranthus* spp.), buttonweed (*Borreria* spp.), oilseed rape, canola, mostaza india, etc. (*Brassica* spp.), commelina (*Commelina* spp.), alfilerillo (*Erodium* spp.), girasol (*Helianthus* spp.), campanilla (*Ipomoea* spp.), kochia (*Kochia scoparia*), malva (*Malva* spp.), alforfón silvestre, smartweed, etc. (*Polygonum* spp.), verdolaga (*Portulaca* spp.), russian thistle (*Salsola* spp.), sida (*Sida* spp.), mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*) y cocklebur (*Xanthium* spp.)

Especies de hojas angostas anuales particularmente importantes para las cuales se utilizan las composiciones de glifosato se ejemplifican sin limitación por las siguientes: avenilla (*Avena fatua*), carpetgrass (*Axonopus* spp.), downy brome (*Bromus tectorum*), cizaña (*Digitaria* spp.), barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*), pie de gallina (*Eleusine indica*), annual ryegrass (*Lolium multiflorum*), arroz (*Oryza sativa*), ottochloa (*Ottochloa nodosa*), bahiagrass (*Paspalum notatum*), canarygrass (*Phalaris* spp.), cola de zorro (*Setaria* spp.), trigo (*Triticum aestivum*) y maíz (*Zea*

USA
X

mays).

Especies de hojas anchas perennes particularmente importantes para las cuales se utilizan composiciones de glifosato se ejemplifican sin limitación por las siguientes: artemisia (*Artemisia* spp.), cardo lechero (*Asclepias* spp.), cardo del Canadá (*Cirsium arvense*), manto blanco del campo (*Convolvulus arvensis*) y kudzu (*Pueraria* spp.).

Especies de hojas angostas perennes particularmente importantes para las cuales se utilizan las composiciones de glifosato se ejemplifican sin limitación por las siguientes: 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*), junco (*Phragmites* spp.), johnsongrass (*Sorghum halepense*) y anea (*Typha* spp.).

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

Así, por ejemplo, composiciones de glifosato/triazolinona de la presente invención, y un proceso para tratar plantas con tales composiciones, pueden ser útiles en cualquiera de las especies anteriores. En un proceso particular contemplado, una composición de tratamiento vegetal se forma al diluir una composición de la invención en un volumen apropiado de agua para aplicación a un campo. Preferiblemente, una composición de tratamiento vegetal que comprende glifosato y un herbicida de triazolinona tal como carfentrazone-etil se forma al diluir una composición de la presente invención en agua y la composición de tratamiento vegetal se aplica a malezas o plantas indeseadas para quemado. Como el glifosato es generalmente muy efectivo en controlar la mayoría de las malezas de pastos, el papel de la triazolinona en una composición de glifosato/triazolinona es especialmente para controlar malezas de hojas anchas y para actuar como marcador en la provisión de un quemado rápido

55
10
/

y síntomas visuales tempranos del tratamiento.

La aplicación de composiciones de tratamiento vegetal al follaje de plantas se realiza preferiblemente por aspersión, usando cualesquiera medios convencionales para rociar líquidos, tales como boquillas de aspersión o atomizadores de disco giratorio. Composiciones de la presente invención pueden utilizarse en técnicas agrícolas de precisión, en la cuales se emplea un aparato para variar la cantidad de sustancia química exógena aplicada a diferentes partes de un campo, dependiendo de variables tales como la especie de planta particular presente, la fase de crecimiento, el estado de humedad del suelo, etc. En una incorporación de tales técnicas, puede usarse un sistema de posicionamiento global operado con el aparato aspersor para aplicar la cantidad deseada de la composición a diferentes partes de un campo.

Una composición de tratamiento vegetal se diluye preferiblemente lo suficiente para rociarse fácilmente utilizando equipo de aspersión agrícola estándar. Tasas de aplicación adecuadas para la presente invención varían dependiendo de factores tales como el tipo y la concentración del ingrediente activo y la especie vegetal involucrada. Tasas útiles para aplicar una composición acuosa a un campo de follaje pueden variar desde alrededor de 25 a alrededor de 1,000 litros por hectárea (l/ha), preferiblemente alrededor de 50 a alrededor de 300 l/ha, mediante aplicación por aspersión.

--- --- --- ---

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se dan con fines ilustrativos únicamente y no pretenden limitar la órbita de la presente invención. En estos ejemplos, las cantidades porcentuales se refieren a porcentaje en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos 1 a 12 utilizaron Formulación L, obtenible de Monsanto

Company como MON 0139, la cual consta de 62% en peso de sal isopropilamonio de glifosato (IPA) en solución acuosa sin surfactante como ingrediente inicial. Formulación L contiene 570 g a.e./l de glifosato.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.37% ¹
cloruro de amonio	1.11%
2N ácido clorhídrico	11.31%
solvente (Aromatic 150)	11.93%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/1 5)	3.07%
emulsionador (Ethomeen C/1 5)	2.95%
dispersante (Surfonic L12-6)	2.09%

¹Equivalente a 41.77% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de amonio (0.45 g) se disolvió en 2N ácido clorhídrico (4.60 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.41 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0739 g) se disolvió en Aromatic 150 (4.85 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.25 g), Ethomeen C/15 (1.20 g) y Surfonic L12-6 (0.85 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

157
27
X

Ejemplo 2

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.48% ¹
cloruro de amonio	0.27%
Agua	3.62%
2N ácido clorhídrico	11.32%
solvente (Aromatic 150)	2.07%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	3.27%
emulsionador (Ethomeen C/I 5)	1.26%
dispersante (Surfonic L12-6)	2.07%

¹Equivalente a 41.84% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de amonio (0.11 g) se disolvió en agua (1.47 g) y 2N ácido clorhídrico (4.60 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.41 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0739 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.27 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.33 g), Ethomeen C/15 (0.51 g) y Surfonic L12-6 (0.84 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 3

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

158
17/

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	68.29% ¹
Agua	3.31%
2N ácido clorhídrico	11.53%
solvente (Aromatic 150)	10.65%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	4.36%
emulsionador (Ethomeen C/I 5)	0.00%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.67%

¹ Equivalente a 42.34% ingrediente activo IPA de glifosato.

MON 0139 (27.42g) se mezcló con agua (1.33 g) y 2N ácido clorhídrico (4.63 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0740 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.28 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.75 g) y Surfonic L12-6 (0.67 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 4

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.79% ¹
Agua	4.10%
2N ácido clorhídrico	11.37%
solvente (Aromatic 150)	10.57%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	4.33%

emulsionador (Ethomeen C/I 5)	0.00%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.66%

¹ Equivalente a 42.03% ingrediente activo IPA de glifosato.

MON 0139 (27.42 g) se mezcló con agua (1.66 g) y 2N ácido clorhídrico (4.60 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0740 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.28 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.75 g), y Surfonic L12-6 (0.67 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 5

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.84% ¹
Agua	2.47%
2N ácido clorhídrico	11.41%
solvente (Aromatic 150)	12.02%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	4.33%
emulsionador (Ethomeen C/I 5)	0.00%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.76%

¹ Equivalente a 42.06% ingrediente activo IPA de glifosato.

MON 0139 (27.42 g) se mezcló con agua (1.00 g) y 2N ácido clorhídrico (4.61 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0740 g) se disolvió en Solvente Aromatic 150 (4.86 g) para formar una

159
0
7

segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.75 g) y Surfonic L12-6 (0.71 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 6

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.71% ¹
Agua	2.30%
2N ácido clorhídrico	11.43%
solvente (Aromatic 150)	10.56%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/1 5)	6.27%
cloruro de sodio	0.96%
dispersante (Surfonic L12-6)	0.59%

¹ Equivalente a 41.98% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de sodio (0.39 g) se disolvió en agua (0.93 g) y 2N ácido clorhídrico (4.63 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.43 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0740 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.28 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (2.54 g) y Surfonic L12-6 (0.24 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La

microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 7

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.89% ¹
Agua	1.91%
2N ácido clorhídrico	11.41%
solvente (Aromatic 150)	12.03%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	5.00%
cloruro de sodio	0.40%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.19%

¹ Equivalente a 42.09% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de sodio (0.16 g) se disolvió en agua (0.77 g) y 2N ácido clorhídrico (4.61 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.43 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0740 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.86 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/I 5 (2.02 g) y Surfonic L12-6 (0.48 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 8

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

162
16

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.82% ¹
Agua	3.76%
2N ácido clorhídrico	10.39%
solvente (Aromatic 150)	12.01%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/l 5)	4.01%
cloruro de sodio	0.45%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.39%

¹ Equivalente a 42.05% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de sodio (0.18 g) se disolvió en agua (1.52 g) y 2N ácido clorhídrico (4.20 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.42 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0740 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.86 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/l 5 (1.62 g) y Surfonic L12-6 (0.56 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 9

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.72% ¹
Agua	5.39%
2N ácido clorhídrico	10.38%
solvente (Aromatic 150)	10.56%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%

163
74

emulsionador (Ethomeen T/l 5)	4.00%
cloruro de sodio	0.44%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.32%

¹ Equivalente a 41.99% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de sodio (0.18 g) se disolvió en agua (2.18 g) y 2N ácido clorhídrico (4.20 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.41 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.0739 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.27 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.62 g) y Surfonic L12-6 (0.54 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 10

Se preparó una composición de microemulsión que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.37% ¹
cloruro de amonio	1.11%
2N ácido clorhídrico	11.31%
solvente (Aromatic 150)	11.93%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/l 5)	3.07%
emulsionador (Ethomeen C/l 5)	2.95%
dispersante (Surfonic L12-6)	2.09%

¹ Equivalente a 41.77% ingrediente activo IPA de glifosato.

Cloruro de amonio (0.11 g) se disolvió en agua (1.47 g) y 2N ácido

clorhídrico (4.60 g) y la solución resultante se mezcló con MON 0139 (27.41 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.07 g) se disolvió en solvente Aromatic 150 (4.27 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (1.33 g), Ethomeen C/15 (0.51 g) y Surfonic L12-6 (0.84 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión amarillina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 50°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 11

El siguiente ejemplo demuestra el efecto de variar la cantidad de solvente usado en la formulación sobre la estabilidad del carfentrazone-etil en composiciones de la presente invención. Todas las composiciones se prepararon como se indica en los Ejemplos anteriores empleando la solución de sal IPA de glifosato MON 0139 y carfentrazone-etil. La cantidad y el tipo de solvente se variaron de acuerdo con lo indicado en la siguiente Tabla 1. Para la totalidad de las composiciones preparadas, se tomaron cinco alícuotas y se almacenaron en frascos de vidrio tapados. Las alícuotas se almacenaron a 0°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C), 40°C, 50°C y 60°C para acelerar cualquier degradación química del carfentrazone-etil que pudiera ocurrir. Luego de almacenar las alícuotas durante cuatro semanas (tres semanas para las muestras a 60°C), el carfentrazone-etil se ensayó mediante HPLC.

Los ensayos se compararon con los de las muestras recién preparadas de cada composición para determinar el grado de degradación química. Los resultados se muestran en Tabla 1 como porcentajes del carfentrazone-etil restante. Como se indica en la Tabla, SS 225 representa Sure Sol 225 como el solvente, Ar 150 representa Aromatic 150 como el solvente y Ar

200 representa Aromatic 200 como el solvente seleccionado. Los resultados representados como "--" indican que no se dispuso de datos para una muestra particular.

Tabla 1

Tipo Solvente	SS 225	SS 225	SS 225	SS 225	Ar 150	Ar 200	Ar 150
% Solvente	1.5	3.2	6.6	8.3	8.3	8.3	10.3
0°C	94	93	94	98	99	100	100
Temp. Ambiente	90	90	92	97	99	99	100
40°C	50	63	80	87	98	96	92
50°C	--	--	--	--	--	92	92
60°C	--	--	--	--	--	90	90

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra el efecto de composiciones de la invención para controlar malezas de hojas anchas y pastos. La prueba se llevó a cabo preparando una composición de microemulsión (Formulación MON 78402) como en Ejemplo 1 que tiene los siguientes ingredientes:

solución de sal IPA de glifosato (MON 0139)	67.80% ¹
cloruro de amonio/Cloruro de sodio	1.53%
2N ácido clorhídrico	10.39%
solvente (Aromatic 150/200)	10.57%
carfentrazone-etil (91.2% activo)	0.18%
emulsionador (Ethomeen T/I 5 y C/15)	6.06%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.58%

La composición de microemulsión se aplicó a un campo (1.0 lb a.i./a) que tenía malezas de 4-8 pulgadas en crecimiento activo. Como comparación, se llevó a cabo una prueba de campo separado en donde 0.25% de surfactante no iónico se agregó a la composición de microemulsión MON 78402 y se aplicó a un campo (1.0 lb a.i./a). Las formulaciones se aplicaron al campo utilizando un relleno ("*backpack*") de

166
X
6

CO₂ con 3 replicaciones por tratamiento en un volumen de aspersión de 10 galones por acre. Se evaluó el quemado a los 2 a 4 días después del tratamiento con una evaluación final de control a los 21 a 28 días luego del tratamiento.

La prueba se evaluó en cuanto a control de malezas de hojas anchas y pastos en comparación con datos de quemado estándar para formulaciones del herbicida de la marca Roundup® Ultra que comprenden sal de glifosato IPA como el único ingrediente activo herbicida. Las especies de malezas de hojas anchas evaluadas incluían p. lettuce, mustard, w. mustard, f. pennycress, dandelion, c. chickweed, sowthistle, c. primrose, w. buckwheat, henbit, cidweed, c. geranium, horseweed, Berro amargo, shepardspurse, velvetleaf, r. thistle, p. sida, h. sesbania, p. smartweed, kochia, morninglory, quelite morado, g. ragweed, c. waterhemp, pigweed, y cassia obtusifolia. Las especies de pastos evaluadas incluían Pasto azul anual, Raigrás Italiano, barnyardgrass, Pasto bromo aterciopelado y cola de zorro. Asimismo se evaluaron los efectos sobre cultivos tolerantes al glifosato tales como Roundup®-ready corn, soya y algodón. Los resultados se presentan en Tablas 2 y 3 a continuación como mejora porcentual sobre las aplicaciones del herbicida de la marca Roundup® Ultra. Tabla 2 incluye los resultados de la evaluación pronta a 2 a 4 días después del tratamiento y Tabla 3 presenta los resultados de la evaluación final a los 21 a 28 días después del tratamiento. Los resultados representados como "--" indican que no se dispuso de datos para una muestra particular.

Tabla 2

	MON 78402	MON 78402 + NIS
Malezas de Invierno		
P. Lettuce	15	—
Mustard	—	35
W. Mustard	5	--
F. Pennycress	10	--
Dandelion	20	—

167
28
X 6

C. Chickweed	-2	—
Sowthistle	21	20
C. Primrose	8	5
W. Buckwheat	0	-8
Henbit	4	9
Cudweed	4	--
C. Geranium	6	9
Horseweed	--	--
Berro amargo	10	12
Shepardspurse	24	20
Alfilaria	26	--
Malezas de Primavera/Verano		
Velvetleaf	41	33
R. Thistle	0	30
P. Sida	13	15
H. Sesbania	-5	-7
P. Smartweed	12	25
Kochia	0	15
Morninglory	37	30
Quelite morado	27	25
G. Ragweed	--	52
C. Waterhemp	--	24
Pigweed	9	--
Cassia obtusifolia	1	3
Pastos Anuales		
Pasto azul anual	5	--
Raigrás Italiano	0	--
Barnyardgrass	-1	-1
Pasto bromo aterciopelado	-2	0
Cola de zorro	3	7
Cultivos Roundup® -ready		
RR-Maíz	5	9
RR-Soya	31	25
RR-Algodón	50	40

Tabla 3

	MON 78402	MON 78402 + NIS
Malezas de Invierno		
P. Lettuce	7	--
Mustard	--	35
W. Mustard	1	--
F. Pennycress	4	--
Dandelion	-15	--
C. Chickweed	0	--
Sowthistle	-1	1
C. Primrose	-1	12
W. Buckwheat	3	4
Henbit	-3	2
Cudweed	0	--
C. Geranium	12	--
Horseweed	--	--
Berro amargo	0	0
Shepardspurse	7	13
Alfilaria	-15	--
Malezas de Primavera/Verano		
Velvetleaf	8	3
Cardo R. R. Thistle	--	-12
P. Sida	-5	0
H. Sesbania	3	3
P. Smartweed	-4	-3
Kochia	0	-7
Morninglory	15	17
Quelite morado	-3	-4
G. Ragweed	--	-7
C. Waterhemp	--	--
Pigweed	0	0
Cassia obtusifolia	-3	-2
Pastos Anuales		
Pasto azul anual	5	--
Raigrás Italiano	0	--
Barnyardgrass	-1	-1
Pasto bromo aterciopelado	-2	0

168
74

Cola de zorro	3	7
Cultivos Roundup® -ready		
RR-Maíz	5	9
RR-Soya	31	25
RR-Algodón	50	40

Ejemplo 13

Se preparó una composición de microemulsión (MON 78481) que tiene la siguiente composición:

solución de sal de potasio de glifosato (MON 76.27%¹
78623)

cloruro de sodio	0.36%
ácido fosfórico	2.87%
solvente (Aromatic 150)	10.38%
carfentrazone-etil (92.2% activo)	0.21%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	1.98%
emulsionador (Ethomeen C/12)	2.03%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.57%
agua	4.31%
colorante (amarillo)	0.01%

¹ 47.90% equivalente ácido de glifosato

Cloruro de sodio (45.5 g) se disolvió en agua (542.5 g) y ácido fosfórico (360.5 g) y la solución resultante se mezcló con MON 78623 (9591.0 g) para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (26.6 g) se disolvió en Aromatic 150 (1305.6 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (248.5 g), Ethomeen C/12 (255.5 g) y Surfonic L12-6 (197.5 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

Ejemplo 14

Se preparó una composición de microemulsión (MON 78482) que tiene la siguiente composición:

solución de sal de potasio de glifosato (47.8% a.e.)	76.56% ¹
cloruro de sodio	0.42%
ácido fosfórico	2.88%
solvente (Aromatic 150)	10.51%
carfentrazone-etil (92.2% activo)	0.11%
emulsionador (Ethomeen T/I 5)	1.98%
emulsionador (Ethomeen C/I2)	2.01%
dispersante (Surfonic L12-6)	1.34%
agua	4.19%

¹ 47.80% equivalente ácido de glifosato

Cloruro de sodio (0.15 g) se disolvió en agua (1.50 g) y ácido fosfórico (1.03 g). La solución resultante se mezcló con una solución de sal glifosato de potasio (27.40 g) que comprende 47.80% ingrediente activo de glifosato para formar una primera mezcla. Carfentrazone-etil (0.04 g) se disolvió en Aromatic 150 (3.76 g) para formar una segunda mezcla, la cual se agregó entonces a la primera mezcla con agitación. Finalmente, se agregaron surfactantes Ethomeen T/15 (0.71 g), Ethomeen C/12 (0.72 g) y Surfonic L12-6 (0.48 g) y se agitó toda la composición, usando un agitador eléctrico de pie, bajo agitación moderada durante 30 minutos.

La composición era una microemulsión ambarina clara físicamente estable a -10°C, temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) y 60°C. La microemulsión exhibió excelente dispersión en agua.

La anterior descripción de incorporaciones específicas de la presente invención no pretende ser un listado completo de cada posible incorporación de la invención. Personas expertas en este campo reconocerán que pueden hacerse modificaciones a las incorporaciones específicas descritas aquí, que estarían dentro de la órbita de la presente invención.

171
22
1

172
173
174
175**Lo que se Reivindica:**

1. Una composición de emulsión herbicida de concentrado líquida que comprende:

(i) un herbicida soluble en agua en agua, estando presente el herbicida soluble en agua en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(ii) un herbicida soluble en aceite presente en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(iii) una cantidad estabilizante de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánicos de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario suficientes para inhibir degradación sustancial del herbicida soluble en aceite; y

(iv) uno o más surfactantes presentes en una concentración suficiente para proporcionar estabilidad física aceptable de la emulsión y proporcionar dispersión aceptable de la emulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas;

en donde el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidinaa, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralina, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato,

etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamidron, metazacoloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacoloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacoloro, propanil, propacoloro, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfaron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiuron, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbamil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralinaa, triflusulfuron y vernolato.

2. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde la emulsión comprende una suspoemulsión, una microemulsión, o una macroemulsión.

3. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso de la composición.

4. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida

soluble en aceite varía desde alrededor de 20% a alrededor de 50% en peso de la composición.

5. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde la proporción de peso del herbicida soluble en agua a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1.

6. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde el herbicida soluble en agua se selecciona del grupo conformado por acifluorfen, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofen, flupropanato, fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2 3, 6-TBA, triclopir y sus sales solubles en agua.

7. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato.

8. Una composición como se expone en la reivindicación 7 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

9. Una composición como se expone en la reivindicación 7 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 300 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

10. Una composición como se expone en la reivindicación 7 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 360 a alrededor de

174
174

500 gramos a.e. glifosato por litro.

11. Una composición como se expone en la reivindicación 7 en donde la sal de glifosato es un metal alcalino, amonio, C₁₋₆alquilamonio, C₁₋₆alcanolamonio, o su sal de C₁₋₆alquilsulfonio.

12. Una composición como se expone en la reivindicación 11 en donde la sal de glifosato es la sal de isopropilamonio o su sal de potasio.

13. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde el herbicida soluble en aceite comprende un herbicida inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO) seleccionado del grupo conformado por azafenidinaa, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazona tidiazimin.

14. Una composición como se expone en la reivindicación 1 que comprende además un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua, en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de alrededor de 4 o mayor.

15. Una composición como se expone en la reivindicación 14 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 75:1.

16. Una composición como se expone en la reivindicación 14 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1.

17. Una composición como se expone en la reivindicación 14 en

donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

18. Una composición como se expone en la reivindicación 14 en donde el solvente orgánico es un solvente aromático.

19. Una composición como se expone en la reivindicación 14 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de por lo menos alrededor de 5 o mayor.

20. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde el agente estabilizante de cloruro soluble en agua está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de ión cloruro de desde alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% en peso.

21. Una composición como se expone en la reivindicación 20 en donde el agente estabilizante de cloruro soluble en agua comprende cloruro de amonio, cloruro de sodio, ácido clorhídrico o su combinación.

22. Una composición como se expone en la reivindicación 1 en donde la concentración total de todos los surfactantes presentes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso.

23. Una composición como se expone en la reivindicación 1 que comprende además uno o más surfactantes seleccionados del grupo conformado por alquilaminas terciarias de polioxietileno (2-20) y alquiléteraminas terciarias de polioxietileno (2-20).

24. Una composición como se expone en la reivindicación 23 en donde dichas alquilaminas y alquiléteraminas tienen cadenas alquílicas que poseen desde alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono.

176
7/7
/

177
177

25. Una composición como se expone en la reivindicación 23 en donde dicho(s) surfactante(s) de alquilamina y/o alquiléteramina comprende(n) alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso de la composición.

26. Una composición como se expone en la reivindicación 1 que comprende además uno o más surfactantes no iónicos seleccionados del grupo conformado por éteres alquílicos de polioxietileno (2-20) y éteres alquilfenílicos de polioxietileno (2-20).

27. Una composición como se expone en la reivindicación 26 en donde el(los) surfactante(s) no iónico(s) está(n) presente(s) en una concentración de alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso de la composición.

28. Una composición de emulsión herbicida de concentrado líquida que comprende:

(i) un herbicida soluble en agua en agua, estando presente el herbicida soluble en agua en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(ii) un herbicida soluble en aceite presente en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(iii) un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua;

(iv) por lo menos un agente emulsificante que tiene una funcionalidad de amina terciaria; y

(v) una cantidad estabilizante de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánicos de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario suficientes para inhibir

degradación sustancial del herbicida soluble en aceite;

en donde el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidinaa, azimsulfuron, benfluralin, benfaresate, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralinaa, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacoloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, ethoflimesate, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacoloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propacloro, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbamil, trialato, triasulfuron,

tribenuron, trietazina, trifluralm, triflusulfuron y vernolato.

29. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde la emulsión comprende una suspoemulsión, una microemulsión, o una macroemulsión.

30. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso de la composición.

31. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 20% a alrededor de 50% en peso de la composición.

32. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde la proporción de peso del herbicida soluble en agua al herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1.

33. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde el herbicida soluble en agua se selecciona del grupo conformado por acifluorfen, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichloiprop difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofen, flupropanato, fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2 3, 6-TBA, triclopir y sus sales solubles en agua.

34. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato.

35. Una composición como se expone en la reivindicación 34 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

36. Una composición como se expone en la reivindicación 34 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 300 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

37. Una composición como se expone en la reivindicación 34 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 360 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

38. Una composición como se expone en la reivindicación 34 en donde la sal de glifosato es un metal alcalino, amonio, C₁₋₆alquilamonio, C₁₋₆alcanolamonio, o su sal de C₁₋₆alquilsulfonio.

39. Una composición como se expone en la reivindicación 38 en donde la sal de glifosato es la sal de isopropilamonio o su sal de potasio.

40. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde el herbicida soluble en aceite comprende un herbicida inhibidor de protoporifinógeno oxidasa (PPO) seleccionado del grupo conformado por azafenidinaa, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazone y tidiazimina.

41. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida

10/22/01

soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de alrededor de 4 o mayor.

42. Una composición como se expone en la reivindicación 41 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 75:1.

43. Una composición como se expone en la reivindicación 41 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1.

44. Una composición como se expone en la reivindicación 41 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

45. Una composición como se expone en la reivindicación 41 en donde el solvente orgánico es un solvente aromático.

46. Una composición como se expone en la reivindicación 41 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de por lo menos alrededor de 5 o mayor.

47. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde el agente estabilizante de cloruro soluble en agua está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de ión cloruro de desde alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% en peso.

48. Una composición como se expone en la reivindicación 47 en donde el agente estabilizante de cloruro soluble en agua comprende cloruro de amonio, cloruro de sodio, ácido clorhídrico o su combinación.

49. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde la concentración total de todos los surfactantes presentes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso.

50. Una composición como se expone en la reivindicación 28 en donde dicho(s) agente(s) emulsificante(s) se selecciona(n) del grupo conformado por alquilaminas terciarias de polioxietileno (2-20) y alquiléteraminas terciarias de polioxietileno (2-20).

51. Una composición como se expone en la reivindicación 50 en donde dichas alquilaminas y alquiléteraminas tienen cadenas alquílicas que poseen desde alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono.

52. Una composición como se expone en la reivindicación 50 en donde dicho(s) surfactante(s) de alquilamina y/o alquiléteramina comprende(n) alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso de la composición.

53. Una composición como se expone en la reivindicación 28 que comprende además uno o más surfactantes no iónicos seleccionados del grupo conformado por éteres alquílicos de polioxietileno (2-20) y éteres alquilfenílicos de polioxietileno (2-20).

54. Una composición como se expone en la reivindicación 53 en donde el(los) surfactante(s) no iónico(s) está(n) presente(s) en una concentración de alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso de la composición.

55. Una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que tiene una fase acuosa continua y una fase oleosa discontinua, comprendiendo la composición:

(i) un herbicida soluble en agua en dicha fase acuosa, estando

183
18/1

presente el herbicida soluble en agua en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(ii) un herbicida soluble en aceite en dicha fase de aceite, estando presente el herbicida soluble en aceite en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible; y

(iii) por lo menos un agente emulsificante que tiene una funcionalidad de amina terciaria, estando presente el agente emulsificante en una concentración suficiente para proporcionar estabilidad física aceptable de la microemulsión;

en donde el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidinaa, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralinaa, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacoloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacoloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacoloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron,

104
103
102
101

norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propacloro, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralinaa, triflusulfuron y vernolato.

56. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso de la composición.

57. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 20% a alrededor de 50% en peso de la composición.

58. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde la proporción de peso del herbicida soluble en agua a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1.

59. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde el herbicida soluble en agua se selecciona del grupo conformado por ofacifluorfen, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofen, flupropanato,

17655

fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2 3, 6-TBA, triclopir y sus sales solubles en agua.

60. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato.

61. Una composición como se expone en la reivindicación 60 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

62. Una composición como se expone en la reivindicación 60 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 300 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

63. Una composición como se expone en la reivindicación 60 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 360 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

64. Una composición como se expone en la reivindicación 60 en donde la sal de glifosato es un metal alcalino, amonio, C_{1-6} alquilamonio, C_{1-6} alcanolamonio, o su sal de C_{1-6} alquilsulfonio.

65. Una composición como se expone en la reivindicación 64 en donde la sal de glifosato es la sal de isopropilamonio o su sal de potasio,

66. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde el herbicida soluble en aceite comprende un herbicida inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO) seleccionado del grupo conformado por azafenidinaa, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato,

186
177

flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazone y tidiazimina.

67. Una composición como se expone en la reivindicación 55 que comprende además un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua en dicha fase de aceite, en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de alrededor de 4 o mayor.

68. Una composición como se expone en la reivindicación 67 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 75:1.

69. Una composición como se expone en la reivindicación 67 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1.

70. Una composición como se expone en la reivindicación 67 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

71. Una composición como se expone en la reivindicación 67 en donde el solvente orgánico es un solvente aromático.

72. Una composición como se expone en la reivindicación 67 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de por lo menos alrededor de 5 o mayor.

73. Una composición como se expone en la reivindicación 55 que

18.7
/

comprende además un agente estabilizante presente en una concentración suficientes para inhibir degradación sustancial del herbicida soluble en aceite.

74. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde el agente estabilizante comprende uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánicos de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario.

75. Una composición como se expone en la reivindicación 74 en donde el agente estabilizante está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de ión cloruro de desde alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% en peso.

76. Una composición como se expone en la reivindicación 74 en donde el agente estabilizante comprende cloruro de amonio, cloruro de sodio, ácido clorhídrico o su combinación.

77. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde la concentración total de todos los surfactantes presentes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso.

78. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde el agente(s) emulsificante comprende uno o más surfactantes seleccionados del grupo conformado por alquilaminas terciarias de polioxietileno (2-20) y alquiléteraminas terciarias de polioxietileno (2-20).

79. Una composición como se expone en la reivindicación 78 en donde dicha alquilaminas y alquiléteraminas tienen cadenas alquílicas que poseen desde alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono.

188
/ 27

80. Una composición como se expone en la reivindicación 78 en donde dicho surfactante(s) de alquilamina y/o alquiléteramina comprende alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso de la composición.

81. Una composición como se expone en la reivindicación 55 que comprende además uno o más agentes de dispersión presentes en una concentración suficiente para proporcionar dispersión aceptable de la microemulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas, pero no suficiente para desestabilizar sustancialmente la microemulsión previa a dicha dilución.

82. Una composición como se expone en la reivindicación 81 en donde dicho(s) agente(s) de dispersión comprende(n) uno o más surfactantes no iónicos seleccionados del grupo conformado por éteres alquílicos de polioxietileno (2-20) y éteres alquilfenílicos de polioxietileno (2-20).

83. Una composición como se expone en la reivindicación 82 en donde el surfactante(s) no iónico(s) está(n) presente(s) en una concentración de alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso de la composición.

84. Una composición como se expone en la reivindicación 55 en donde la fase acuosa tiene un pH en un rango que conduce mínimamente a degradación química del herbicida soluble en agua,

85. Una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que tiene una fase acuosa continua y una fase oleosa discontinua, comprendiendo la composición:

(i) un herbicida soluble en agua en dicha fase acuosa, estando presente el herbicida soluble en agua en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

109
148

(ii) un herbicida soluble en aceite en dicha fase de aceite, estando presente el herbicida soluble en aceite en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(iii) una cantidad estabilizante de uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánicos de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario; y

(iv) uno o más surfactantes presentes en una concentración suficiente para proporcionar estabilidad física aceptable de la emulsión y proporciona dispersión aceptable de la emulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas;

en donde el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidinaa, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralinaa, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimeruron, dimepiperato, dimetacoloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildyroron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato,

190
751

monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propacloro, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralinaa, triflusulfuron y vernolato.

86. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso de la composición.

87. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 20% a alrededor de 50% en peso de la composición.

88. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde la proporción de peso del herbicida soluble en agua a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1.

89. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde el herbicida soluble en agua se selecciona del grupo conformado por ofacifluorfen, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop difenzoquat, diquat, endotal, fenae,

16/2/91

fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofen, flupropanato, fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2 3, 6-TBA, triclopir y sus sales solubles en agua.

90. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato.

91. Una composición como se expone en la reivindicación 90 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

92. Una composición como se expone en la reivindicación 90 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 300 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

93. Una composición como se expone en la reivindicación 90 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 360 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

94. Una composición como se expone en la reivindicación 90 en donde la sal de glifosato es un metal alcalino, amonio, C_{1-6} alquilamonio, C_{1-6} alcanolamonio, o su sal de C_{1-6} alquilsulfonio.

95. Una composición como se expone en la reivindicación 94 en donde la sal de glifosato es la sal de isopropilamonio o su sal de potasio.

96. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde el herbicida soluble en aceite comprende un herbicida inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO) seleccionado del grupo conformado por

azafenidinaa, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazone y tidiazimina.

97. Una composición como se expone en la reivindicación 85 que comprende además un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua en dicha fase de aceite, en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de alrededor de 4 o mayor.

98. Una composición como se expone en la reivindicación 97 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 75:1.

99. Una composición como se expone en la reivindicación 97 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1.

100. Una composición como se expone en la reivindicación 97 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

101. Una composición como se expone en la reivindicación 97 en donde el solvente orgánico es un solvente aromático.

102. Una composición como se expone en la reivindicación 97 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de por lo menos alrededor de 5 o mayor.

192
1/23/1

103. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde dicho agente estabilizante de cloruro soluble en agua está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de ión cloruro de desde alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% en peso.

104. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde dicho agente estabilizante de cloruro soluble en agua comprende cloruro de amonio, cloruro de sodio, ácido clorhídrico o su combinación.

105. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde la concentración total de todos los surfactantes presentes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso.

106. Una composición como se expone en la reivindicación 85 que comprende además uno o más surfactantes seleccionados del grupo conformado por alquilaminas terciarias de polioxietileno (2-20) y alquiléteraminas terciarias de polioxietileno (2-20).

107. Una composición como se expone en la reivindicación 106 en donde dichas alquilaminas y alquiléteraminas tienen cadenas alquílicas que poseen desde alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono.

108. Una composición como se expone en la reivindicación 106 en donde dicho(s) surfactante(s) de alquilamina y/o alquiléteramina comprende(n) alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso de la composición.

109. Una composición como se expone en la reivindicación 85 que comprende además uno o más surfactantes no iónicos seleccionados del grupo conformado por éteres alquílicos de polioxietileno (2-20) y éteres alquifenílicos de polioxietileno (2-20).

193
/ 44

110. Una composición como se expone en la reivindicación 109 en donde el(los) surfactante(s) no iónico(s) está(n) presente(s) en una concentración de alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso de la composición.

111. Una composición como se expone en la reivindicación 85 en donde la fase acuosa tiene un pH en un rango que conduce mínimamente a degradación química del herbicida soluble en agua.

112. Una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que tiene una fase acuosa continua y una fase oleosa discontinua, comprendiendo la composición:

(i) un herbicida soluble en agua en dicha fase acuosa, estando presente el herbicida soluble en agua en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(ii) un herbicida soluble en aceite en dicha fase de aceite, estando presente el herbicida soluble en aceite en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(iii) un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua en dicha fase de aceite, en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo de, de alrededor de 4 o mayor;

(iv) por lo menos un agente emulsificante que tiene una funcionalidad de amina terciaria, estando presente el agente emulsificante en una concentración suficiente para proporcionar estabilidad física aceptable de la microemulsión;

(v) un agente estabilizante presente en una concentración suficientes para inhibir degradación sustancial del herbicida soluble en aceite; y

(vi) uno o más agentes de dispersión presentes en una concentración

194
1/16/

46.95

suficiente para proporcionar dispersión aceptable de la microemulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas, pero no suficiente para desestabilizar la microemulsión previa a dicha dilución;

en donde el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo conformado por acetocloro, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidinaa, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, bensulfuron-metil, bensulida, benzfendizone, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butacloro, butafenacil, butamifos, butralinaa, butilato, cafenstrole, carbetamida, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etil, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetil, clortiamida, cinidon-etil, cinmetilin, cinosulfuron, clomazone, clomeprop, cloransulam-metil, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, daimuron, desmedifam, desmetrin, diclobenil, diflufenican, dimefuron, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diuron, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metil, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etil, fenuron, flamprop-metil, flazasulfuron, fluazolato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptil, flurtamona, flutiacet-metil, halosulfuron, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenzotiazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalina, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, pebulato, pendimetalina, pentanocloro, pentoxazone, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfuron, prodiamina, profluazol, prometon, prometrina, propacloro, propanil, propacloro, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etil, pyrazogyl, pirazolinato, pirazosulfuron-etil, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metil, quinclorac, quinmerac, rimsulfuron, siduron, simazina,

simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiurón, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimin, tifensulfuron, tiobencarb, tiocarbazil, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifluralinaa, triflusulfuron y vernolato.

113. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso de la composición.

114. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la concentración combinada del herbicida soluble en agua y el herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 20% a alrededor de 50% en peso de la composición.

115. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la proporción de peso del herbicida soluble en agua a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1.

116. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde el herbicida soluble en agua se selecciona del grupo conformado por acifluorfen, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bialafos, bromacil, bromoxinil, cloramben, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofen, flupropanato, fomesafen, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2 3, 6-TBA, triclopir y sus sales solubles en agua.

117. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en

1998 197

donde el herbicida soluble en agua es una sal de glifosato.

118. Una composición como se expone en la reivindicación 117 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

119. Una composición como se expone en la reivindicación 117 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 300 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

120. Una composición como se expone en la reivindicación 117 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 360 a alrededor de 500 gramos a.e. glifosato por litro.

121. Una composición como se expone en la reivindicación 117 en donde la sal de glifosato es un metal alcalino, amonio, C_{1-6} alquilamonio, C_{1-6} alcanolamonio, o su sal de C_{1-6} alquilsulfonio.

122. Una composición como se expone en la reivindicación 121 en donde la sal de glifosato es la sal de isopropilamonio o su sal de potasio.

123. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde el herbicida soluble en aceite comprende un herbicida inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO) seleccionado del grupo conformado por azafenidinaa, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon, pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazona y tidiazimina.

124. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 75:1.

198
1441

125. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1.

126. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida soluble en aceite varía desde alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

127. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde el solvente orgánico es un solvente aromático.

128. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de por lo menos alrededor de 5 o mayor.

129. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde el agente estabilizante comprende uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánicos de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario.

130. Una composición como se expone en la reivindicación 129 en donde el agente estabilizante está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de ión cloruro de desde alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% en peso.

131. Una composición como se expone en la reivindicación 129 en donde el agente estabilizante comprende cloruro de amonio, cloruro de sodio, ácido clorhídrico o su combinación.

199
2008

132. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la concentración total de todos los surfactantes presentes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso.

133. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde el(los) agente(s) emulsificante(s) comprende(n) uno o más surfactantes seleccionados del grupo conformado por alquilaminas terciarias de polioxietileno (2-20) y alquiléteraminas terciarias de polioxietileno (2-20).

134. Una composición como se expone en la reivindicación 133 en donde dichas alquilaminas y alquiléteraminas tienen cadenas alquílicas que poseen desde alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono.

135. Una composición como se expone en la reivindicación 133 en donde dicho(s) surfactante(s) de alquilamina y/o alquiléteramina comprende(n) alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso de la composición.

136. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde dicho(s) agente(s) de dispersión comprende(n) uno o más surfactantes no iónicos seleccionados del grupo conformado por éteres alquílicos de polioxietileno (2-20) y éteres alquilfenílicos de polioxietileno (2-20).

137. Una composición como se expone en la reivindicación 136 en donde el(los) surfactante(s) no iónico(s) está(n) presente(s) en una concentración de alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso de la composición.

138. Una composición como se expone en la reivindicación 112 en donde la fase acuosa tiene un pH en un rango que conduce mínimamente a

degradación química del herbicida soluble en agua.

139. Una composición de microemulsión herbicida de concentrado líquida que comprende:

(i) una fase acuosa continua que comprende N-(fosfonometil)glicina o su sal, estando presente la N-(fosfonometil)glicina en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(ii) una fase de aceite discontinua que comprende un herbicida inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO) soluble en aceite, estando presente el herbicida PPO en una concentración que es biológicamente efectiva cuando la composición se diluye en un volumen apropiado de agua y se aplica al follaje de una planta susceptible;

(iii) un solvente orgánico sustancialmente no miscible en agua en dicha fase de aceite, en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida soluble en aceite tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de alrededor de 4 o mayor;

(iv) por lo menos un agente emulsificante que tiene una funcionalidad de amina terciaria, estando presente el agente emulsificante en una concentración suficiente para proporcionar estabilidad física aceptable de la microemulsión;

(v) un agente estabilizante presente en una concentración suficiente para inhibir degradación sustancial del Herbicida PPO; y

(vi) uno o más agentes de dispersión presentes en una concentración suficiente para proporcionar dispersión aceptable de la microemulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas, pero no suficiente para desestabilizar la microemulsión previa a dicha dilución;

en donde el herbicida PPO se selecciona del grupo conformado por azafenidinaa, benzfendizone, butafenacil, cinidon-etil, fluazolato, flumiclorac-pentil, flumioxazin, flutiacet-metil, oxadiargyl, oxadiazon,

pentoxazone, profluazol, piraflufen-etil, pyrazogyl, sulfentrazona y tidiazimina.

140. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la concentración combinada de N-(fosfonometil)glicina y el herbicida PPO varía desde alrededor de 5% a alrededor de 50% en peso de la composición.

141. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la concentración combinada de N-(fosfonometil)glicina y el herbicida PPO varía desde alrededor de 20% a alrededor de 50% en peso de la composición.

142. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la proporción de peso de N-(fosfonometil)glicina a herbicida PPO varía desde alrededor de 190:1 a alrededor de 1:1.

143. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde dicha N-(fosfonometil)glicina es un metal alcalino, amonio, C₁₋₆alquilamonio, C₁₋₆alcanolamonio, o su sal de C₁₋₆alquilsulfonio.

144. Una composición como se expone en la reivindicación 143 en donde la sal de N-(fosfonometil)glicina es la sal de isopropilamonio o su sal de potasio.

145. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 50 a alrededor de 500 gramos a.e. N-(fosfonometil)glicina por litro.

146. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 300 a alrededor de 500 gramos a.e. N-(fosfonometil)glicina por litro.

2002/05734

201
203

147. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde dicha composición contiene desde alrededor de 360 a alrededor de 500 gramos a.e. N-(fosfonometil)glicina por litro.

148. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida PPO varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 75:1.

149. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida PPO varía desde alrededor de 3:1 a alrededor de 60:1.

150. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la proporción de peso de solvente orgánico a herbicida PPO varía desde alrededor de 5:1 a alrededor de 50:1.

151. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde el solvente orgánico es un solvente aromático.

152. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde el solvente orgánico se selecciona de tal modo que el herbicida PPO tenga un coeficiente de partición solvente orgánico/agua, expresado como un logaritmo, de por lo menos alrededor de 5 o mayor.

153. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde el agente estabilizante comprende uno o más cloruros solubles en agua seleccionados de ácido clorhídrico, cloruros de metal alcalino, cloruro de amonio, cloruros de amonio orgánicos de bajo peso molecular y surfactantes de cloruro de amonio cuaternario.

154. Una composición como se expone en la reivindicación 153 en

2024-103

donde el agente estabilizante está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de ión cloruro de desde alrededor de 0.5% a alrededor de 2.5% en peso.

155. Una composición como se expone en la reivindicación 154 en donde el agente estabilizante comprende cloruro de amonio, cloruro de sodio, ácido clorhídrico o su combinación.

156. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la concentración total de todos los surfactantes presentes en la composición es menos de alrededor de 12% en peso,

157. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde el(los) agente(s) emulsificante(s) comprende(n) uno o más surfactantes seleccionados del grupo conformado por alquilaminas terciarias de polioxietileno (2-20) y alquiléteraminas terciarias de polioxietileno (2-20).

158. Una composición como se expone en la reivindicación 157 en donde dicha alquilaminas y alquiléteraminas tienen cadenas alquílicas que poseen desde alrededor de 12 a alrededor de 18 átomos de carbono.

159. Una composición como se expone en la reivindicación 157 en donde dicho(s) surfactante(s) de alquilamina y/o alquiléteramina comprende(n) alrededor de 3% a alrededor de 10% en peso de la composición.

160. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde dicho(s) agente(s) de dispersión comprende(n) uno o más surfactantes no iónicos seleccionados del grupo conformado por éteres alquílicos de polioxietileno (2-20) y éteres alquilfenílicos de polioxietileno (2-20).

161. Una composición como se expone en la reivindicación 160 en donde el surfactante(s) no iónico(s) está(n) presente(s) en una concentración de alrededor de 0.5% a alrededor de 3% en peso de la composición.

162. Una composición como se expone en la reivindicación 139 en donde la fase acuosa tiene un pH en un rango que conduce mínimamente a degradación química del N-(fosfonometil)glicina.

163. Un proceso para controlar el crecimiento de plantas indeseadas, o para eliminarlas, proceso que comprende:
diluir una composición herbicida de concentrado líquida de la reivindicación 1 en un volumen apropiado de agua para formar una composición para el tratamiento vegetal; y,
aplicar dicha composición para el tratamiento vegetal al follaje de dichas plantas indeseadas.

164. Un proceso como se expone en la reivindicación 163 en donde el herbicida soluble en agua presente en la composición es una sal de N-(fosfonometil)glicina.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(Artículo 36 y Regla 70 PCT)

205

No. de Expediente del Solicitante o Apoderado 39-21 (51861)A	PROCEDIMIENTO POSTERIOR véase comunicación sobre el envío del Informe de examen preliminar internacional (Formulario PCT/IPEA/416)	
No. Solicitud Internacional PCT / US02/ 05734	Fecha Internacional de Presentación (día/mes/año) 14/02/2002	Fecha de Prioridad (día/mes/año) 14/02/2001
Clasificación Internacional de Patente (IPC) o Clasificación Nacional e IPC A01N25/04		
Solicitante MONSANTO TECHNOLOGY LLC et al.		

1. Este informe de examen preliminar internacional fue elaborado por esta Oficina Encargada del Examen Preliminar Internacional y se envía al solicitante según Artículo 36.

2. Este INFORME comprende un total de 9 hojas, inclusive esta portada

☐ Además se adjuntan ANEXOS al informe; en este caso se trata de hojas con descripciones, reivindicaciones y/o dibujos, que se modificaron y que sirven de base a este informe, y/o hojas con correcciones efectuadas por esta oficina (véase Regla 70.16 y Sección 607 de las Instrucciones administrativas al PCT).

Estos anexos comprenden en total de hojas.

3. Este informe contiene datos con respecto a los siguientes puntos:

- I ☒ Base del Informe
- II ☐ Prioridad
- III ☒ Sin elaboración de un dictamen sobre novedad, actividad inventiva y posibilidad de aplicación industrial
- IV ☐ Uniformidad deficiente de la invención
- V ☒ Comprobación justificada según Artículo 35(2) con respecto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial; documentos y explicaciones en apoyo de esta comprobación
- VI ☐ Ciertos documentos enumerados
- VII ☐ Ciertas deficiencias del registro internacional
- VIII ☐ Ciertas observaciones relacionadas con la solicitud internacional

Fecha de presentación de la petición 12/09/2002	Fecha de la conclusión de este Informe 06.05.2003
Nombre y dirección postal de la oficina encargada del examen internacional:  Oficina Europea de Patentes D-80298 Munich Tel.: +49 89 2399 - 0 Tx.: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4485	Empleado Autorizado Molina de Alba, J Teléfono No. +49 89 2399 - 7823 

**INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL**

Solicitud Internacional No. PCT/US02/05734

20/7/2006

I. Base del Informe

1. Con respecto a los elementos de la solicitud internacional (*hojas intercambiables que se han suministrado a la Oficina receptora en respuesta a una invitación bajo Artículo 14 se mencionan en este informe como "presentadas originalmente" y no se anexan a este informe puesto que no contienen correcciones (Reglas 70.16 y 70.17)*):
Descripción, páginas:

1-46 como presentadas originalmente

Reivindicaciones, No.:

1-164 como presentadas originalmente

2. En lo concerniente al idioma, todos los elementos indicados más arriba estuvieron a disposición de esta Administración o le fueron enviados en el idioma en el cual se radicó la solicitud internacional, salvo indicación en contrario consignada bajo este punto.

Estos elementos estuvieron a disposición de esta Administración o le fueron enviados en el idioma siguiente: , que es:

- ☐ el idioma de una traducción enviada para efectos de la búsqueda internacional (según la regla 23.1 (b)).
☐ el idioma de publicación de la solicitud internacional (según la regla 48.3 (b)).
☐ el idioma de la traducción enviada para efectos del examen preliminar internacional (según la regla 55.2 y/o 55.3).

3. En lo que concierne a cualquier secuencia de nucleótidos o aminoácidos divulgada en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional se llevó a cabo sobre la base del listado de secuencias:

- ☐ contenido en la solicitud internacional, por escrito.
☐ Presentado con la solicitud internacional, en formato de lectura por computador.
☐ remitido posteriormente a la administración, por escrito.
☐ remitido posteriormente a la administración, en formato de lectura por computador.
☐ se ha prestado la declaración, según la cual el listado de secuencias por escrito y suministrado posteriormente no va más allá de la divulgación hecha en la solicitud tal como se radicó.
☐ se ha prestado la declaración, según la cual las informaciones registradas en formato de lectura por computador son idénticas a las de los listados de secuencias, presentados por escrito.

4. Las modificaciones han acarreado la anulación:

- ☐ de la descripción, páginas:
☐ de las reivindicaciones, Nos.:
☐ de los dibujos, hojas:

5. ☐ El presente informe se preparó sin tener en cuenta (algunas de) las modificaciones, que se consideraron que van más allá de la exposición de la invención (regla 70.2 (c))

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No. PCT/US02/05734

(Toda hoja intercambiable que incluya modificaciones de esta índole debe indicarse en el punto 1 y anexarse al presente informe.)

6. Observaciones adicionales, si son necesarias:

III. Sin elaboración de un dictamen sobre novedad, actividad inventiva y posibilidad de aplicación industrial

1. Los interrogantes en cuanto a si la invención reivindicada parece ser novedosa, implicar una actividad inventiva (no ser obvia), o tener posibilidad de aplicación industrial no se han examinado con respecto a:

- ☐ la solicitud internacional en su totalidad,
- ☒ reivindicaciones, Nos. 28-84, 112-162

porque:

- ☐ la aplicación internacional citada, o las reivindicaciones citadas Nos. se refieren al asunto en cuestión que no requieren un examen preliminar internacional (*especificar*):
 - ☐ la descripción, reivindicaciones o dibujos (*Indicar elementos particulares más adelante*) o las reivindicaciones citadas Nos. son tan ambiguas que no pudo formarse un concepto significativo (*especificar*):
 - ☐ las reivindicaciones, o las reivindicaciones citadas Nos. están tan inadecuadamente fundamentadas por la descripción que no pudo formarse un concepto significativo.
 - ☒ no se ha establecido un reporte de búsqueda internacional por las citadas reivindicaciones Nos. 28-84, 112-162
2. No puede llevarse a cabo un examen preliminar internacional significativo debido a que el listado de secuencia de aminoácidos y/o nucleótidos no cumple la norma contemplada en Anexo C de las Instrucciones Administrativas:
- ☐ la forma escrita no se ha suministrado o no cumple la norma.
 - ☐ el formato de lectura en computador no se ha suministrado o no cumple la norma.

V. Declaración motivada bajo Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

1. DECLARACIÓN

Novedad (N)	Si:	Reivindicaciones	1-27, 85-111, 163, 164
	No:	Reivindicaciones	
Actividad Inventiva (IS)	Si:	Reivindicaciones	1-27, 85-111, 163, 164
	No:	Reivindicaciones	1-14
Possibilidad de Aplicación Industrial (IA)	Si:	Reivindicaciones	1-27, 85-111, 163, 164

**INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL**

Solicitud Internacional No. PCT/US02/05734

No: Reivindicaciones

2. Citas y explicaciones
Véase hoja separada

209
270

1) Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: EP-A-0 617 894 (MONSANTO EUROPE SA) 5 de octubre 1994 (1994-10-05)

D2: WO 90 07277 A (MONSANTO CO) 12 de Julio de 1990 (1990-07-12)

2) La presente solicitud se relaciona con emulsiones aceite-en-agua estables o microemulsiones que comprenden un herbicida soluble en agua y un herbicida soluble en aceite. Estas composiciones comprenden además una fuente de aniones de cloruro como estabilizador y uno o más surfactantes, o un agente emulsificante que tiene una amina terciaria. En una incorporación, una microemulsión comprende glifosato como el herbicida soluble en agua y un herbicida inhibidor de protoporfirinógeno oxidasa (PPO) como el herbicida soluble en aceite. La microemulsión comprende además un solvente orgánico no miscible en agua, por lo menos un agente emulsificante que tiene una funcionalidad de amina terciaria, un agente estabilizante para inhibir la degradación del herbicida PPO, y uno o más agentes de dispersión.

3) Referencia Ítem III

Tal como se manifesto previamente en el Informe de Búsqueda Internacional, la presente solicitud carece de unidad. La razón de ello es la falta de un concepto inventivo general que vincule las reivindicaciones independientes 1, 28, 55, y 112. Las características comunes que vinculan dichas reivindicaciones son (i) un herbicida soluble en agua en agua y (ii) un herbicida soluble en aceite (como se define en las reivindicaciones mencionadas). Como emulsiones de concentrado herbicida que comprenden dichas características parecen ser conocidas en el arte (véase, es decir, D2, extracto), la presente solicitud tiene que dividirse en 4 invenciones diferentes. La base del presente informe es el tema correspondiente a la primera de dichas invenciones, que se define por las reivindicaciones 1 a 27, 85 a 111, 163, y 164, de acuerdo con la única parte de la solicitud para la cual se ha expedido un Informe de Búsqueda Internacional (ISR).

4) Referencia Ítem V

4.1 Novedad (Art. 33(2) PCT)

Ninguno de los documentos en el arte previo disponible divulga emulsiones herbicidas de concentrado líquido que comprenden (i) un herbicida soluble en agua en agua, (ii) un herbicida soluble en aceite del listado dado en la reivindicación independiente 1, (iii) una cantidad estabilizante de un cloruro soluble en agua como se define en Reivindicación 1, y (iv) uno o más surfactantes. El tema de

012112

reivindicaciones 1 a 27, 85 a 111, 163, y 164 se considera por consiguiente que es novedoso.

4.2 Actividad Inventiva (Art. 33(3) PCT)

Documento D1 divulga (véase extracto) composiciones herbicidas de concentrado líquido que comprenden:

- (i) por lo menos 15% en peso de **glifosato o su sal**;
- (ii) un tipo **éter difenílico** insoluble en agua de herbicida en una proporción en peso glifosato:éter difenílico de desde 10:1 a 100:1;
- (iii) 5 a 25% en peso de un componente **tensoactivo**, que comprende una mezcla de una **amina grasa alcoxilada** con un surfactante químicamente de otra clase;
- (iv) 0 a 10% en peso de **solvente**;
- (v) 1 a 25% en peso de un **agente de compatibilidad**;
- (vi) **agua** a 100%.

De acuerdo con una incorporación preferida, el componente surfactante es una mezcla de una amina grasa alcoxilada y una sal de amonio cuaternario opcionalmente alcoxilada, tal como cloruro de dimetil bencil amonio (página 5, renglones 11-13), y las composiciones resultantes son microemulsiones claras o traslúcidas o soluciones micelares (página 5, renglones 14-15).

El tema de la Reivindicación independiente 1 difiere de D1, el cual se considera que es el arte previo más próximo, en que el **herbicida insoluble en agua** es distinto de éter difenílico, y en que no contiene ningún **agente de compatibilidad** a base de alcohol. El problema a resolverse por la presente invención puede considerarse por lo tanto como proveer una emulsión herbicida de concentrado **alternativa**. El intercambio de un herbicida de éter difenílico por un herbicida equivalente soluble en aceite en la composición de D1 se considera como un diseño obvio que no implica una actividad inventiva. No obstante, no existe alusión en el arte previo disponible que indique o sugiera que la supresión del agente de compatibilidad esencial de D1 puede compensarse por el efecto estabilizante de un cloruro soluble en agua como se define en Reivindicación 1.

Por consiguiente, el tema de las reivindicaciones 1 a 27, 85 a 111, 163, y 164 se considera que implica una actividad inventiva como se requiere por Artículo 33(3) PCT.

212311

4.3 Posibilidad de Aplicación Industrial (Art. 33(4) PCT)

Como se reconoce por las reivindicaciones 1 a 27, 85 a 111, 163, y 164.

5) Comentarios Adicionales:

5.1 El presente conjunto de reivindicaciones no cumple los requerimientos de la Regla 6.1 (a) PCT en que el número de reivindicaciones no es razonable en consideración de la índole de la invención reivindicada.

5.2 Es claro de la descripción en página 20, renglones 18-23 que la presencia de un solvente orgánico no miscible en agua es esencial para la definición de la presente invención, puesto que este solvente tiene que estar en capacidad de disolver completamente el herbicida soluble en aceite y evitar la degradación química del último. Adicionalmente, en vista de los ejemplos, que en todos los casos contienen un solvente aromático, no es creíble que la supresión de esta característica de las composiciones reivindicadas resultaría en una emulsión exitosa como se reivindica. Puesto que la Reivindicación independiente 1 no contiene estas características, no satisface el requerimiento que es consecuencia del Artículo 6 PCT tomado en combinación con Regla 6.3(b) PCT que cualquier reivindicación independiente tiene que contener todas las características técnicas esenciales a la definición de la invención.

5.3 Reivindicaciones 1 y 85 no satisfacen los requerimientos de Artículo 6 PCT en que el asunto para el cual se busca protección no está definido claramente. Las siguientes características funcionales se definen vaga y ambiguamente y no permiten a la persona experta determinar cuáles características técnicas son necesarias para realizar las funciones establecidas:

- "una cantidad estabilizante...suficiente para inhibir degradación sustancial del herbicida soluble en aceite"; y
- "uno o más surfactantes presentes en una concentración suficiente para proporcionar estabilidad física aceptable de la emulsión y proveer dispersión aceptable de la emulsión al momento de su dilución en un volumen apropiado de agua para aplicación a plantas.

Para superar esta objeción, se sugieren la incorporación del tema de las reivindicaciones dependientes 20 y 22 en la Reivindicación 1 y la incorporación de las reivindicaciones 103 y 105 en la Reivindicación 85.

5.4 Los términos relativos "bajo peso molecular" empleados en las reivindicaciones 1 y 85, y "sustancialmente en las reivindicaciones 14 y 102 no tienen significado bien reconocido y dejan al lector en duda en cuanto

212
312

al significado de la característica técnica a las cuales se refieren, haciendo por ello confusa la definición del tema de dichas reivindicaciones (Artículo 6 PCT).

5.5 Reivindicación 111 no está soportada por la descripción (Artículo 6 PCT). Adicionalmente el hecho que pudiera ser necesario un ajuste del pH para el desempeño exitoso de las emulsiones reivindicadas plantea una duda acerca de la divulgación suficiente de la invención, puesto que este problema ni su solución se han discutido en la descripción (Regla 5.1 (iii) PCT).

5.6 Las siguientes reivindicaciones no están soportadas por la descripción (Artículo 6 PCT);

-Reivindicaciones 8 a 10 y 91 a 93 no están soportadas por la descripción puesto que el pasaje en página 27, renglones 6-11 se refiere a composición de glifosato que comprende glifosato y triazolinona soluble en aceite. Sin embargo, la restricción que el herbicida soluble en aceite es una triazolinona no se contempla en las reivindicaciones anteriormente mencionadas.

-Reivindicaciones 18 y 101 no están soportadas por la descripción (Artículo 6 PCT) puesto que en página 20, renglones 13-14, se indica que un solvente aromático es especialmente preferido donde un herbicida soluble en agua es una sal de glifosato, y no para cualquier herbicida soluble en agua como es el caso en las reivindicaciones 18 y 101.

-Falta igualmente una clara contraparte que soporte las reivindicaciones 21, 104, 25 y 108 en la descripción.

5.7 Reivindicación 85 se ha presentado como una reivindicación independiente, mientras que de hecho es una reivindicación dependiente de la Reivindicación 2 (Regla 6.4(a)PCT).

5.8 El uso sistemático del término "alrededor" en las reivindicaciones y la descripción no es aceptable (Artículo 6 PCT).

5.9 La expresión "2-20" usada en las Reivindicaciones 23, 26, 106, y 109 entre paréntesis hace confusas dichas reivindicaciones. Estas reivindicaciones deben reformularse, sin paréntesis, de tal manera que su contenido no dé lugar a ambigüedad (Artículo 6 PCT).

5.10 La declaración vaga e imprecisa en la descripción en página 11, renglones 14-15, en página 30, renglones 28-29, y en página 46, renglones 7-10 así como las expresiones "sin restricción" o "sin limitación" en páginas 28 y 29 implican que el tema para el cual se busca protección puede ser diferente del definido por las reivindicaciones, traduciéndose por ello en falta de claridad (Artículo 6 PCT) cuando se utilizan para interpretarlos (véase también las Guías PCT,

**INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL – HOJA SEPARADA**

Solicitud internacional No. PCT/US02/05734

1/14/213

III-4.3a).

5.11 Las unidades cPs, lb/a, u galones/acre empleadas en página 12, renglones 14-16 y en ejemplo 12 no se expresan adicionalmente en términos de las unidades estipuladas por Regla 10.1/(a)/y/(b)PCT.

5.12 La frase "incorporada aquí por referencia" en página 17, renglones 2-3 y página 26, renglones 28-29 es especulativa y no debe aceptarse (Guías C-II, 4.17).

5.13 Contrario a los requerimientos de Regla 5.1(a)(ii) PCT, el arte anterior relevante divulgado en los documentos D1 y D2 no se menciona en la descripción, ni estos documentos se identifican allí.

5.14 La descripción debe adaptarse a cualquier reformulación nueva de las reivindicaciones redactadas por el solicitante en respuesta a esta comunicación. Al obrar en esa forma, deben tenerse en mente los requerimientos del Artículo 19.2 PCT. La IPEA apreciaría además que el solicitante mencione el soporte descriptivo para cualquier reforma por venir y agregue las reformas manuscritas a las reformas que él hará en respuesta a esta comunicación.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

		USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	MODELO DE UTILIDAD	()	(x)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.		()	(x)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	(x)
- Descripción de la invención.		()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.		()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()		
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.		()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()		
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.		()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()		

Firma Responsable:

Federico Novellino
12-08-2003

Fecha:

295



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
RAMIRO CASTRO DUQUE
Apoderado
MONSANTO TECHNOLOGY LLC

Oficio N° 08161

ASUNTO:	Radicación N°	03-89209
	Solicitud internacional	PCT/US2002/05734
	Fecha inicio fase nacional	14/09/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	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, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- ☐ La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos 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 Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 OCT. 2003.