PETITORIO

AS: 105.061

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 07-089715- -00000-0000
Fecha: 2007-08-31 16:09:01 Dep: 2020 NUECREACIONE
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL!
Act: 411 PRESENTACION Folios: 550

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

04/09/2007

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, Missouri 63167, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América Lugar de Constitución: Estados Unidos de América Teléfono: Fax: E-mail	**IDENTIFICACIÓN** C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual_____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO Dirección: Cra. 7 No. 71-21 Torre B – Piso 4, Bogotá, Colombia. Teléfono: 744-2200 Fax: 742-2200 E-mail:	**IDENTIFICACIÓN** C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 80.410.337 TP 57492
4 INVENTOR (ES) (72)	**Nombre:** Stephen D. PROSCH, Michael E. SEITZ, Eric A. HAUPFEAR, Eduardo CASANOVA, Peter E. ROGERS, David R. EATON, David Z. BECHER. **Dirección:** 1717 Carman Valley Drive, Ballwin, MO 63021, US; 3275 Dublin Boulevard, Dublin, CA 94555, US; 5452 Legend Court, St. Charles, MO 63304, US; 15680 Coventry Farm Drive, Chesterfield, MO 63016, US; 2027 Firethorn Drive, St. Louis, MO 63131, US; 421 Central Place, St. Louis, MO 63122, US; 12829 Mariners Point Court, St. Louis, MO 63141 US (Respectivamente). **Nacionalidad o Domicilio:** Estados Unidos de América (Respectivamente).	

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2006/007871 Fecha 03-03-2006
Publicación Internacional No WO 2006/096617 A2 Fecha 14-09-2006

6 Título (54): MITIGACIÓN DE LA NECROSIS EN PLANTAS DE ALGODÓN TRANSGÉNICAS TOLERANTES AL GLIFOSATO CON FORMULACIONES HERBICIDAS DE GLIFOSATO

7 Clasificación Internacional (51): A01N25/32 ; 57/20; A01P13/02

8 Prioridad SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
US	04-03-2005	60/659,001
US	01-09-2005	60/713,948

9 Comprobante de pago No. 07-62,573 113523 **Fecha** 31-08-2007

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

10 **ANEXOS**

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. $482.000
- [x] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [x] Poderes, si fuere el caso. **Fotocopia autenticada**
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [x] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] 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 acredite 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.
- [x] Otros: Tarjeta de Propietarios
  Documentos PCT

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA:

C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

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

As 105061

3 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 07-089715- -00000-0000

Fecha: 2007-08-31 16:09:01 Dep: 2020 NUECREACIONI
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 550

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 62,573
FECHA : AGOSTO 3 DE 2007

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	51101691	03/08/2007	45,240,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL : $	482,000.00

[redacted] CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

105601

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
14 September 2006 (14.09.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/096617 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

(21) International Application Number:
PCT/US2006/007871

(22) International Filing Date: 3 March 2006 (03.03.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/659,001 4 March 2005 (04.03.2005) US
60/713,948 1 September 2005 (01.09.2005) US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **PROSCH, Stephen, D.** [US/US]; 1717 Carman Valley Drive, Ballwin, MO 63021 (US). **SEITZ, Michael, E.** [US/US]; 3275 Dublin Boulevard, Dublin, CA 94555 (US). **HAUPFEAR, Eric, A.** [US/US]; 5452 Legend Court, St. Charles, MO 63304 (US). **CASANOVA, Eduardo** [US/US]; 15680 Coventry Farm Drive, Chesterfield, MO 63016 (US). **ROGERS, Peter, E.** [US/US]; 2027 Firethorn Drive, St. Louis, MO 63131 (US). **EATON, David, R.** [US/US]; 421 Central Place, St. Louis, MO 63122 (US). **BECHER, David, Z.** [US/US]; 12829 Mariners Point Court, St. Louis, MO 63141 (US).

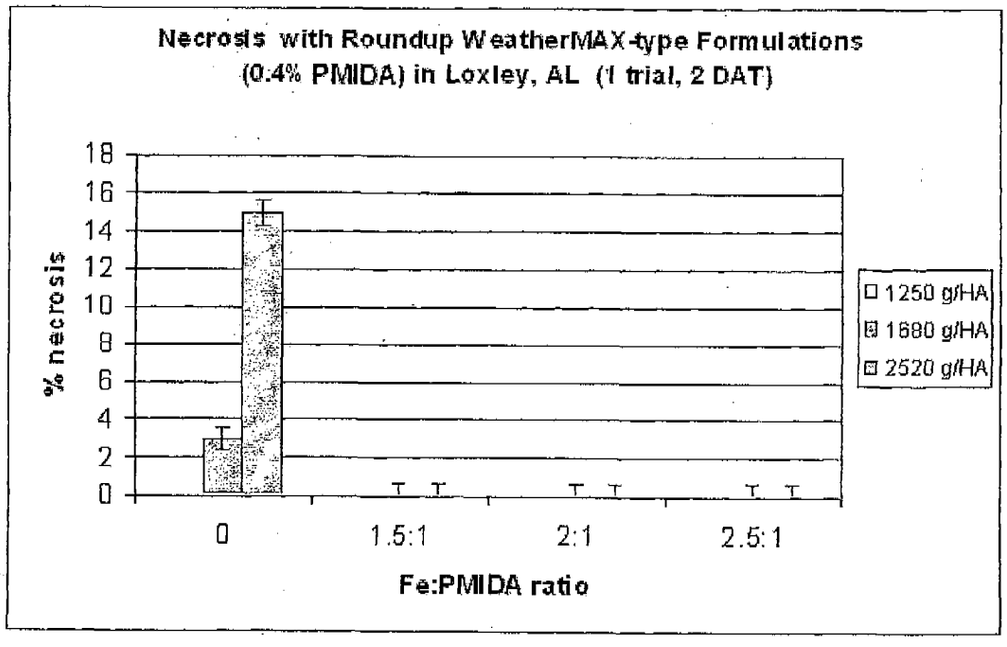
(74) Agent: **KEIL, Vincent, M.**; Senniger Powers, 1 Metropolitan Square, 16th Floor, St. Louis, MO 63102 (US).

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

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,

[Continued on next page]

(54) Title: MITIGATING NECROSIS IN TRANSGENIC GLYPHOSATE-TOLERANT COTTON PLANTS TREATED WITH HERBICIDAL GLYPHOSATE FORMULATIONS



(57) Abstract: This invention relates generally to improved methods and herbicidal glyphosate compositions for use in controlling the growth of weeds and unwanted vegetation, and particularly for use in controlling weeds in a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants by over-the-top, foliar application of a herbicidal glyphosate formulation.

WO 2006/096617 A2

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

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

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.

MITIGATING NECROSIS IN TRANSGENIC GLYPHOSATE-TOLERANT COTTON PLANTS TREATED WITH HERBICIDAL GLYPHOSATE FORMULATIONS

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] This invention relates generally to improved methods for controlling weeds in a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants by over-the-top, foliar application of a herbicidal glyphosate formulation. The present invention is further directed to herbicidal glyphosate compositions useful in practicing the weed control methods disclosed herein.

[0002] Cotton (i.e., *Gossypium hirsutum*) provides an ideal fiber for textile manufacture as well as oil for human consumption, feed for livestock and base chemicals for a variety of industrial products. Cotton production is well-established in the United States and many other areas of the world. As in other cultivated crops, weeds can cause significant yield losses and require careful management by the grower as they interfere through their competition for available resources including water, nutrients and light. In cotton, weeds can also impede harvest and have a negative economic impact on the grower by not only reducing cotton lint yields, but also lint quality. Weed control practices in cotton have included cultural, mechanical, biological and chemical methods. Among these, chemical weed control has been widely adopted along with the use of tillage (e.g., seed bed preparation, tillage) and cultural (e.g., crop rotation, field selection) methods.

[0003] N-(phosphonomethyl)glycine, known in the agricultural chemical art as glyphosate, is a highly effective and commercially important broad spectrum phytotoxicant useful in controlling the growth of germinating seeds, emerging seedlings, maturing and established woody and herbaceous vegetation, and aquatic plants. Glyphosate is used as a post-

emergent herbicide to control the growth of a wide variety of annual and perennial grass and broadleaf weed species in cultivated crop lands, including cotton production, and is the active ingredient in the ROUNDUP family of herbicides available from Monsanto Company (Saint Louis, MO).

[0004] Glyphosate and salts thereof are conveniently applied in aqueous herbicidal formulations, usually containing one or more surfactants, to the foliar tissues (i.e., the leaves or other photosynthesizing organs) of the target plant. After application, the glyphosate is absorbed by the foliar tissues and translocated throughout the plant. Glyphosate noncompetitively blocks an important biochemical pathway that is common to virtually all plants. More specifically, glyphosate inhibits the shikimic acid pathway that leads to the biosynthesis of aromatic amino acids. Glyphosate inhibits the conversion of phosphoenolpyruvic acid and 3-phosphoshikimic acid to 5-enolpyruvyl-3-phosphoshikimic acid by inhibiting the enzyme 5-enolpyruvyl-3-phosphoshikimic acid synthase (EPSP synthase or EPSPS) found in plants.

[0005] Advances in genetic engineering have provided the requisite tools to transform cotton and other cultivated plants to contain foreign genes for improvement of certain agronomic traits and the quality of the product. One such trait of particular agronomic and environmental importance is herbicide tolerance, in particular, tolerance to glyphosate herbicide. Glyphosate-resistant or tolerant crop plants may reduce the need for tillage to control weeds, thereby effectively reducing soil erosion. Further, glyphosate-tolerant crop plants provide greater simplicity and flexibility in attaining adequate weed control.

[0006] Glyphosate-tolerant cotton can be produced, for example, by introducing into the genome of the plant, the capacity to express various native and variant plant or bacterial EPSPS enzymes that have a lower affinity for

glyphosate and therefore retain their catalytic activity in the presence of glyphosate (See, for example, U.S. Patent Nos. 5,633,435, 5,094,945, 4,535,060, 6,040,497 and 6,740,488). Glyphosate-tolerance has been introduced into cotton plants and is a successful product now widely used in cotton production. The current commercial ROUNDUP READY cotton event designated 1445 available from Monsanto Company provides excellent resistance to glyphosate. Glyphosate is typically applied over-the-top (OTT) of ROUNDUP READY cotton from emergence through the four leaf node stage of development (e.g., at rates of up to about 0.75 pounds glyphosate acid equivalent per acre (lb a.e./A or about 0.84 kg a.e./ha). ROUNDUP READY cotton varieties used in combination with ROUNDUP glyphosate herbicidal formulations have become the standard program for weed management in cotton production in the United States. The primary advantage to growers for using the ROUNDUP READY cotton system is that it allows simple and convenient application of glyphosate, a broad spectrum, post-emergence herbicide, to effectively control weeds and grasses with excellent crop safety and less dependence on pre-plant herbicide applications. Other benefits include a better fit into no-till and reduced tillage systems. ROUNDUP READY cotton has expanded the options for weed management and made the practice of weed control much easier, less expensive and more flexible. Growers have reported making fewer trips across fields to apply herbicides as well as making fewer cultivation trips, which conserves fuel and reduces soil erosion. Glyphosate-tolerant cotton, therefore, decreases the environmental risks posed by herbicides while at the same time increasing the efficacy of necessary chemical weed control.

[0007] Although widely accepted as a standard in cotton production, ROUNDUP READY cotton varieties do however impose some limitations on the grower. ROUNDUP READY cotton varieties possess reproductive bodies that are susceptible to

glyphosate-mediated injury that may, in some cases, result in delayed maturity or reproductive injury as measured by flower pollen shed, flower drop, boll drop, and/or lint yield loss. Accordingly, in order to avoid or minimize such reproductive injury, over-the-top applications of glyphosate herbicides to cotton plants grown from seed of ROUNDUP READY cotton event 1445 and progeny thereof are generally discontinued from the fifth leaf node stage and beyond (e.g., through layby) and instead glyphosate is usually applied as a post-directed spray between the crop rows during this period of growth in order to minimize contact with the cotton plants. Directed herbicide application requires specialized equipment that is often susceptible to misapplication, must be operated at lower speeds and requires a greater number of trips per acre compared to broadcast applicators.

[0008] It is believed that the lack of reproductive glyphosate tolerance that limits later stage foliar application of glyphosate to cotton plants corresponding to ROUNDUP READY cotton event designated 1445 is the result of insufficient CP4 EPSPS expression in critical tissues, higher sensitivity of these tissues to glyphosate, and accumulation of high amounts of glyphosate in those strong sink tissues. Recently, as disclosed in International Publication No. WO 2004/072235, Monsanto Company has developed a new glyphosate-tolerant cotton event (designated MON 88913, to be commercially named ROUNDUP READY FLEX cotton and having seed deposited with American Type Culture Collection with Accession No. PTA-4854) to provide cotton growers with an improved product for management of economically damaging weeds. ROUNDUP READY FLEX cotton provides an increased margin of fruit retention and crop safety, due to increased tolerance to glyphosate in reproductive tissues. This allows for an expanded window for over-the-top ground application of glyphosate agricultural herbicides (e.g., at rates of up to

about 1.125 pounds glyphosate acid equivalent per acre (lb a.e./A or about 1.26 kg a.e./ha) extending from cotton emergence up to layby, the critical timing for weed control in cotton. Through these enhanced treatment opportunities, the grower can more effectively manage weed control in cotton using over-the-top herbicide applications as compared to post-directed or hooded-sprayer applications.

[0009] Despite the widely-recognized advantages in weed control provided by ROUNDUP READY and ROUNDUP READY FLEX cotton, it has been observed that these transgenic cotton varieties, under certain environmental conditions, exhibit a susceptibility to leaf tissue necrosis following over-the-top application of glyphosate herbicides. In the case of over-the-top application of glyphosate herbicides to ROUNDUP READY FLEX cotton at later stages of plant development, the appearance of necrotic lesions on the treated cotton plants may appear to be more pronounced due to the more fully developed canopy and greater available leaf area. This phenomenon is rare and such leaf injury, if it is encountered at all, is generally limited with little or no further expression of injury and the cotton plants recover with essentially no yield loss or deleterious effect on fertility under standard or recommended ROUNDUP treatment protocols. In particular, the cotton apical growing point and subsequent leaves appear unaffected.

[0010] Accordingly, there exists a need for methods and herbicidal glyphosate formulations useful for over-the-top, foliar application to transgenic glyphosate-tolerant cotton plants that are effective in weed control and consistently avoid inducing significant leaf necrosis in the treated plants in the variable environmental conditions that may be encountered during the growing season.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0011] As discussed in detail below, in accordance with the present invention, it has been discovered that the leaf necrosis phenomenon sometimes observed in transgenic glyphosate-tolerant cotton plants following over-the-top application of glyphosate herbicides and under certain growing conditions is induced, at least in part, by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) and/or salts thereof which are often present at relatively low concentrations in glyphosate herbicidal formulations. The present invention encompasses various aspects and embodiments directed to strategies for mitigating PMIDA-induced necrosis in transgenic glyphosate-tolerant cotton plants treated with herbicidal glyphosate formulations, including methods of weed control, glyphosate herbicidal compositions and formulations for use in the practice of such weed control methods as well as methods of manufacturing technical grade glyphosate product for use in preparing such glyphosate herbicidal compositions and formulations. Although the present invention has specific application in mitigating PMIDA-induced necrosis in transgenic glyphosate-tolerant cotton plants, many aspects and embodiments of the invention disclosed herein have wider application.

[0012] Accordingly, in various embodiments, methods are provided for selectively controlling weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants. The methods comprise applying a sufficient amount of a herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof to the crop foliage and weeds to control growth of the weeds. In some embodiments, the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants have increased glyphosate tolerance in vegetative and reproductive tissues such that application of the herbicidal glyphosate formulation when at

least five leaf nodes are present on a cotton plant of the crop does not incur significant glyphosate-mediated reproductive injury to the plant. In one embodiment, the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and salts thereof present in the glyphosate formulation and the application rate of the herbicidal glyphosate formulation are controlled so as to not induce significant leaf necrosis in the cotton plants.

[0013] In another embodiment, the glyphosate formulation comprises N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof and a safening agent in a concentration sufficient to inhibit significant leaf necrosis in the crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the glyphosate formulation.

[0014] In another embodiment, the herbicidal glyphosate formulation applied to the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprises N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof and an adjuvant other than an alkoxylated alkylamine. The adjuvant is present in an amount effective to decrease cell membrane permeability within the crop to decrease cellular uptake of the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof in the crop treated with the formulation as compared to crops treated with an application mixture having the same composition as the formulation except that an alkoxylated alkylamine is substituted for the adjuvant.

[0015] Alternatively, the herbicidal glyphosate formulation comprises N-(phosphonomethyl)glycine, predominantly in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of alkali metal salts, alkylamine salts and alkanolamine salts of N-(phosphonomethyl)glycine, N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof and a safening agent comprising an adjuvant. The concentration of the adjuvant in the herbicidal

glyphosate formulation is selected such that the rate of transfer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof into the foliar tissues of the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants is sufficiently slow to inhibit significant leaf necrosis in the crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the glyphosate formulation.

[0016] The present invention further provides herbicidal glyphosate compositions (e.g., spray solutions, tank mixes and concentrates) useful for killing or controlling the growth of weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants as well as in other weed control applications. In one embodiment, the composition comprises N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, and a safening agent in a concentration sufficient to inhibit significant leaf necrosis in the crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the glyphosate composition. Suitable safening agents may be selected from the group consisting of metal ions, antioxidants, humectants, light absorbing compounds, and mixtures thereof.

[0017] In another embodiment, the aqueous herbicidal concentrate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof and less than 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof. The composition further comprises aminomethylphosphonic acid and the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid is not more than 0.25:1; or the composition further comprises at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate

ester; or the N-(phosphonomethyl)glycine is present predominantly in the form of the potassium, dipotassium, monoammonium, diammonium, sodium, monoethanolamine, n-propylamine, ethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine or trimethylsulfonium salt thereof; or the composition further comprises a surfactant component comprising an alkoxylated alkylamine and an alkoxylated phosphate ester; or the N-(phosphonomethyl)glycine is present predominantly in the form of the isopropylamine salt thereof.

[0018] In another embodiment, the herbicidal glyphosate composition comprises N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of alkali metal salts, alkylamine salts and alkanolamine salts of N-(phosphonomethyl)glycine; N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof; and a safening agent comprising an adjuvant in a concentration selected such that the rate of transfer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof into the foliar tissues of the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants is sufficiently slow to inhibit significant leaf necrosis in the crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the glyphosate formulation.

[0019] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, the concentration of the N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof being at least about 360 or more grams per liter on an acid equivalent basis; N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof; a metal ion safening agent that is subject to formation of a complex or salt with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof, wherein the molar ratio of metal ions to N-

(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is at least about 0.4:1; and a surfactant component comprising at least one cationic surfactant.

[0020] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof; less than 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof; and aminomethylphosphonic acid (acid equivalent), wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid is not more than 0.25:1.

[0021] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, and at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

[0022] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the potassium, dipotassium, monoammonium, diammonium, sodium, monoethanolamine, n-propylamine, ethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine or trimethylsulfonium salt thereof, and less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof.

[0023] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-

(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, and at least one surfactant component comprising an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

[0024] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the isopropylamine salt thereof, and less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof.

[0025] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof; less than 0.45 wt.% of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on a glyphosate, acid equivalent (a.e.), basis; and aminomethylphosphonic acid, wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof (acid equivalent) to aminomethylphosphonic acid (acid equivalent) is not more than 0.25:1.

[0026] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 0.45 wt.% of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on an N-(phosphonomethyl)glycine, a.e., basis, and at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

[0027] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360

grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the potassium, dipotassium, monoammonium, diammonium, sodium, monoethanolamine, n-propylamine, ethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine or trimethylsulfonium salt thereof, and less than about 0.45 wt.% (phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on an N-(phosphonomethyl)glycine, a.e., basis.

[0028] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof on an N-(phosphonomethyl)glycine basis, and at least one surfactant component comprising an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

[0029] In another embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the isopropylamine salt thereof, and less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on an N-(phosphonomethyl)glycine, a.e., basis.

[0030] In a further embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of a salt thereof, less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt (acid equivalent), and at least about 0.02 wt.% glycine or a salt thereof (acid equivalent), the weight percentages being on an acid equivalent basis relative to N-(phosphonomethyl)glycine, a.e.

[0031] In a still further embodiment, the aqueous concentrate herbicidal glyphosate composition comprises at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of a salt thereof, the preparation of the composition comprising hydrolyzing a dialkyl phosphonate intermediate, the intermediate comprising a carboxylic acid salt of dialkyl N-(phosphonomethyl)glycine or otherwise derived from reaction of a dialkylphosphite with N-methylolglycine.

[0032] The present invention also provides various technical grade glyphosate compositions useful in the preparation of herbicidal glyphosate compositions and formulations. In one embodiment the technical grade glyphosate composition comprises, on a dry basis, at least 95 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent, less than 0.15 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and a byproduct selected from not more than 0.7 wt.% N-formyl-N-(phosphonomethyl)glycine or not more than 0.03 wt.% N-methyliminodiacetic acid.

[0033] In accordance with another embodiment, the technical grade glyphosate composition comprises at least 90 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent, less than 0.6 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and aminomethylphosphonic acid, wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid is not more than 0.25:1, the weight percentages being on a dry basis.

[0034] In accordance with another embodiment, the technical grade glyphosate composition comprises at least 90 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid or salt thereof, less than 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and at least 0.02 wt.% glycine or salt thereof, the weight percentages being on a dry acid equivalent basis.

[0035] In accordance with a further embodiment, the technical glyphosate composition comprises at least 90 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent, between about 0.02 wt.% and about 0.25 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and a byproduct selected from not more than 0.6 wt.% N-formyl-N-(phosphonomethyl)glycine, the weight percentages being on a dry acid equivalent basis.

[0036] In another embodiment, the glyphosate product is selected from the group consisting of a technical grade glyphosate composition comprising at least about 90 wt.% glyphosate acid and a concentrated aqueous solution comprising at least about 360 grams per liter a.e. of an agronomically acceptable salt of glyphosate. The composition comprises less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof (acid equivalent), and between about 0.05 and about 2 wt.% glyphosine or a salt thereof (acid equivalent), on a glyphosate, a.e., basis.

[0037] The present invention also provides various processes for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content. In one embodiment, the process comprises contacting an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a catalyst for the oxidation; recovering a glyphosate product from glyphosate obtained in the resulting product reaction solution, the recovery of the glyphosate product comprising separating such product from an aqueous mixture wherein the ratio of total N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content to total glyphosate content is at least 25% greater than the corresponding ratio in the product reaction solution, oxygen having been caused to flow through the aqueous reaction medium in the presence of the catalyst to an extent sufficient to

reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the product reaction solution to a level such that the recovered glyphosate product has an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 600 ppm, basis glyphosate; and removing the glyphosate product from the process.

[0038] In another embodiment, the process comprises contacting an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a catalyst for the oxidation; recovering a glyphosate product from glyphosate obtained in the resulting product reaction solution, oxygen having been caused to flow through the aqueous reaction medium in the presence of the catalyst to an extent sufficient to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the product reaction solution to a level such that the recovered glyphosate product has an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 600 ppm, basis glyphosate; and removing the glyphosate product from the process.

[0039] In accordance with another embodiment, the process comprises oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous reaction medium to produce a product reaction solution containing glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid; recovering glyphosate from the product reaction solution in a product form having a N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content not greater than 600 ppm on a glyphosate basis, the recovery of the product form comprising contacting an aqueous solution comprising the product reaction solution, or a solution comprising N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid derived from the product reaction solution, with an anion exchange resin which has a selective affinity for N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in preference to glyphosate.

[0040] In another embodiment, the process comprises oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous reaction medium to produce a product reaction solution containing glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid; crystallizing glyphosate from a crystallizer feed solution comprising or derived from the product reaction solution; subjecting the resulting slurry of glyphosate crystals in mother liquor to solid/liquid separation; purging a fraction of the mother liquor for removal of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid from the process; and recycling another fraction of the mother liquor to a crystallizer in which glyphosate is crystallized from the feed solution, the volume of the purge fraction relative to the volume of the recycle fraction being sufficient that the solid glyphosate crystals separated in the solid/liquid separation step have an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content lower than 600 ppm or can be contacted with an aqueous wash medium to produce a solid glyphosate product having such lower N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content.

[0041] In a further embodiment, the process comprises contacting an aqueous medium containing N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid in a primary reaction system with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a particulate catalyst for the oxidation to produce a product slurry comprising a product reaction solution comprising glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, and having the particulate catalyst suspended therein; separating the catalyst from the reaction product solution to produce a filtered product reaction solution; and contacting an aqueous solution comprising the filtered product reaction solution, or derived therefrom, with an oxidizing agent in a polishing reaction zone for further conversion of N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid to glyphosate.

[0042] In a further embodiment, the process comprises contacting an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a noble metal on carbon catalyst, and in the absence of a concentration of a non-noble metal promoter that would be effective to either retard the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or causes the rate of consumption of oxygen in the oxidation of formaldehyde or formic acid to be materially increased relative to the rate of consumption of oxygen in the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid; and maintaining contact of the reaction medium with gas comprising molecular oxygen for a time sufficient to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the resulting product reaction solution to not greater than 250 ppm.

[0043] In a further embodiment, the process comprises oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous reaction medium to produce a product reaction solution containing glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid; transferring the product reaction solution to a product recovery process by which a plurality of glyphosate products are produced; and operating the product recovery process to produce at least two separate glyphosate salt products of differing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, wherein the glyphosate basis N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of one of the products is less than about 1000 ppm one at least 25% lower than the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of another of the plurality of glyphosate products.

[0044] In a still further embodiment, the process comprises contacting N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with an oxidizing agent in an aqueous reaction medium within an oxidation reaction zone in the presence of a catalyst for the oxidation, thereby effecting oxidation of N-

(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and producing a reaction solution comprising glyphosate or another intermediate which can be converted to glyphosate; and further processing the reaction solution to produce a glyphosate product containing not more than about 600 ppm N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the aqueous reaction medium being continued until the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the reaction medium has been reduced to a terminal concentration such that the further processing yields a not greater than about 600 ppm, basis glyphosate.

[0045] The present invention further provides a programmed control scheme for use in conjunction with the various processes for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid. Such processes further comprise measuring select process variables which affect the N-(methylphosphonic)iminodiacetic acid content of one or more glyphosate products as produced by the process; controlling the select process variables via automated control loops to conform to set points respectively established in the control loops; transmitting signals to the programmed controller conveying the values of the measurements and the set points; computing adjustments to the set points in response to the signals in accordance with an algorithm inscribed in software with which the controller is programmed; and transmitting signals from the programmed controller to the control loops for adjustment of the set point to conform operation of the process to the algorithm.

[0046] The present invention further provides a process for the preparation of an aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of a salt thereof. The process

comprises hydrolyzing a dialkyl intermediate comprising dialkyl N-(phosphonomethyl)glycine, a carboxylate salt of dialkyl N-(phosphonomethyl)glycine or other ester intermediate produced by reaction of a dialkyl phosphite with N-methylolglycine, to yield a solution comprising glyphosate or an agronomically acceptable salt of glyphosate; and recovering solid glyphosate acid or an aqueous concentrate comprising an agronomically acceptable salt of glyphosate in a concentration of at least about 360 grams per liter a.e.

[0047] The present invention further provides a method of supplying a glyphosate product for applications in which it is desirable to maintain the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the product at consistently less than about 0.06 wt.% on a glyphosate basis. The method comprises producing glyphosate in a manufacturing facility, the production of glyphosate in such facility comprising catalytic oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous medium in the presence of a catalyst for the oxidation; during designated operations within the facility, conducting the process under conditions effective to consistently produce a glyphosate product having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 0.06 wt.%, basis glyphosate; and segregating the glyphosate produced during the designated operations from other glyphosate product produced during other operations wherein the other glyphosate product has an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content greater than about 0.06 wt.%, basis glyphosate.

[0048] In a further aspect of the invention, a method for screening a herbicidal glyphosate formulation for use in foliar application to a crop of transgenic glyphosate-tolerant plants subject to leaf necrosis caused by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof present in herbicidal glyphosate formulations is provided. The method

comprises (a) growing a plant of the crop until a predetermined developmental age or for a predetermined interval of time; (b) applying the herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine or a salt thereof to the plant; (c) maintaining the treated plant for a predetermined interval of time under predetermined temperature and humidity conditions selected to illicit a leaf necrosis injury response in the plant caused by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof present in the herbicidal glyphosate formulation; and (d) determining extent of leaf necrosis injury to the plant.

[0049] Further aspects and embodiments of the invention are described in the following specification and detailed in the claims set forth below.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0050] Fig. 1 is a schematic flow sheet illustrating a continuous process for the manufacture of glyphosate from N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, in which the modifications of the present invention for production of a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content glyphosate product may be implemented;

[0051] Fig. 2 is a schematic flow sheet illustrating an alternative embodiment of the process of Fig. 1 in which N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid that accumulates in the product recovery area can be removed from the process in a controlled manner, more particularly in a manner that allocates N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid removal between a solid glyphosate acid product, a concentrated glyphosate salt solution, and a purge stream;

[0052] Fig. 3 is a schematic flow sheet illustrating an exemplary ion exchange system, which may be used in conjunction with the process for the manufacture of glyphosate illustrated in Figs 1 or 2;

[0053] Fig. 4 is a schematic flow sheet illustrating an evaporative crystallization system modified to accommodate low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) content in the feed solution without excessive fouling of the heat exchange surfaces and which may be used in conjunction with the process for the manufacture of glyphosate illustrated in Figs. 1 or 2;

[0054] Fig. 5 is a graphical representation of the degree of necrosis reduction in ROUNDUP READY FLEX cotton 2 days after treatment (2 DAT) following field application of ROUNDUP WEATHERMAX-type glyphosate herbicidal formulations (0.4% PMIDA) safened with ferric sulfate addition in Example 2A.

[0055] Fig. 6 is a graphical representation of the degree of necrosis reduction in ROUNDUP READY FLEX cotton 2 days after treatment (2 DAT) following field application of ROUNDUP WEATHERMAX-type glyphosate herbicidal formulations with varying PMIDA levels and safened with fixed levels of iron in Example 2B.

[0056] Fig. 7 is a graphical representation of the average necrosis and distribution in ROUNDUP READY FLEX cotton 2 days after treatment (2 DAT) following field application of ROUNDUP ORIGINALMAX-type glyphosate herbicidal formulations (0.4% PMIDA) and varying ratios of iron to PMIDA in Example 2C.

[0057] Fig. 8 is a graphical representation of the degree of necrosis reduction in ROUNDUP READY FLEX cotton 2 days after treatment (2 DAT) following field application of ROUNDUP ORIGINALMAX-type glyphosate herbicidal formulations with varying PMIDA levels and safened with fixed levels of iron in Example 2D.

[0058] Fig. 9 is a graphical representation of the average necrosis and distribution in ROUNDUP READY FLEX cotton 2 days after treatment (2 DAT) following field application of: ROUNDUP WEATHERMAX or ROUNDUP ORIGINALMAX-type glyphosate

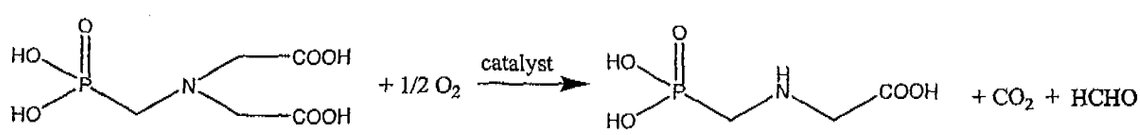
herbicidal formulations (0.4% PMIDA) and varying ratios of iron to PMIDA; or ROUNDUP WEATHERMAX-type glyphosate herbicidal formulations of low PMIDA content (0.06% PMIDA) without ferric sulfate addition in Example 2E.

[0059] Fig. 10 is the chromatogram (first isocratic solvent system) for an iron-containing glyphosate formulation concentrate subjected to the high-pressure liquid chromatography analytical procedure of Example 3 to determine the concentration of PMIDA in the formulation concentrate; and

[0060] Fig. 11 is the chromatogram (alternative isocratic solvent system) for an iron-containing formulation concentrate subjected to the high-pressure liquid chromatography analytical procedure of Example 3 to determine the concentration of PMIDA in the formulation concentrate.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0061] In accordance with the present invention, it has been discovered that the leaf necrosis phenomenon sometimes observed in transgenic glyphosate-tolerant cotton plants following over-the-top application of glyphosate herbicides and under certain growing conditions is induced, at least in part, by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) and/or salts thereof which are often present at relatively low concentrations in glyphosate herbicidal formulations. One conventional method of glyphosate manufacture, discussed in greater detail below, includes liquid phase catalytic oxidative cleavage of a carboxymethyl substituent from PMIDA (formula (1)) to produce N-(phosphonomethyl)glycine (formula (2)) in accordance with the following reaction:



(1) (2)

[0062] Under commercial scale conditions, high conversion of the PMIDA to the N-(phosphonomethyl)glycine product is readily attained. However, low concentrations (e.g., from about 0.15% to about 0.6% by weight dry basis) of unreacted PMIDA typically remain in the manufactured technical grade N-(phosphonomethyl)glycine product isolated from the oxidation reaction mixture. Moreover, PMIDA may also be present as a by-product or contaminant in N-(phosphonomethyl)glycine manufactured by other conventional methods known in the art. Residual PMIDA in manufactured N-(phosphonomethyl)glycine products is thus often present in herbicidal glyphosate compositions formulated using these products. Given the relatively limited water solubility of the organic acid N-(phosphonomethyl)glycine, aqueous herbicidal glyphosate compositions are typically formulated using one or more of the more water-soluble and agronomically acceptable salts of glyphosate and, in such cases, the PMIDA is also predominantly present in the composition as the corresponding salt, typically the corresponding mono- or di-basic salt. As used herein, unless the context requires otherwise, the term "PMIDA" includes N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and/or salts and other derivatives thereof and the term "glyphosate" includes any herbicidally effective form of N-(phosphonomethyl)glycine that results in the production of the glyphosate anion in plants, including glyphosate acid and/or salts or other derivatives thereof.

[0063] In most applications, the low levels of PMIDA typically present in glyphosate herbicidal formulations are not a problem. However, as noted above, cotton, including transgenic glyphosate-tolerant cotton varieties, is susceptible under certain growing conditions to development of

leaf necrosis induced by the presence of even relatively low levels of PMIDA often found in commercial herbicidal glyphosate formulations. As susceptibility to PMIDA-induced necrosis is common to both glyphosate-tolerant cotton (i.e., transgenic cotton) as well as non-transgenic cotton, it appears that the PMIDA-induced leaf necrosis phenomenon in glyphosate-tolerant cotton is unrelated to the transgene. PMIDA-induced leaf necrosis sometimes observed in transgenic glyphosate-tolerant cotton such as ROUNDUP READY and ROUNDUP READY FLEX cotton varieties is characterized by a rapid onset of symptomology, typically within about 2 days following over-the-top application of glyphosate herbicides. Additional symptom development beyond this period for the most part has not been observed, indicating that this phenomenon is not a systemic effect. Furthermore, symptom expression appears to be light activated.

[0064] Without being bound to any particular theory, these observations suggest that PMIDA-induced necrosis may operate through a mechanism similar to that seen with herbicides that function through the inhibition of the protoporphyrinogen-oxidase (PPO) enzyme. PPO is inhibited by a wide range of herbicides, such as, the diphenylethers, oxadiazoles, cyclic imides, phenyl pyrazoles and pyridine derivatives. PMIDA could act through the same mechanism as those herbicides wherein membrane disruption is initiated by the inhibition of PPO in the last stages of chlorophyll and heme biosynthetic pathways leading to a buildup of phytotoxic intermediates such as free radicals resulting in tissue necrosis. More particularly, it is believed that PPO catalyzes the oxidation of protoporphyrinogen IX (PPGIX) to protoporphyrin IX (PPIX). PPO inhibition leads to an accumulation of PPGIX, the first light-absorbing chlorophyll precursor. PPGIX accumulation is apparently transitory as it overflows its normal environment in the thylakoid membrane and

oxidizes to PPIX. This oxidation may be catalyzed by a plasmalemma enzyme that has protox activity, but is insensitive to, it is believed, PMIDA. PPIX formed outside its native environment probably is separated from Mg chelatase and other pathway enzymes that normally prevent accumulation of PPIX. Light absorption by PPIX apparently produces triplet state PPIX which interacts with ground state oxygen to form singlet oxygen. Both triplet PPIX and singlet oxygen can abstract a hydrogen from unsaturated lipids, producing a lipid radical and initiating a chain reaction of lipid peroxidation. Lipids and proteins are attacked and oxidized, resulting in loss of chlorophyll and carotenoids and in leaky membranes which allows cells and cell organelles to dry and disintegrate rapidly. Quoting from *Herbicide Handbook* (William K. Vencill ed., Weed Science Society of America, 8th edition, pages 69 and 329-330, (2002)).

[0065] The expression of PMIDA-induced leaf necrosis and the severity of the resulting leaf injury are heavily dependent upon the prevailing growing conditions and environmental factors and is generally more severe as the PMIDA concentration in the glyphosate herbicidal composition and application rate increase. More particularly, conditions that favor slow metabolism in the cotton plant or metabolic stress generally following glyphosate application appear to be a key factor contributing to the onset and severity of leaf necrosis. For example, it has been observed that exposure to low temperatures is a contributor to PMIDA-induced leaf damage observed in greenhouse and growth chamber environments. It has been found that glyphosate-tolerant cotton plants experiencing "cool" growing conditions (i.e., maximum temperatures of about 80°F (27°C) or less) following foliar application of glyphosate herbicides have significantly increased tendency to exhibit leaf injury as compared to plants experiencing "hot" growing conditions (i.e., maximum

temperatures of about 90°F (32°C). Cotton plants experiencing maximum temperatures of about 70°F (21°C) following glyphosate application showed a similar amount of leaf damage as compared to plants grown at 80°F. It has been further observed that cool growing conditions following glyphosate application produced significantly greater leaf injury than cool growing conditions experienced prior to glyphosate treatment. It is believed that cotton plant metabolism at growing temperatures of at least about 90°F is sufficient to overcome the effects of PMIDA levels typically present in the glyphosate composition, but at 80°F and lower maximum growing temperatures, plant metabolism may be too slow to overcome these effects, with resultant leaf damage.

[0066] If PMIDA-induced necrosis is observed, injury can range from minor necrotic lesions affecting on average from about 1% to about 5% of the total leaf surface area of the plant to more pronounced necrotic lesions affecting on average about 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% or more of the total leaf surface area of the affected plants. Minor necrotic lesions generally appear as multiple, very small, circular shaped and uniformly distributed lesions on the surface of the treated cotton leaf having a diameter of less than about 0.5 cm and may coalesce into larger necrotic lesions in the form of larger circular or irregularly shaped areas or patches on the treated cotton leaf surface having a largest dimension of greater than about 0.5 cm. In severe cases, necrotic lesions can become sufficiently large to result in highly visible leaf damage, or even loss of the affected leaves. PMIDA-induced leaf necrosis or tissue death is visibly distinct from "surfactant burn" such as "window panes" commonly associated with the use of certain surfactants in herbicidal formulations applied to glyphosate-tolerant crops.

[0067] In accordance with the present invention, a variety of strategies have been devised to allow for effective

weed control in cotton production from transgenic glyphosate-tolerant cotton plants using glyphosate herbicidal compositions while mitigating PMIDA-induced necrosis so as to avoid significant leaf damage to the cotton crop grown under variable environmental conditions. One general approach is to control or limit the concentration of PMIDA in the manufactured glyphosate product and in turn the herbicidal glyphosate composition formulated using the product so that at the requisite application rate necessary to attain adequate weed control in the cotton crop, significant leaf necrosis is not induced in the treated plants. However, in some circumstances, a source of manufactured glyphosate having a sufficiently low concentration of PMIDA may be unavailable or it may be cost prohibitive or otherwise impractical to obtain or produce such a glyphosate product. Accordingly, another aspect of the present invention is to include in the glyphosate herbicidal composition containing appreciable levels of PMIDA certain safening agents that act to mitigate or inhibit PMIDA-induced necrosis in the cotton crop.

[0068] Although susceptibility to PMIDA-induced necrosis is common to cotton generally, this potential for leaf damage is particularly problematic in transgenic glyphosate-tolerant cotton plants because these varieties are engineered to allow over-the-top application of glyphosate herbicides. Accordingly, the strategies and methods disclosed herein for mitigating PMIDA-induced necrosis are particularly intended for the control of weeds in cotton production from transgenic glyphosate-tolerant cotton plants.

[0069] As used herein transgenic glyphosate-tolerant cotton plants includes plants grown from the seed of any cotton event that provides glyphosate tolerance and glyphosate-tolerant progeny thereof. Such glyphosate-tolerant cotton events include, without limitation, those that confer

glyphosate tolerance by the insertion or introduction, into the genome of the plant, the capacity to express various native and variant plant or bacterial EPSPS enzymes by any genetic engineering means known in the art for introducing transforming DNA segments into plants to confer glyphosate resistance as well as glyphosate-tolerant cotton events that confer glyphosate tolerance by other means such as described in U.S. Patent Nos. 5,463,175 and 6,448,476 and International Publication Nos. WO 2002/36782, WO 2003/092360 and WO 2005/012515.

[0070] Non-limiting examples of transgenic glyphosate-tolerant cotton events include the current commercial ROUNDUP READY cotton event designated 1445 and described in U.S. Patent No. 6,740,488. Of particular interest in the practice of the present invention are methods for weed control in a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants in which glyphosate resistance is conferred in a manner that allows later stage application of glyphosate herbicides without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury. Non-limiting examples of such transgenic glyphosate-tolerant cotton plants include those grown from the seed of the ROUNDUP READY FLEX cotton event (designated MON 88913 and having representative seed deposited with American Type Culture Collection (ATCC) with Accession No. PTA-4854) and similar glyphosate-tolerant cotton events and progeny thereof as described in International Publication No. WO 2004/072235. ROUNDUP READY FLEX cotton event MON 88913 and similar glyphosate-tolerant cotton events may be characterized in that the genome comprises one or more DNA molecules selected from the group consisting of SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, and SEQ ID NO:4; or the genome in a DNA amplification method produces an amplicon comprising SEQ ID NO:1 or SEQ ID NO:2; or the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprise a glyphosate tolerant trait that is genetically linked to a

complement of a marker polynucleic acid, and the marker polynucleic acid molecule is homologous or complementary to a DNA molecule selected from the group consisting of SEQ ID NO:1 and SEQ ID NO:2 as described in International Publication No. WO 2004/072235, the entire contents of which are incorporated herein by reference.

[0071] As noted above, the ROUNDUP READY FLEX cotton event MON 88913 allows for over-the-top application of glyphosate herbicides at advanced stages of plant development without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury (e.g., as quantified, for example, by flower pollen shed and/or lint yield). As compared to the previous commercial ROUNDUP READY cotton event designated 1445, ROUNDUP READY FLEX cotton event MON 88913 is particularly advantageous in allowing foliar application of glyphosate herbicide for weed control at a developmental age characterized by at least five leaf nodes present on a cotton plant of the crop. As used herein, a node having a leaf branch is referred to as a leaf node in accordance with the conventional node method used in assessing cotton plant developmental age. Furthermore, cotyledons are leaves originally contained in the seed and are not considered as plant leaves or nodes for purposes of determination of the stage of cotton development. That is, as generally accepted by those skilled in the art and as used herein, the stem point of cotyledon attachment is referenced as Node 0. The fifth and subsequent leaf nodes are typically the first reproductive (i.e., fruiting) branches and may develop a fruiting bud and associated leaf. A leaf node having a reproductive branch may be referred as a reproductive node. Cotton plants can develop as many as about 25 leaf nodes, with nodes 5-25 potentially developing into reproductive nodes. In practicing weed control in a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton grown from seed of ROUNDUP READY FLEX cotton event MON 88913 or similar cotton

events and progeny thereof, glyphosate herbicidal formulations can be applied over-the-top of the crop at more advanced developmental ages characterized, for example, by six, ten, twelve, fourteen or more leaf nodes present on a cotton plant of the crop and up to and including layby without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury to the crop. The herbicidal glyphosate formulation may be applied over-the-top of the cotton crop at various intervals of advanced development, characterized, for example, by six or more leaf nodes and no more than ten, twelve, fourteen, sixteen, eighteen, twenty or twenty-five leaf nodes on a cotton plant of the crop. The strategies and methods disclosed herein for mitigating PMIDA-induced necrosis are particularly advantageous in weed control methods used in cultivation of ROUNDUP READY FLEX cotton and similar events that permit such later stage over-the-top application of glyphosate herbicides since the appearance of necrotic lesions on the treated cotton plants may appear to be more pronounced due to the more fully developed canopy and greater available leaf area.

[0072] By employing the various strategies discussed in detail below, PMIDA-induced leaf necrosis in transgenic glyphosate-tolerant cotton can be substantially avoided under the relevant growing conditions or at least sufficiently mediated or inhibited. The extent of leaf necrosis is readily quantified by plant biologists and technicians through visual assessment of the area of any necrotic lesions relative to the total leaf surface area of the cotton plants following treatment with a glyphosate herbicide. In the practice of the weed control methods of the present invention, PMIDA-induced necrotic lesions on the surface of the leaves of the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants are generally inhibited so as on average to account for no more than about 25% of the total leaf area of the plants of the treated crop.

Preferably, necrotic lesions on the surface of the leaves of the cotton plants treated in accordance with the present invention on average account for no more than about 20%, and even more preferably no more than about 15% of the total leaf area of the plants of the treated crop. By practicing the more preferred embodiments of the present invention disclosed herein, PMIDA-induced necrotic lesions on the surface of the leaves of the cotton plants may be advantageously inhibited so as to on average account for no more than about 10% or no more than about 5% of the total leaf area of the plants of the treated crop. In accordance with especially preferred embodiments of the present invention, onset of PMIDA-induced necrosis is substantially avoided under all relevant growing conditions including those noted above and discussed below that might otherwise tend to enhance the onset and severity of PMIDA-induced necrosis.

[0073] As noted above, the onset and severity of PMIDA-induced leaf necrosis in transgenic glyphosate-tolerant cotton plants is dependent on the prevailing growing conditions as well as the concentration of PMIDA in the glyphosate herbicide applied to the plants. In accordance with the present invention, it has been determined that under many growing conditions and at typical glyphosate application rates necessary for adequate weed control (e.g., at rates of from about 0.75 to about 1.125 lb glyphosate a.e./A or about 0.84 to about 1.26 kg glyphosate a.e./ha) significant PMIDA-induced leaf necrosis can generally be avoided by controlling the concentration of PMIDA in the herbicidal glyphosate composition such that the application rate of PMIDA is no more than about 2.5 g PMIDA acid equivalent per hectare, preferably no more than about 2.2 g PMIDA acid equivalent per hectare, more preferably no more than about 2 g PMIDA acid equivalent per hectare, and even more preferably no more than about 1.7 g PMIDA acid equivalent per hectare. However, because cotton

plant susceptibility to PMIDA-induced necrosis is dependent upon environmental conditions that may vary widely from one growing location to another and throughout the growing season, in order to provide a safety factor and more consistently avoid the risk of expression of leaf injury, it is preferred to control the concentration of PMIDA in the herbicidal glyphosate composition and the application rate of the composition to the cotton plants to further reduce the application rate of PMIDA to no more than about 1.5 g PMIDA acid equivalent per hectare, even more preferably no more than about 1.2 g PMIDA acid equivalent per hectare, and still more preferably no more than about 1 g PMIDA acid equivalent per hectare. In accordance with even more preferred embodiments of the present invention, the concentration of PMIDA in the herbicidal glyphosate composition and the application rate of the composition are controlled such that the application rate of PMIDA is no more than about 0.7 g PMIDA acid equivalent per hectare, even more preferably no more than about 0.5 g PMIDA acid equivalent per hectare and especially no more than about 0.25 g PMIDA acid equivalent per hectare.

[0074] As apparent to those skilled in the art, based on typical glyphosate application rates necessary for adequate weed control in transgenic glyphosate-tolerant cotton (e.g., at rates of from about 0.75 to about 1.125 lb glyphosate a.e./A or about 0.84 to about 1.26 kg glyphosate a.e./ha), the composition including the concentration of PMIDA in the herbicidal glyphosate formulation applied to the plants, concentrates from which such formulations are prepared and ultimately the composition of the manufactured technical grade glyphosate product from which such compositions are prepared can be readily determined. Glyphosate manufacturing processes such as those including the oxidative cleavage of a PMIDA substrate or those utilizing glycine can be readily practiced or modified to produce a technical grade N-

(phosphonomethyl)glycine product of sufficient glyphosate assay and having a PMIDA concentration suitable for producing herbicidal glyphosate compositions capable of achieving PMIDA application rates so as to not induce significant leaf necrosis in the treated plants. Exemplary process strategies for producing manufactured technical grade glyphosate products having sufficiently low PMIDA content are described in detail below.

[0075] In some situations, a source of manufactured glyphosate having a sufficiently low concentration of PMIDA may be unavailable or it may be cost prohibitive or otherwise impractical to obtain or produce such a glyphosate product. That is, it may not always be feasible or economically practical to control the concentration of PMIDA in the herbicidal glyphosate composition applied to the cotton plants at the rate necessary to attain adequate weed control while minimizing the PMIDA application rate to an extent sufficient to avoid inducing significant leaf necrosis in the treated plants. However, in accordance with another aspect of the present invention, glyphosate herbicidal composition containing appreciable levels of PMIDA (e.g., corresponding to an application rate in excess of about 2.5 g PMIDA acid equivalent per hectare and up to about 5 g or 10 g PMIDA acid equivalent per hectare or higher) that might otherwise lead to leaf necrosis can be safened by the inclusion of certain PMIDA safening agents or safeners that act to mitigate or inhibit PMIDA-induced necrosis in the cotton crop. Furthermore, even glyphosate herbicidal formulations containing reduced levels of PMIDA sufficient to attain a PMIDA application rate of no more than about 2.5 g PMIDA acid equivalent per hectare may further include a safening agent as an added measure of protection against PMIDA-induced necrosis.

[0076] Several classes of PMIDA safening agents suitable for inclusion in glyphosate herbicidal compositions containing

PMIDA have been discovered. Some of these safening agents are believed to inhibit significant PMIDA-induced leaf necrosis by inhibiting buildup of phytotoxic free radicals in the tissues of cotton plants that might otherwise lead to membrane disruption and tissue death. Non-limiting examples of safening agents that interrupt free radical formation resulting from uptake of PMIDA in the foliar tissues of the treated cotton plants include antioxidants, certain metal ions and light absorbing compounds.

[0077] Antioxidants are believed to mitigate PMIDA-induced leaf necrosis by scavenging and destroying free radicals generated in the treated cotton plants. Indeed, observed reduction of PMIDA-induced necrosis through the use of antioxidants in accordance with the present invention is further evidence that the necrosis phenomenon is at least in part the result of free radical formation. More particularly, antioxidants added to glyphosate formulations of the present invention are believed to scavenge free radicals and retard the oxidation of organic plant materials such as lipids and proteins that can result in plant tissue damage such as by loss of chlorophyll and carotenoids and in leaky cell membranes with concomitant cell and cell organelle drying and disintegration.

[0078] Suitable antioxidants or free radical scavengers include those considered as generally recognized as safe (GRAS) as specified in 21 C.F.R. §182. For example, safening antioxidants may be selected from ascorbic acid, dehydroascorbic acid, ascorbyl palmitate, ascorbyl stearate, sodium ascorbate, sorbic acid, sodium sorbate, potassium sorbate, anoxomer, retinol, resorcinol, the various tocopherols and tocophatrienes (e.g., D-α-tocopheryl acetate, D-α-tocopheryl acid succinate, D-β-tocopherol, D-γ-tocopherol, D-δ-tocopherol , D-α-tocotrienol, D-β-tocotrienol, D-γ-tocotrienol, DL-α-tocopherol, DL-α-tocopheryl acetate, DL-α-

tocopheryl calcium succinate, DL-α-tocopheryl nicotinate, DL-α-tocopheryl linoleate/oleate and derivatives or stereo isomeric forms thereof), hydroquinone, butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA), t-butyl hydroquinone (TBHQ), propyl gallate, dodecyl gallate, isoamyl gallate, octyl gallate, reduced coenzyme-Q, flavones and isoflavones such as apigenin, quercetin, genistein and daidzein, pycnogenol, ubiquinone, ubiquinol, monosodium glutamate, butylated hydroxymethylphenol, dilauryl thiodipropionate, disodium ethylenediamine tetraacetate, tartaric acid, erythorbic acid, sodium erythorbate, ethoxyquin, ethyl protocatechuate, guaiac resin, gum guaiac, isopropyl citrate, monoglyceride citrate, lecithin, nordihydroguaiaretic acid, phosphoric acid, potassium lactate, potassium metabisulfite, potassium sulfite, sodium hypophosphite, sodium lactate, sodium metabisulfite, sodium sulfite, sodium thiosulfate, stannous chloride, tertiary butylhydroquinone, 3-t-butyl-4-hydroxyanisole, calcium ascorbate, calcium disodium EDTA, catalase, cetyl gallate, clove extract, coffee bean extract, 2,6-di-t-butylphenol, disodium citrate, edetic acid, 6-ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline, ethyl gallate, ethyl maltol, eucalyptus extract, fumaric acid, gentian extract, glucose oxidase, heptyl paraben, hesperetin, 4-hydroxymethyl-2,6-di-t-butylphenol, N-hydroxysuccinic acid, lemon juice, lemon juice solids, maltol, methyl gallate, methylparaben, phosphatidylcholine, pimento extract, potassium bisulfite, potassium sodium tartrate anhydrous, rice bran extract, rosemary extract, sage extract, sodium ascorbate, sodium erythorbate, sodium hypophosphate, sodium hypophosphate, sodium thiosulfate pentahydrate, soy flour, sucrose, α-terpineol, tocopherol, D-α-tocopherol, DL-α-tocopherol, tocopheryl acetate, D-α-tocopheryl acetate, DL-α-tocopheryl acetate, 2,4,5-trihydroxybutyrophenone, wheat germ oil,

thiodipropionic acid and mixtures thereof. In some cases, a combination of antioxidants is used as the safening agent wherein the antioxidants work together to produce an effect in mitigating PMIDA-induced necrosis that is greater than that achieved using a comparable amount of each antioxidant individually.

[0079] Experimental results indicate that all antioxidants evaluated showed some ability to counteract PMIDA-induced necrosis in glyphosate treated cotton. In accordance with a preferred embodiment, the antioxidant safening agent is selected from hydroquinone, resorcinol, BHA, BHT and mixtures thereof.

[0080] The requisite amount of antioxidant to add to the herbicidal glyphosate compositions to avoid significant PMIDA-induced necrosis in the treated cotton plants depends on the PMIDA concentration, the selected antioxidant or combination of antioxidants and the relative ability of the antioxidant safening agent to scavenge free radicals and may be readily determined empirically by one skilled in the art through routine experimentation. The safening agent comprising one or more antioxidants is preferably added to herbicidal glyphosate compositions, including concentrates and tank mixes, at a molar ratio to PMIDA of from about 50:1 to about 1:1, from about 40:1 to about 1:1, from about 30:1 to about 1:1, from about 20:1 to about 1:1, from about 15:1 to about 1:1, from about 10:1 to about 1:1, from about 5:1 to about 1:1, from about 3:1 to about 1:1, or even from about 2:1 to about 1:1.

[0081] Certain metal ions present in the herbicidal glyphosate compositions may also act as a safening agent to mitigate PMIDA-induced leaf necrosis in the treated cotton plants. PMIDA, by virtue of the presence of carboxyl and a phosphonomethyl groups or ligands, can function as a strong complexing agent and can chelate or otherwise bind with free metal ions in solution and thereby be sequestered (e.g., not

taken up into the foliar tissues of the cotton plant) or otherwise rendered bio-inactive to the cotton plant. PMIDA present in glyphosate compositions is believed to selectively bind or otherwise form a complex (e.g., a (II) or (III) coordination complex or chelate) or salt with metal ions and thereby render it biologically unavailable in the formation of free radicals in the cotton plant. That is, the metal ion added to the composition is subject to formation of a complex or salt with PMIDA (e.g., N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof). Importantly, PMIDA forms more stable complexes with such metal ions than does glyphosate such that the PMIDA and not the glyphosate selectively complexes or binds with the metal ions, thereby avoiding significant negative impact on herbicidal activity that would occur if a significant amount of glyphosate were rendered inactive by complexing or binding with the metal ion.

[0082] The metal ion added to the glyphosate composition as a PMIDA safening agent may be any transition metal or other metal and is preferably agronomically acceptable and recognized as inert for permitted use in agricultural herbicide compositions. Suitable non-limiting examples of metal ion safening agents include aluminum, antimony, iron, chromium, nickel, manganese, cobalt, copper, zinc, vanadium, titanium, molybdenum, tin, barium and mixtures thereof. In one preferred embodiment, the metal ion is selected from aluminum, copper, iron, zinc and mixtures thereof. In another preferred embodiment, the safening agent comprises iron ions or a mixture of iron ions and zinc ions or a mixture of iron ions and copper ions. In one preferred embodiment, the metal ion safening agent added to the herbicidal composition for selective complexing or binding with PMIDA comprises a polyvalent metal ion (e.g., Fe(III), Al(III), Zn(II), and Cu(II)).

[0083] The metal ion introduced into herbicidal glyphosate compositions may be derived from various salts (e.g., the salt of a strong acid such as a metal chloride or metal sulfate or the salt of a di-, tri- or other polycarboxylic acid or derivative) or other compounds by dissociation or dissolution in the composition or from the elemental metal. Suitable source compounds for the metal ions include, without limitation, aluminum chloride, aluminum hydroxide, aluminum oxide, aluminum sulfate, antimony trioxide, barium carbonate, barium sulfate, cobalt carbonate, cobalt sulfate, copper acetate, copper carbonate, copper hydroxide, copper nitrate, copper sulfate, cupric oxide, cuprous oxide, ferric ammonium sulfate, ferric chloride, ferric oxide, ferric oxide hydrate, ferric sulfate, ferrous ammonium sulfate, ferrous oxide, ferrous sulfate, iron, iron salts of di-, tri- or other polycarboxylic acids such as iron citrate, iron hydroxide oxide, ferosoferric oxide, nickel chloride, nickel acetate, nickel sulfate, potassium aluminum sulfate, potassium permanganate, sodium aluminate, sodium aluminum phosphate, sodium chromate, sodium iron(III) ethylenediaminetetraacetate, sodium molybdate, sodium permanganate, sodium potassium aluminum silicate, tin oxide, titanium sulfate, vanadyl sulfate, zinc acetate, zinc chloride, zinc hydroxide, zinc iron oxide, zinc naphthenate, zinc oxide, zinc oxide sulfate ($Zn_4O_3(SO_4)$), zinc sulfate (basic), zinc sulfate (monohydrate) and mixtures thereof.

[0084] In one preferred embodiment, the metal ion safening agent added to the herbicidal composition for selective complexing or binding with PMIDA comprises polyvalent iron (e.g., Fe(III)) and is derived from ferric ammonium sulfate, ferric chloride, ferric oxide, ferric oxide hydrate, ferric sulfate, ferrous ammonium sulfate, ferrous oxide, ferrous sulfate and/or iron salts of di-, tri- or other polycarboxylic acids such as iron citrate. In one preferred

embodiment, a safening agent comprising polyvalent iron ions in the herbicidal glyphosate composition is derived from ferric sulfate, ferric chloride and/or iron citrate.

[0085] When preparing glyphosate concentrate compositions containing certain metal ion safening agents such as iron derived from iron oxide, ferric chloride or ferric sulfate, it may be necessary to first mix the metal ion with a suitable solubilizing or stabilizing ligand (sL) in an aqueous solution before combining it with the PMIDA- containing glyphosate. For example, aqueous solutions of the metal ion and solubilizing ligand may be mixed and then the mixture combined with glyphosate and other components of the composition. This practice inhibits precipitation of a metal salt of glyphosate and/or the precipitation of metal hydroxide in the composition thereby rendering the metal ion unavailable for complexing or binding with PMIDA. The severity of these solubility issues appears to be somewhat dependent upon the identity of the metal salt of glyphosate included in the concentrate composition and, for example, is more problematic when preparing iron safened concentrate compositions containing the potassium salt of glyphosate as compared to the isopropylamine salt of glyphosate. The solubilizing or stabilizing ligand, is selected to (1) form a complex with the metal ion with sufficient stability to be competitive with glyphosate's metal complex stability and sufficiently stable to prevent any metal salt hydrolysis to metal hydroxides at the pH of the composition (typically pH of 4 to 5); and (2) form a complex weaker than that formed by PMIDA, thereby allowing PMIDA to displace and replace this solubilizing ligand from the metal in the final composition. The metal-ligand formation constants are used to quantify the complex's stability, and can be readily determined by potentiometric titration or found in the literature. The complex stability for the solubilizing ligand can also be controlled by

adjusting the amount used relative to the metal ion. Specifically, the molar ratio of solubilizing ligand to metal ion is optimized to eliminate the adverse effects that are observed on herbicidal activity and formulation homogeneity, detailed above, when simple, aqueous metal ions are used. This molar ratio is typically greater than 1, and is usually from about 1.5 to about 4 (sL/metal). The composition will thus contain three primary materials capable of complexing or binding with the metal ion (i.e., in order of decreasing stability, decreasing metal-ligand formation constant PMIDA > sL ~ glyphosate). Examples of suitable solubilizing ligands include polyacids (e.g., polycarboxylic acids) and hydroxyl acids like citric acid, gluconic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, malic acid, tartaric acid, fumaric acid, maleic acid, glutaric acid, dimethylglutaric acid, adipic acid, trimethyladipic acid, pimelic acid, tartronic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, 1,12-dodecanedioic acid, 1,13-tridecanedioic acid, glutamic acid, phthalic acid, isophthalic acid, lactic acid, terephthalic acid, or an anhydride, ester, amide, halide, salt or precursor of any of these acids, polyhydroxy compounds like fructose and catechol, amino acids, proteins and polysaccharides. In accordance with one preferred embodiment, the solubilizing ligand comprises a polycarboxylic acid such as citric acid.

[0086] An additional complication exists with aqueous solutions of iron (III). At a pH of up to about 2, ferric iron has a strong tendency to hydrolyze to form a binuclear species, $[Fe(H_2O)4(OH)2Fe(H_2O)4]^{4+}$ and at a pH above about 2 to 3 polynuclear Fe-OH species. The latter results in the precipitation of colloidal or hydrous ferric oxide. Glyphosate compositions have a pH around 4.5 units. However, this problem can likewise be overcome by employing a suitable solubilizing ligand as described above. The solubilizing ligand selected (e.g., citric acid, fructose) possesses a

metal stability constants less than that of PMIDA, to allow PMIDA to displace the solubilizing ligand, but stable enough to prevent hydrolysis of Fe(III) as described above. As an alternative to or in addition to using a solubilizing ligand to overcome solubility and precipitation issues that might arise when preparing glyphosate concentrate compositions containing certain metal ion safening agents, it may be advantageous to use a mixture of metal ions to prepare a suitable safened concentrate. For example, a combination of iron ions and zinc ions or a combination of iron ions and copper ions may be employed.

[0087] The amount of metal ion safening agent introduced into the composition relative to PMIDA is selected to ensure the reduction of free (i.e., non-bound or non-complexed) PMIDA to a level sufficiently low so as to not induce significant leaf necrosis in the cotton crop and can be readily determined through routine experimentation. The minimally effective molar ratio of metal ion safening agent to PMIDA in the herbicidal glyphosate composition depends upon the PMIDA concentration. As the concentration of PMIDA in the manufactured glyphosate product from which herbicidal glyphosate compositions such as concentrates and tank mixes are prepared decreases, a lower molar ratio of metal ion safening agent to PMIDA (e.g., even less than 1:1) may be effectively utilized in the composition and satisfactory results obtained since free, biologically active PMIDA in the composition may be reduced by the safening agent to a level that prevents significant PMIDA-induced necrosis in the treated cotton plants at the designated application rate. The safening agent comprising one or more metal ions is generally added to herbicidal glyphosate compositions, including concentrates and tank mixes, at a molar ratio to PMIDA of at least about 0.15:1, at least about 0.2:1, at least about 0.25:1, at least about 0.3:1, at least about 0.35:1, at least

about 0.4:1 and preferably at a molar ratio to PMIDA of at least about 0.45:1, at least about 0.5:1, at least about 0.55:1, at least about 0.6:1, at least about 0.65:1, at least about 0.7:1, at least about 0.75:1, at least about 0.8:1, at least about 0.85:1, at least about 0.9:1 or even at least about 0.95:1. Typically, the molar ratio of the metal ion safening agent to PMIDA in the herbicidal glyphosate composition is no greater than about 25:1, no greater than about 20:1, no greater than about 15:1, no greater than about 10:1, no greater than about 5:1, no greater than about 4:1, no greater than about 3:1 and preferably no greater than about 2.5:1. Often the concentration of PMIDA in the manufactured glyphosate product is sufficiently high such that the molar ratio of the metal ion safening agent to PMIDA in the herbicidal glyphosate composition including concentrates and tank mixes is at least about 0.5:1, typically from about 0.5:1 to about 25:1, from about 0.5:1 to about 20:1, from about 1:1 to about 25:1, from about 1:1 to about 20:1, from about 1:1 to about 15:1, from about 1:1 to about 10:1, from about 1:1 to about 9:1, from about 1:1 to about 8:1, from about 1:1 to about 7:1, from about 1:1 to about 6:1, from about 1:1 to about 5:1, from about 1:1 to about 4:1, preferably from about 1:1 to about 3:1, more preferably from about 1:1 to about 2.5:1, and even more preferably from about 1:1 to about 2:1. Utilizing a metal ion safening agent in the glyphosate herbicidal compositions of the present invention allows the application rate of free, biologically active PMIDA to be reduced to no more than about 2.5 g PMIDA acid equivalent per hectare and lower (e.g., as noted above and preferably no more than about 1.5 g, more preferably no more than about 1.2 g, more preferably no more than about 1 g, even more preferably no more than about 0.7 g, still more preferably no more than about 0.5 g and especially no more than about 0.25 g PMIDA

acid equivalent per hectare) and thereby inhibit significant PMIDA-induced necrosis in the treated cotton plants.

[0088] In practicing the various embodiments of the present invention, it may be necessary to determine the PMIDA content of a material such as manufactured glyphosate product used in formulation of concentrates, tank mixes or other forms of herbicidal compositions or the PMIDA content of the formulated herbicidal compositions themselves, for example, to determine whether a safening agent is necessary, the quantity of safening agent to be employed as well as to assure compliance with the established compositional specifications. Analytical methods for determining PMIDA content are available to those skilled in the art. One such method using a high-pressure liquid chromatography procedure (HPLC) is described in Example 3 below.

[0089] Similarly, in practicing the embodiment described herein calling for use of certain metal ion safening agents, it may be necessary to accurately determine the metal ion content of an herbicidal glyphosate composition. Methods for analyzing a product or material to determine the concentration of metal ions such as those disclosed herein suitable for use as a safening agent are likewise available to those skilled in the art. By way of example, trace concentrations of iron in materials used and produced in the practice of the present invention may be measured using the test method based on photometric determination of the 1,10-phenanthroline complex formed with the iron(II) ion described in ASTM E 394-94.

[0090] In accordance with another embodiment of the invention, the safening agent included in the herbicidal glyphosate composition comprises a light absorbing compound that acts to protect the treated cotton plant from particular light spectra to inhibit free radical production associated with photo-activated PMIDA-induced necrosis. Generally, the light absorbing compound is selected so as to preferentially

block at least a portion of the visible light spectrum near the wavelength(s) associated with PMIDA-induced free radical production in the treated cotton plant and to transmit other portions of the visible light spectrum necessary for adequate photosynthesis and plant health.

[0091] Suitable light absorbing compounds include certain dyes such as FD&C yellow dye #5 (commonly known as tartrazine and having the chemical name 3-carboxy-5-hydroxy-1-p-sulfophenyl-4-p-sulfophenylazopyrazole trisodium salt), FD&C Blue #1, FD&C Red #40, FD&C Red #33, FD&C Violet #1, Fast Green FCF, methylene blue and mixtures thereof. Tartrazine having a maximum light absorbance at a wavelength of about 425 nm, was tested as a safening agent in glyphosate spray solutions and found to significantly decrease PMIDA-induced necrosis in the treated cotton plants. The amount of tartrazine or other light absorbing compound introduced into the composition as a safening agent is selected to ensure absorbance of at least a portion of the visible light spectrum near the wavelength(s) associated with PMIDA-induced free radical production in the treated cotton plant so as to reduce the formation of free radicals to a level sufficient to not induce significant leaf necrosis in the cotton crop and can be readily determined through routine experimentation. For example, the safening agent comprising tartrazine or other dye is generally added to herbicidal glyphosate compositions, including concentrates and tank mixes, in an amount sufficient such that at least about 50, 60, 70, 80 or 90% or more of the incident light at the relevant wavelength(s) is absorbed. The preferred amount depends on the identity of the dye or other light absorbing compound and the relative ability of the material to absorb incident light at the relevant wavelength(s) associated with PMIDA-induced free radical production. Some dyes and other light absorbing compounds have a tendency to degrade or fade over time or upon exposure

to light. Accordingly, in practicing this embodiment of the invention, it may be useful to incorporate the dye or other light absorbing compound into the glyphosate composition just prior to use or to take other measures to ensure the safening activity of the dye is not significantly diminished.

[0092] Humectants are another class of safening agents that may be employed in the practice of the present invention to inhibit PMIDA-induced necrosis in treated cotton plants. Humectants are believed to mitigate PMIDA-induced necrosis by protecting or aiding in the repair of cell membranes in the foliar tissues of the cotton plants damaged by free radicals and/or by modifying or altering the leaf surface/herbicidal formulation interface, thus affecting the uptake of PMIDA. Without being bound by any particular theory, it is postulated that humectants can be entrapped in the interstices of the cell wall surfaces, where they act as a hygroscopic agent, thus increasing the amount of water held in this area. The humectants employed in the compositions of this invention are preferably water-soluble and are substantially non-ionizable. By substantially non-ionizable it is meant that no significant or detectable disassociation in water occurs. Such humectants can be employed in addition to or substituted partially for, the water component of the inventive herbicidal glyphosate compositions.

[0093] Examples of suitable humectants include, without limitation, materials selected from the group consisting of glycerin, urea, guanidine, glycolic acid and glycolate salts (e.g., ammonium and quaternary alkyl ammonium), lactic acid and lactate salts (e.g., ammonium and quaternary alkyl ammonium), polyhydroxy alcohols such as sorbitol, xylitol, inositol, mannitol, pantothenol, glycerol, hexanetriol (e.g., 1,2,6-hexanetriol), 1,4-butanediol, tetramethyl-6-decyne-4,7-diol, PEG-5 pentaerythritol ether, polyglyceryl sorbitol, diethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene

glycol and the like, polyethylene glycols, sugars and starches (e.g. sucrose), sugar and starch derivatives (e.g., alkoxylated glucose, hydrogenated partially hydrolyzed polysaccharides and hydrogenated starch hydrolysate), hyaluronic acid, lactamide monoethanolamine, acetamide monoethanolamine, sodium 2-pyrrolidone-5-carboxylate, collagen, gelatin, 10 to 20 mole ethoxylates or propoxylates of glucose (e.g., GLUCAM E-20) and mixtures thereof. Preferred humectants include sorbitol, xylitol, inositol, mannitol, pantothenol, glycerol and derivatives and mixtures thereof.

[0094] The humectant is preferably added to the glyphosate compositions, including concentrates and tank mixes, in a molar excess to PMIDA, for example, at a molar ratio to PMIDA of from about 1000:1 to about 1:1, from about 500:1 to about 1:1, from about 250:1 to about 1:1, from about 100:1 to about 1:1, from about 50:1 to about 1:1, from about 40:1 to about 1:1, from about 30:1 to about 1:1, from about 20:1 to about 1:1, from about 15:1 to about 1:1, from about 10:1 to about 1:1, from about 5:1 to about 1:1, from about 3:1 to about 1:1 or even from about 2:1 to about 1:1. The preferred ratio depends on the PMIDA concentration, the humectant and the relative ability the humectant safening agent to mitigate PMIDA-induced tissue damage and may be readily determined by one skilled in the art using routine experimentation.

[0095] It should be understood that in the practice of the present invention wherein a safening agent is used in a herbicidal glyphosate composition containing PMIDA to mitigate leaf necrosis in the treated cotton plants, the safening agent may comprise any combination of two or more materials selected from the various classes of safening agents disclosed herein and including combinations of antioxidants, metal ions, light absorbing compounds, humectants and/or certain surfactants

effective in mitigating PMIDA-induced necrosis as disclosed in greater detail below. Moreover, it should be understood that many of the specific safening agents disclosed herein may be multifunctional and, although identified within a particular class of safening agents, may provide safening against PMIDA-induced necrosis through one or more mechanisms common to other classes of safening agents.

[0096] In another embodiment of the present invention, an adjuvant is selected to control, or moderate, the rate of PMIDA uptake into the cotton plant such that the plant can metabolize the PMIDA without development of significant leaf necrosis. Alternatively, the adjuvant can render the PMIDA less biologically active before cellular uptake and translocation of the PMIDA in the plant.

[0097] In one embodiment, the adjuvant is a compound having at least two hydroxyl substituents that are oriented no more than 6 atoms apart and in the same spatial orientation within the molecule. Such adjuvants include diols, triols, polyols, and the like, such as alkanediols, alkenediols, alkynediols, benzenediols, dialkanolamines, trialkanolamines, polyalkylene glycols, dialkylene glycols, trialkylene glycols, and alkylpolyglucosides. Some suitable adjuvants are nonionic surfactants, such as esters of polyhydric alcohols, alkoxylated amides, alkoxylated alkylphenols, alkoxylated arylphenols, fatty alcohol alkoxylates, alcohol alkoxylates, and alkylpolyglucosides. Commercially available alkylpolyglucosides include AGRIMUL APG 2067, APG 2069 (nonyl/decyl polyglucoside having an average of 1.6 polyglucoside units) and APG 2076 all from Cognis, BEROL AG6202 (2-ethyl-1-hexylglycoside from Akzo Nobel) and AL2042 (octyl/decyl with an average of 1.7 glycoside units available from Imperial Chemical Industries PCL).

[0098] In an embodiment of the invention, the glyphosate composition is formulated such that the weight ratio of the

PMIDA uptake-moderating adjuvant to PMIDA present in the glyphosate composition is selected so that the rate of transfer of PMIDA into the foliar tissues of the plant is sufficiently low enough to inhibit significant leaf necrosis. Stated another way, the adjuvant, when applied as part of an aqueous glyphosate spray composition, is of the type and present in a sufficient concentration to prohibit the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants from cellularly uptaking and translocating an amount of PMIDA thereof sufficient to induce significant leaf necrosis in the cotton plant. One way to accomplish this is to select an adjuvant which, when compared to an equivalent amount by weight of an alkoxylated alkylamine surfactant (e.g., ethoxylated tallowamine), provides less intimate contact between the applied herbicidal composition and the microtopographically rough surface of the cotton plant, for example by increasing the contact angle of the composition, so as to minimize spreading of the composition into crevices and pores in the plant. Another means for decreasing the rate of PMIDA uptake is to select an adjuvant that minimizes sticking or adhesion to a plant surface when used in an aqueous spray composition as compared to the same composition containing the alkoxylated alkylamine rather than the selected adjuvant. Yet another way of reducing the rate of PMIDA uptake is to select an adjuvant that causes the spray composition to dry faster, minimizing penetration through the leaf cuticle relative to the same composition containing the alkoxylated alkylamine rather than the selected adjuvant. These various adjuvant selection strategies may also negatively impact the herbicidal activity of glyphosate and therefore are preferably employed so as to provide a differential effect to obtain the desired reduction in PMIDA-induced necrosis in the treated cotton plant without significantly undermining glyphosate herbicidal activity under the relevant growing conditions.

[0099] The PMIDA uptake-moderating adjuvant is preferably added to the glyphosate composition at a weight ratio to PMIDA of between about 200:1 to 1:1, 150:1 to 1:1, 100:1 to 1:1, 75:1 to 1:1, 50:1 to 1:1, 40:1 to 1:1, 30:1 to 1:1, 20:1 to 1:1 or even 10:1 to 1:1. A preferred ratio depends on the PMIDA concentration, the identity of the adjuvant and the relative ability of that adjuvant to control, or moderate, the rate of PMIDA uptake into the cotton plant. A preferred ratio may be readily determined by one skilled in the art using routine experimentation.

[00100] It is to be noted that the present invention encompasses any glyphosate formulation disclosed herein (e.g., concentrate, solid or tank mix) which comprises reduced amounts of PMIDA or any one of the PMIDA safening agents or safeners described above, as well as any combination or mixture which includes any one, two, three, four, five or six of these safeners. Exemplary combinations are set forth in greater detail in Formulation Tables A-E, below (which illustrate that glyphosate acid and/or salts or other derivatives thereof, can be combined with a safening agent or a reduced amount of PMIDA to form a herbicidal composition comprising two to seven components, wherein: G = glyphosate; AO = antioxidant; MI = metal ion; LA = light absorbing compound; H = humectant; CU = adjuvant for mitigating cellular uptake of PMIDA or biological activity of PMIDA; P = reduced amount of PMIDA; and Active No. is a herbicide combination reference number):

Table A: Glyphosate in Combination with One Safener or a Reduced Amount of PMIDA

Active No.	Herbicides	Active No.	Herbicides
1	G + AO	4	G + H
2	G + MI	5	G + CU
3	G + LA	6	G + P

Table B: Glyphosate in Combination with Two Safeners or One Safener and a Reduced Amount of PMIDA

Active No.	Herbicides	Active No.	Herbicides	Active No.	Herbicides
7	G + AO + P	12	G + P + MI	17	G + MI + CU
8	G + AO + MI	13	G + P + H	18	G + MI + LA
9	G + AO + H	14	G + P + CU	19	G + H + CU
10	G + AO + CU	15	G + P + LA	20	G + H + LA
11	G + AO + LA	16	G + MI + H	21	G + CU + LA

Table C: Glyphosate in Combination with Three Safeners or Two Safeners and a Reduced Amount of PMIDA

Active No.	Herbicides	Active No.	Herbicides
22	G + AO + P + MI	32	G + P + MI + H
23	G + AO + P + H	33	G + P + MI + CU
24	G + AO + P + CU	34	G + P + MI + LA
25	G + AO + P + LA	35	G + P + H + CU
26	G + AO + MI + H	36	G + P + H + LA
27	G + AO + MI + CU	37	G + P + CU + LA
28	G + AO + MI + LA	38	G + MI + H + CU
29	G + AO + H + CU	39	G + MI + H + LA
30	G + AO + H + LA	40	G + MI + CU + LA
31	G + AO + CU + LA	41	G + H + CU + LA

Table D: Glyphosate in Combination with Four Safeners or Three safeners and a Reduced Amount of PMIDA

Active No.	Herbicides	Active No.	Herbicides
42	G + AO + P + MI + H	50	G + AO + MI + CU + LA
43	G + AO + P + MI + CU	51	G + AO + H + CU + LA
44	G + AO + P + MI + LA	52	G + P + MI + H + CU
45	G + AO + P + H + CU	53	G + P + MI + H + LA
46	G + AO + P + H + LA	54	G + P + MI + CU + LA
47	G + AO + P + CU + LA	55	G + P + H + CU + LA
48	G + AO + MI + H + CU	56	G + MI + H + CU + LA
49	G + AO + MI + H + LA	----	----

Table E: Glyphosate in Combination Five Safeners or Four Safeners and a Reduced Amount of PMIDA

Active No.	Herbicides
57	G + AO + P + MI + H + CU
58	G + AO + P + MI + H + LA
59	G + AO + P + MI + CU + LA
60	G + AO + P + H + CU + LA
61	G + AO + MI + H + CU + LA
62	G + P + MI + H + CU + LA

[00101] The safeners as described above can be added to any glyphosate liquid concentrate, solid concentrate, technical grade glyphosate product, ready-to-use concentrate, or spray composition. Glyphosate is typically formulated as a salt in an aqueous liquid concentrate, a solid concentrate, an emulsion or a microemulsion. Suitable salt forms of glyphosate which may be used in accordance with any of the formulations of the present invention include, for example, alkali metal salts, for example sodium and potassium salts, ammonium salts, di-ammonium salts such as dimethylammonium, alkylamine salts, for example dimethylamine and isopropylamine salts, alkanolamine salts, for example ethanolamine salts, alkylsulfonium salts, for example trimethylsulfonium salts, sulfoxonium salts, and mixtures or combinations thereof. Examples of commercial formulations of glyphosate include, without restriction: ROUNDUP ULTRA, ROUNDUP ULTRAMAX, ROUNDUP CT, ROUNDUP EXTRA, ROUNDUP BIOACTIVE, ROUNDUP BIOFORCE, RODEO, POLARIS, SPARK and ACCORD, all of which contain glyphosate as its isopropylammonium salt (IPA); ROUNDUP DRY and RIVAL which contain glyphosate as its ammonium salt; ROUNDUP GEOFORCE, a sodium glyphosate formulation; TOUCHDOWN, a glyphosate trimesium salt formulation, TOUCHDOWN IQ, a glyphosate diammonium salt formulation, TOUCHDOWN TOTAL IQ, a potassium

glyphosate formulation, and ROUNDUP WEATHERMAX, a potassium glyphosate formulation.

[00102] The relative amount of glyphosate present in a contemplated herbicidal composition (i.e., a particulate solid concentrate, or liquid concentrate, or alternatively a ready-to-use, or tank-mix, composition) may vary depending upon many factors, including for example the weed species to be controlled and the method of application. Generally speaking, however, the concentration of glyphosate, and optionally a surfactant and/or some other adjuvant or additive (as described elsewhere herein), in the herbicidal compositions of the invention is sufficient to provide at least about 70% control (as determined by means known in the art) within about 50 days, preferably about 40 days, more preferably about 30 days, still more preferably about 20 days, still more preferably about 15 days, still more preferably about 10 days, still more preferably about 5 days, and even still more preferably about 1 day, or less, after application of the composition to a weed. In a more preferred embodiment, the concentration of glyphosate, and optionally a surfactant and/or some other additive, in the herbicidal compositions of the invention is sufficient to provide at least about 80%, more preferably at least about 85%, still more preferably at least about 90%, and still more preferably at least about 95%, control, or more, within about 50 days, preferably about 40 days, more preferably about 30 days, still more preferably about 20 days, still more preferably about 15 days, still more preferably about 10 days, still more preferably about 5 days, and even still more preferably about 1 day, or less, after application of the composition to a weed.

[00103] Additionally, the concentration of glyphosate, and optionally a surfactant and/or some other adjuvant or additive (as described elsewhere herein), in the herbicidal compositions of the invention is sufficient to

provide at least about 70% control of weed regrowth (as determined by means known in the art) for at least about 20, preferably at least about 30, more preferably at least about 40, still more preferably at least about 50, still more preferably at least about 60, still more preferably at least about 70, still more preferably at least about 80, or even still more preferably at least about 90, days after application of the composition to a weed. In a more preferred embodiment, the concentration of glyphosate, and optionally a surfactant and/or some other adjuvant or additive, in the herbicidal compositions of the invention is sufficient to provide at least about 80%, more preferably at least about 85%, still more preferably at least about 90%, or still more preferably at least about 95% control, or more, for at least about 20, more preferably at least about 30, still more preferably at least about 40, still more preferably at least about 50, still more preferably at least about 60, still more preferably at least about 70, still more preferably at least about 80, or even still more preferably at least about 90, days after application to the weed.

[00104] Accordingly, liquid concentrate compositions of the invention are formulated to include glyphosate in a concentration of at least about 50 grams, preferably at least about 75 grams, and more preferably at least about 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690 or 700 grams (acid equivalent or a.e.) per liter, or more. The glyphosate concentration ranges, for example, from about 50 to about 680 grams (a.e.) per liter, from about 100 to about 600 grams (a.e.) per liter (gpl), from about 250 to about 600 grams (a.e.) per liter, or from about 360 to about 540 grams (a.e.) per liter. When expressed as a weight percentage based on the

total weight of the glyphosate concentrate, a liquid concentrate of the invention comprises at least about 10 wt.% glyphosate (acid equivalent or a.e.), preferably at least about 15 wt.%, and more preferably at least about 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67, or 68 wt.% a.e., or more. The glyphosate concentration ranges, for example, from about 10 wt.% to about 70 wt.% a.e., more preferably from about 20 wt.% to about 68 wt.% a.e., and even more preferably from about 25 wt.% to about 45 wt.% a.e. If the concentrate is applied as a ready-to-use composition, the glyphosate concentration is typically from about 1 wt.% to about 3 wt.% a.e., and more preferably from about 1 wt.% to about 2 wt.% a.e.

[00105] When expressed as a weight percentage based on the total weight of the glyphosate concentrate, solid concentrate compositions of the invention are formulated to include glyphosate in a concentration of at least about 5 wt.% glyphosate (acid equivalent or a.e.), preferably at least about 20 wt.% a.e., and more preferably at least about 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, or 95 wt.% a.e., or more. The glyphosate concentration ranges, for example, from about 5 wt.% to about 97 wt.% a.e., more preferably from about 30 wt.% to about 85 wt.% a.e., and even more preferably from about 50 wt.% to about 75 wt.% a.e.

[00106] Spray compositions of the invention are formulated for application of at least about 1 gallon of spray composition per acre, preferably at least about 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, or 20 gallons per acre, or more. The spray volume of the spray composition ranges, for example, from about 1 gallon to about 100 gallons per acre, more preferably from about 2 gallons to about 40 gallons per acre, and more preferably from about 2 gallons to

about 5 gallons per acre for an aerial application and from about 5 gallons to about 20 gallons per acre for a ground application. The glyphosate in such spray compositions is applied to glyphosate-tolerant transgenic cotton plants at rates of from about 0.75 to about 1.125 lb glyphosate a.e./A or about 0.84 to about 1.26 kg glyphosate a.e./ha.

PREPARATION OF GLYPHOSATE COMPOSITIONS

[00107] Unless otherwise noted herein, the herbicidal compositions of the invention that include one or more PMIDA safening agents or safeners can be prepared on site by the end-user shortly before application to the foliage of the vegetation to be killed or controlled by mixing in an aqueous solution (i) a glyphosate composition, (ii) a safener, and (iii) any optional components, such as a suitable surfactant or other adjuvant(s). Such compositions are typically referred to as "tank-mix" compositions. Typically, herbicidal compositions of the present invention that are ready to be applied directly to foliage can be made with a glyphosate concentration as described elsewhere herein. In one embodiment, an additive composition or mixture is provided for the end-user to provide the PMIDA safener to be added to the tank mix. The additive composition or mixture can optionally include surfactant and/or other adjuvant components typical in a glyphosate tank mix, and can be provided as a liquid or solid. For example, the end-user can be provided with a sachet of solid material that can be added to the aqueous solution and mixed to dissolve the material.

[00108] Alternatively, the herbicidal compositions of the invention may be provided to the end-user already formulated, either at the desired dilution for application (i.e., "ready-to-use" compositions) or requiring dilution, dispersion, or dissolution in water by the end-user (i.e.,

"concentrate" compositions) . Such pre-formulated concentrates can be liquids or particulate solids.

[00109] With respect to the particulate solids, or dry formulations, of the present invention, it is to be noted that these may be in the form of powders, pellets, tablets flakes or granules. These dry formulations are typically dispersed or dissolved into water prior to use. Preferably, there are no substantially water insoluble constituents present at substantial levels in such formulations such that the formulations are substantially water soluble. In dry formulations of the present invention, the glyphosate itself may provide the support for other formulation constituents, or there may be additional inert ingredients which provide such support. One example of an inert support ingredient that may be used in accordance with the present invention is ammonium sulfate. It will be recognized by one skilled in the art that as used herein, the term "dry" does not imply that dry formulations of the present invention are 100% free of water. Typically, dry formulations of the present invention comprise from about 0.5% to about 5% (by weight) water. It is preferred that the dry formulations of the present invention contain less than about 1% (by weight) water. Additionally, it is preferred for at least some embodiments that the particulate solid exhibits a dissolution rate of not more than about 5 minutes, about 4 minutes, about 3 minutes, about 2 minutes, or even about 1 minute.

[00110] Dry, water-soluble or water-dispersible formulations in accordance with the present invention can be produced by any process known in the art, including spray drying, fluid-bed agglomeration, pan granulation, or extrusion. In dry formulations, glyphosate may be present as a salt, or as an acid. Formulations containing glyphosate acid may optionally contain an acid acceptor such as an ammonium or alkali metal carbonate or bicarbonate, ammonium

dihydrogen phosphate or the like so that upon dissolution or dispersion in water by the user a water-soluble salt of glyphosate is produced.

[00111] Also embraced by the present invention are liquid concentrate formulations having an aqueous phase wherein glyphosate is present predominantly in the form of a salt, and a non-aqueous phase optionally containing a second herbicidal active ingredient that is relatively water-insoluble. Such formulations illustratively include emulsions (including macro- and microemulsions, water-in-oil, oil-in-water and water-in-oil-in-water types), suspensions and suspoemulsions. The non-aqueous phase can optionally comprise a microencapsulated component, for example a microencapsulated herbicide. In formulations of the invention having a non-aqueous phase, the concentration of glyphosate a.e. in the composition as a whole is nonetheless within the ranges recited herein for aqueous concentrate formulations.

[00112] It is to be noted that the herbicidal spray compositions of the present invention are applied as aqueous solutions or dispersions, whether they are manufactured ready for application or result from the further dilution of a liquid glyphosate concentrate or the addition of water to a particulate solid glyphosate concentrate. However, the term "aqueous," as used herein, is not intended to exclude the presence of some small amount of non-aqueous solvent, so long as the predominant solvent present, is water. Herbicidal spray compositions, also known as tank-mixes, typically contain from about 0.5% to about 2% by weight per volume (w/v) percent glyphosate a.e. and more typically about 1% w/v a.e.

APPLICATION

[00113] Generally speaking, the present invention is additionally directed to a method of killing or controlling weeds or unwanted vegetation in a field containing a crop

(e.g., of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants having increased glyphosate tolerance in vegetative and reproductive tissues). In one embodiment, the method comprises the steps of diluting an aqueous glyphosate concentrate or diluting a solid particulate glyphosate concentrate in a suitable volume of water to form a tank mix, and applying a herbicidally effective amount of the tank mix to foliage of cotton plants genetically transformed to tolerate glyphosate, and simultaneously to foliage of weeds growing in close proximity to such plants. This method of use results in control of the weeds or unwanted vegetation while leaving the cotton plants substantially unharmed.

[00114] It should be understood that while the present invention is particularly directed to killing or controlling weeds or unwanted vegetation in a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants such as ROUNDUP READY and ROUNDUP READY FLEX cotton that are susceptible to PMIDA-induced leaf necrosis following over- the-top foliar application of glyphosate herbicides, the herbicidal glyphosate compositions and methods of weed control disclosed herein are not limited to such application and may be effectively employed generally in weed management to kill or control the growth of unwanted vegetation in cultivated crop lands as well as in other industrial and residential applications.

[00115] The practice of the present invention can be employed to kill or control the growth of a wide variety of unwanted plants, including annual and perennial grass and broadleaf weed species, by applying to the foliar tissues of the plants aqueous glyphosate compositions of the present invention. Particularly important annual dicotyledonous plant species include, without limitation, 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.*).

[00116] Particularly important annual monocotyledonous plant species that may be killed or controlled using the compositions of the present invention include, without limitation, 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*).

[00117] Particularly important perennial dicotyledonous plant species for control of which a composition of the invention can be used include, without limitation, mugwort (*Artemisia spp.*), milkweed (*Asclepias spp.*), Canada thistle (*Cirsium arvense*), field bindweed (*Convolvulus arvensis*) and kudzu (*Pueraria spp.*).

[00118] Particularly important perennial monocotyledonous plant species for control of which a composition of the invention can be used include, without limitation, 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.*).

[00119] Other particularly important perennial plant species for control of which a composition of the invention can be used include, without limitation, horsetail (*Equisetum spp.*), bracken (*Pteridium aquilinum*), blackberry (*Rubus spp.*) and gorse (*Ulex europaeus*).

[00120] The herbicidal composition of the present invention is applied to plants at a rate sufficient to give the desired biological effects: control of weed growth without inducing significant leaf necrosis in cotton plants. These application rates are usually expressed as amount of glyphosate per unit area treated, e.g. grams per hectare (g/ha). What constitutes a "desired effect" varies according to the standards and practice of those who investigate, develop, market and use compositions and the selection of application rates that are herbicidally effective for a composition of the invention is within the skill of those skilled in the art. Typically, the amount of the composition

applied per unit area to give 85% control of a weed species as measured by growth reduction or mortality is often used to define a commercially effective rate.

[00121] The selection of application rates that are herbicidally effective for a composition of the invention is within the skill of the ordinary agricultural scientist. Those of skill in the art will likewise recognize that individual plant conditions, weather and growing conditions, as well as the specific active ingredients and their weight ratio in the composition, will influence the degree of herbicidal effectiveness achieved in practicing this invention.

[00122] The herbicidal spray compositions included in the present invention can be applied to the foliage of the plants to be treated through any of the appropriate methods that are well known to those having skill in the art, including aerial application, and ground application techniques (e.g., a ground boom, a hand sprayer, rope-wick, etc.).

[00123] If desired, the user can mix one or more adjuvants with a composition of the invention and the water of dilution when preparing the application composition. Such adjuvants can include additional surfactant and/or an inorganic salt such as ammonium sulfate with the aim of further enhancing herbicidal efficacy.

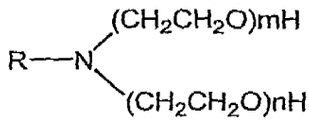
OPTIONAL FORMULATION COMPONENTS

[00124] Glyphosate formulations typically comprise adjuvants that enhance glyphosate herbicidal efficacy or otherwise enhance stability of the formulation. For example, glyphosate salts generally require the presence of a suitable surfactant to optimize uptake into the plant. As used herein, "surfactant" is intended to include a wide range of adjuvants that can be added to herbicidal glyphosate formulations to

enhance the herbicidal efficacy thereof as compared to the efficacy of the glyphosate salt in the absence of such adjuvant. In particular, surfactants facilitate the translocation of glyphosate through the waxy leaf surface and into the plant. The surfactant can be provided in the formulation and/or can be added by the end user to a diluted spray composition.

[00125] Surfactant classes that have been formulated with glyphosate include cationics, nonionics, anionics, amphoterics, zwitterionics and mixtures thereof. Surfactants typically tending to provide the most useful glyphosate enhancement are generally, but not exclusively, cationic surfactants. Examples of cationic surfactant classes include alkylamine alkoxylates (including etheramines and diamines) such as tallowamine alkoxylate, cocoamine alkoxylate, etheramine alkoxylate, tallow ethylenediamine alkoxylate and amidoamine alkoxylates; alkylamine quaternary amines such as alkoxylated quaternary alkyl amines (e.g., ethoxylated quaternary alkyl amines or propoxylated quaternary alkyl amines); alkylamine acetates such as tallowamine acetate or octylamine acetate; amine oxides such as ethoxylated amine oxides (e.g., N,N-bis(2-hydroxyethyl)cocoamine-oxide), nonethoxylated amine oxides (e.g., cetyldimethylamine-oxide) and amidoamine oxides; and quaternary ammonium salts. Suitable cationic surfactants are described, for example, in U.S. Patent Nos. 3,853,530, 5,750,468, 5,668,085, 5,317,003 and 5,464,807, European Patent No. 0274369, International Publication No. WO 95/33379, and U.S. Application Publication No. 2003/0104943 A1, the entire disclosures of which are incorporated herein by reference.

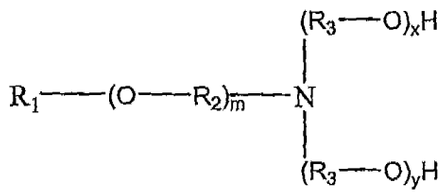
[00126] A preferred class of cationic surfactants commonly used in glyphosate formulations is ethoxylated alkylamines of formula (3):



(3)

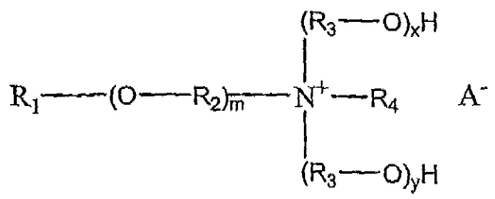
wherein m + n is between about 2 and about 25 and R is a branched or straight chain alkyl group having from about 12 to about 22 carbon atoms. Preferably, R is a coco or tallow group. Examples of such alkylamines include TRYMEEN 6617 (from Cognis) and ETHOMEEN C/12, C/15, C/20, C/25, T/12, T/15, T/20 and T/25 (from Akzo Nobel) where "C" indicates R being coco and "T" indicates R being tallow.

[00127] Another preferred class of cationic surfactants commonly used in glyphosate formulations are etheramines such as those described in U.S. Patent No. 5,750,468 including those of the following formulae (4) to (6):



(4)

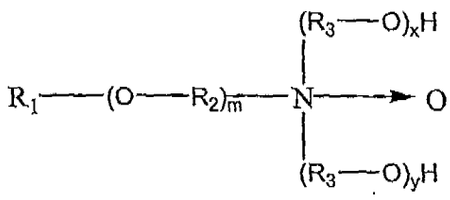
wherein R_1 is a straight or branched chain C_6 to about C_{22} alkyl, aryl or alkylaryl group, m is an average number from 1 to about 10, R_2 in each of the m ($O-R_2$) groups is independently C_1-C_4 alkylene, R_3 groups are independently C_1-C_4 alkylene, and x and y are average numbers such that x + y is in the range from 2 to about 60;



(5)

wherein R_1 is a straight or branched chain C_6 to about C_{22} alkyl, aryl or alkylaryl group, m is an average number from

1 to about 10, R_2 in each of the m (O-R_2) groups is independently C_1-C_4 alkylene, R_3 groups are independently C_1-C_4 alkylene, R_4 is C_1-C_4 alkyl, x and y are average numbers such that x + y is in the range from 0 to about 60, and A- is an agriculturally acceptable anion;



(6)

wherein R_1 is a straight or branched chain C_6 to about C_{22} alkyl, aryl or alkylaryl group, m is an average number from 1 to about 10, R_2 in each of the m (O-R_2) groups is independently C_1-C_4 alkylene, R_3 groups are independently C_1-C_4 alkylene, and x and y are average numbers such that x + y is in the range from 2 to about 60.

[00128] Examples of preferred nonionic surfactants include alkylpolyglucosides, glycerol esters, ethoxylated glycerol esters, ethoxylated castor oil, ethoxylated reduced sugar esters, polyhydric alcohol esters, ethoxylated amides, ethoxylated polyethylene glycol esters, ethoxylated alkyl phenols, ethoxylated arylphenols, fatty alcohol ethoxylates, ethylene oxide copolymers, propylene oxide copolymers, organosilicones, fluoro-organics and mixtures thereof.

[00129] Examples of preferred anionic surfactants include polyalkoxylated phosphate esters and diesters; fatty soaps such as ammonium tallowate and sodium stearate; alkyl sulfates such as sodium C_{8-10} alcohol sulfate, sodium oleyl sulfate, and sodium lauryl sulfate; sulfated oils such as sulfated castor oil; ether sulfates such as sodium lauryl ether sulfate, ammonium lauryl ether sulfate, and ammonium nonylphenol ether sulfate; sulfonates such as petroleum sulfonates, alkylbenzene sulfonates (e.g., sodium (linear) dodecylbenzene sulfonate or sodium (branched) dodecylbenzene

sulfonate), alkylnapthalene sulfonates (e.g., sodium dibutylnapthalene sulfonate), alkyl sulfonates (e.g., alpha olefin sulfonates), sulfosucinnates such as dialkylsulfosuccinates (e.g., sodium dioctylsulfosuccinate) and monoalkylsulfosuccinate and succinamides (e.g., disodium laurylsulfosuccinate and disodium N-alkylsulfosuccinamate); sulfonated amides such as sodium N-methyl N-coco taurate; isethionates such as sodium cocoyl isethionate; N-acyl sarcosinates such as N-lauroyl sarcosine, sodium lauryl sarcosinate, sodium cocoyl sarcosinate and sodium myristoyl sarcosinate; and phosphates such as alkylether ethoxylate phosphates and alkylarylether ethoxyated phosphates; saturated carboxylic and fatty acids such as butyric, caproic, caprylic, capric, lauric, palmitic, myristic or stearic acid; and unsaturated carboxylic acids such as palmitoleic, oleic, linoleic or linoleic acid.

[00130] Exemplary amphoteric surfactants include betaines such as simple betaines (e.g., cocodimethylbetaine), sulfobetaines, amidobetaines, and cocoamidosulfobetaines; imidazolinium compounds such as disodium lauroamphodiacetate, sodium cocoamphoacetate, sodium cocoamphopropionate, disodium cocoaminodipropionate, and sodium cocoamphohydoxypropyl sulfonate; and other amphoteric surfactants such as alkyl hydroxyethylglycines (e.g., N-alkyl, N,-bis(2-hydroxyethyl)glycine) and alkylaminedipropionates.

[00131] A glyphosate formulation of the invention can comprise any combination of the surfactants described above so long as the surfactant does not induce significant leaf necrosis in cotton plants when it is formulated in the glyphosate composition. In one combination described in International Publication No. WO 00/15037, an alkylpolyglycoside surfactant is combined with an alkoxylated alkylamine surfactant. Such a surfactant combination can be used in a glyphosate composition of the present invention and

applied to transgenic glyphosate-tolerant cotton plants without inducing significant leaf necrosis if the PMIDA content of the composition is controlled and/or a PMIDA safener is added to the glyphosate composition (e.g., a humectant, metal ions, light absorber, or antioxidant).

[00132] Other additives and adjuvants typically employed in glyphosate formulations can be combined with or included in the glyphosate compositions of the present invention. For instance, urea, ammonium sulfate, viscosity modifiers, dispersants, organic solvents, glycols, buffers, antifoam agents, di-carboxylic acids and/or polycarboxylic acids are all suitable additives.

[00133] Optionally, one or more of the compositions of the present invention may further comprise one or more additional pesticides, such as for example, water-soluble herbicidal active ingredients or water-insoluble herbicidal active ingredients, including without restriction acifluorfen, asulam, benazolin, bentazon, bialaphos, bispyribac, bromacil, bromoxynil, carfentrazone, chloramben, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, dichlorprop, diclofop, difenzoquat, diquat, endothall, fenac, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, fluoroglycofen, fomesafen, fosamine, glufosinate, haloxyfop, imazameth, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, MCPA, MCPB, mecoprop, methylarsonic acid, naptalam, nonanoic acid, paraquat, sulfamic acid, 2,3,6-TBA, TCA, acetochlor, aclonifen, alachlor, ametryn, amidosulfuron, anilofos, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, benfluralin, benfuresate, bensulfuron-methyl, bensulide, benzofenap, bifenox, bromobutide, bromofenoxim, butachlor, butamifos, butralin, butroxydim, butylate, cafenstrole, carbetamide, carfentrazone-ethyl, chlomethoxyfen, chlorbromuron, chloridazon, chlorimuron-ethyl, chlornitrofen, chlorotoluron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal-dimethyl, chlorthiamid, cinmethylin,

cinosulfuron, clethodim, clodinafop-propargyl, clomazone, clomeprop, cloransulam-methyl, cyanazine, cycloate, cyclosulfamuron, cycloxydim, cyhalofop-butyl, daimuron, desmedipham, desmetryn, dichlobenil, diclofop-methyl, diflufenican, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethenamid, dinitramine, dinoterb, diphenamid, diuron, EPTC, esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethofumesate, ethoxysulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-ethyl, fenuron, flamprop-methyl, flazasulfuron, fluazifop-butyl, fluchloralin, flumetsulam, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluometuron, fluorochloridone, fluoroglycofen-ethyl, flupoxam, flurenol, fluridone, flurtamone, fluthiacet-methyl, fomesafen, halosulfuron, haloxyfop-methyl, hexazinone, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, mefenacet, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methyldymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamide, naptalam, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxyfluorfen, pebulate, pendimethalin, pentanochlor, pentoxazone, phenmedipham, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraflufen-ethyl, pyrazolynate, pyrazosulfuron-ethyl, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, pyriminobac-methyl, quinclorac, quinmerac, quizalofop-ethyl, rimsulfuron, sethoxydim, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbumeton, terbuthylazine, terbutryn, thenylchlor, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, tralkoxydim, triallate,

triasulfuron, tribenuron, trietazine, trifluralin, triflusulfuron and vernolate.

[00134] In one embodiment, a glyphosate concentrate or spray composition is prepared from a manufactured technical grade glyphosate product comprising at least about 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 or 99 wt.% glyphosate acid equivalent (a.e.); less than about 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 or 0.60 wt.% PMIDA (on an acid equivalent basis); and aminomethylphosphonic acid (AMPA), wherein the weight ratio of PMIDA to AMPA is not more than 0.18:1, 0.19:1, 0.20:1, 0.21:1, 0.22:1, 0.23:1, 0.24:1, or 0.25:1, the weight percentages being on a dry basis. Preferably the glyphosate concentration is at least about 95 wt.% on an acid equivalent basis.

[00135] In another embodiment, a glyphosate concentrate or spray composition is prepared from a manufactured technical grade glyphosate product comprising at least about 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 or 99 wt.% glyphosate acid equivalent (a.e.); less than about 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14 or 0.15 wt.% PMIDA (on an acid equivalent basis); and a by-product selected from not more than about 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, or 0.7 wt.% N-formyl glyphosate (NFG) or not more than about 0.01, 0.02 or 0.03 wt.% N-methyl iminodiacetic acid (NMIDA), the weight percentages being on a dry basis. Preferably the glyphosate concentration is at least about 95 wt.% on an acid equivalent basis.

[00136] An aqueous herbicidal concentrate composition of the invention, for example, comprises at least about 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams glyphosate per liter (on an acid equivalent basis), less than about 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4 or 5 grams per liter (on an acid

equivalent basis) of PMIDA, and AMPA, wherein the weight ratio of PMIDA to AMPA is not more than 0.25:1.

[00137] In another embodiment, an aqueous herbicidal concentrate composition comprises at least about 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams glyphosate per liter (on an acid equivalent basis), less than about 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4 or 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of PMIDA, and at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

[00138] In one embodiment, the glyphosate herbicidal composition in accordance with the present invention is in the form of an aqueous concentrate and comprises glyphosate (e.g., N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof), PMIDA, a surfactant component comprising a cationic surfactant and a metal ion safening agent which forms a complex or salt in the composition with PMIDA or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof. The molar ratio of the metal ion safening agent comprising one or more metal ions to PMIDA acid equivalent is typically at least about 0.4:1, at least about 0.45:1, at least about 0.5:1, at least about 0.55:1, at least about 0.6:1, at least about 0.65:1, at least about 0.7:1, at least about 0.75:1, at least about 0.8:1, at least about 0.85:1, at least about 0.9:1 or at least about 0.95:1. Preferably, the concentration PMIDA in the manufactured technical grade glyphosate product from which such concentrates are formulated is managed below about 3000 ppm, more preferably from about 1200 to about 2500 ppm, such that effective safening of the concentrate composition is achieved at molar ratio of metal ion safening agent to PMIDA acid equivalent of from about 1:1 to about 6:1, from about 1:1 to about 5:1, from about 1:1 to about 4:1, from about 1:1 to

about 3:1, from about 1:1 to about 2.5:1 and preferably from about 1:1 to about 2:1.

[00139] In such aqueous concentrate formulations, the glyphosate is preferably predominantly present in the form of an agronomically acceptable salt of N-(phosphonomethyl)glycine selected from the group consisting of alkali metal salts, alkylamine salts, and mixtures or combinations thereof. In accordance with one especially preferred embodiment, the glyphosate is predominantly present in the form of the potassium salt and the concentration of the glyphosate salt is at least about 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams per liter on an acid equivalent basis. Examples of preferred cationic surfactant components for use in such concentrates include the ethoxylated alkylamines of formula (3) and the etheramines of formulae (4) to (6). Preferably, the metal ion safening agent comprises polyvalent iron (e.g., Fe(III)) and may be suitably derived from ferric sulfate and combined with citric acid as a solubilizing ligand in the concentrate composition as described above. Alternatively, iron citrate may be used in the formulation of such iron ion-safened concentrates.

GLYPHOSATE MANUFACTURING PROCESSES

[00140] In a preferred process for the manufacture of glyphosate, an aqueous solution of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) is contacted with an oxidizing agent in the presence of a catalyst. The catalyst may be, for example, a particulate activated carbon as described by Chou in U.S. Patent No. 4,624,937, a noble metal on carbon catalyst as described by Ebner et al. in U.S. Patent No. 6,417,133, or a transition metal/nitrogen composition on carbon as described in U.S. Application

Publication No. U.S. 2004/0010160 A1; International Publication No. WO 2005/016519 A1; and in copending and co-assigned U.S. application Serial No. _____, filed February 17, 2006, entitled TRANSITION METAL-CONTAINING CATALYSTS AND CATALYST COMBINATIONS INCLUDING TRANSITION METAL-CONTAINING CATALYSTS AND PROCESSES FOR THEIR PREPARATION AND USE AS OXIDATION CATALYSTS (attorney's docket number MTC 6887.501), all of which are expressly incorporated herein by reference.

[00141] Conventionally, the oxidation reaction is conducted in one or more stirred tank reactors wherein the catalyst is slurried in an aqueous solution of PMIDA. The reactor(s) may be operated in either a batch or continuous mode. Where reaction is conducted in a continuous mode, the aqueous reaction medium may be caused to flow through a plurality of continuous stirred tank reactors (CSTRs) in series. The oxidizing agent is preferably molecular oxygen, though other oxidants such as, for example, hydrogen peroxide or ozone, may also be used. Where molecular oxygen is used, the reaction is conveniently conducted at a temperature in the range from about 70°C to about 140°C, more typically in the range from about 80°C to about 120°C. Where a particulate noble metal catalyst is used, it is typically slurried in the reaction solution at a concentration of from about 0.5% to about 5% by weight.

[00142] In a series of CSTRs, the temperature of each reactor is independently controlled, but typically each reactor is operated in substantially the same temperature range as the other(s). Preferably, the temperature is controlled at a level which maintains glyphosate in solution and achieves substantial oxidation of by-product formaldehyde and formic acid, without excessive formation of either by-product iminodiacetic acid (IDA), which typically results from oxidation of PMIDA, or by-product aminomethylphosphonic acid

(AMPA), which typically results from oxidation of glyphosate. Formation of each of these by-products tends to increase with temperature, with IDA formation occurring principally in the first or second reactor where PMIDA concentration is high, and AMPA being formed principally in the last or penultimate reactor where glyphosate concentration is relatively high. Where the oxidant is molecular oxygen, it may be introduced independently into one or more, preferably all, of the series of CSTRs. Typically, the oxygen pressure may be in the range of from about 15 to about 300 psig, more typically in the range of from about 40 to about 150 psig. Where CSTRs are arranged for cascaded flow without intermediate transfer pumps, the pressure in each successive CSTR is preferably lower than the pressure in the immediately preceding CSTR so as to assure a positive differential for promoting forward flow. Typically, oxygen pressure in the first of a series of CSTRs is operated an a level approximating its pressure vessel rating, while each of the remaining reactors in the series are operated at a pressure that is within its rating but also sufficiently below the pressure prevailing in the immediately preceding reactor to ensure forward flow. For example, in a system comprising three such reactors in series, the first reactor might be operated at a pressure in the range of from about 105 to about 125 psig, the second reactor at from about 85 to about 100 psig and the third reactor at from about 60 to about 80 psig.

[00143] A process comprising a series of CSTRs for production of glyphosate is illustrated in Fig. 1. Catalytic oxidation of PMIDA is conducted in a series of CSTRs 101 to 105 in each of which an aqueous solution of PMIDA is contacted with molecular oxygen in the presence of a particulate catalyst slurried in the aqueous medium. A reaction slurry exiting the final CSTR 105 is directed to a catalyst filter 107 wherein particulate catalyst is removed for recycle to the

reaction system. For recovery of glyphosate product, filtered reaction solution is divided between a vacuum crystallizer 109, typically operated without substantial heat input (i.e., adiabatically) and an evaporative crystallizer 111 wherein water is driven off the aqueous phase by transfer heat from a heat transfer fluid such as steam. A crystallization slurry 113 produced in vacuum crystallizer 109 is allowed to settle, and the supernatant mother liquor 115, which contains some unreacted PMIDA, is decanted and may be recycled to the reaction system, typically to CSTR 101. A solid technical grade glyphosate product may be recovered from the underflow slurry 117 exiting the decantation step. According to the optional process alternative illustrated in Fig. 1, the concentrated vacuum crystallizer slurry 117 underflowing from the decantation is divided into two fractions. One fraction 119 is mixed with the crystal slurry exiting the evaporative crystallizer 111 and directed to a centrifuge 121 which separates a solid, crystalline technical grade glyphosate acid product that may be used or sold in the form of the solid wet centrifuge cake. The other vacuum crystallizer underflow slurry fraction 123 is directed to another centrifuge 125 which separates a solid crystalline product that is used to prepare a concentrated glyphosate salt solution. For this purpose, solids exiting centrifuge 125 are directed to a salt makeup tank 127 where they are neutralized with a base such as potassium hydroxide (KOH) or isopropylamine in an aqueous medium to a typical concentration of from about 400 to 650 grams per liter, acid equivalent.

[00144] Mother liquor 129 from centrifuge 125 typically contains PMIDA in a proportion sufficient to justify recycle thereof to reactor 101. Mother liquor 131 from centrifuge 121 is divided into a purge fraction 133 which is removed from the process, and a recycle fraction 135 which is returned to evaporative crystallizer 111.

[00145] In addition to unreacted PMIDA, the reaction solution typically contains small proportions of other impurities that are innocuous but generally ineffective as herbicides, and which can compromise the crystallization step and/or reduce productivity. These must ultimately be removed from the process, in part via purge 133 and in part as minor components of glyphosate products. To balance the proportion of impurities purged in fraction 133 with those removed in the concentrated aqueous salt product, a mother liquor transfer line 139 is provided for optional transfer of mother liquor from line 135 to neutralization tank 127.

[00146] Fig. 2 illustrates a modest refinement of the process of Fig. 1 wherein the crystal slurry exiting evaporative crystallizer 111 is divided between centrifuge 121 and a parallel centrifuge 137. The centrifuge wet-cake from centrifuge 121 is removed from the process and may be utilized or sold as a solid technical grade glyphosate product, but the wet-cake from centrifuge 137 is directed to tank 127 for use in preparing a glyphosate salt concentrate. The mother liquor draining from both centrifuges 121 and 137 is combined as stream 131 which is divided between purge stream 133 and stream 135 which is recycled to the evaporative crystallizer.

[00147] In operation of the continuous oxidation process depicted in Figs. 1 and 2, a slurry comprising an aqueous solution typically comprising from about 6.5% to about 11% by weight PMIDA is introduced continuously into CSTR 101. The aqueous reaction medium formed in CSTR 101 may typically contain from about 2% to about 5% by weight of a particulate noble metal catalyst suspended therein. For example, the catalyst may comprise a bifunctional noble metal on carbon catalyst as described in U.S. Patent Nos. 6,417,133, 6,603,039, 6,586,621, 6,963,009, and 6,956,005 and published U.S. Application Publication No. 2006/0020143, which are expressly incorporated herein by reference. A source of

oxygen, e.g., air, or preferably oxygen enriched air or substantially pure oxygen, is sparged into the aqueous reaction medium within reactor 101 at pressure in the range from about 105 to about 125 psig and reaction is typically conducted at a temperature in the range from about 90° to about 115°C. Typically, a PMIDA conversion to glyphosate in the range of about 82% to about 85% is realized in reactor 101. Reaction solution containing slurried catalyst exiting CSTR 101 flows to second stage CSTR 103 which is operated under substantially the same temperature conditions as CSTR 101, but with oxygen sparged at an oxygen pressure in the range from about 85 to about 100 psig. PMIDA conversion achieved at the exit of reactor 103 is typically in the range from about 90% to about 97% (i.e., conversion within the second reactor is from about 8% to about 15%, basis, the PMIDA charged to reactor 101).

[00148] Reaction solution with slurried catalyst exiting CSTR 103 flows to a third CSTR 105. Oxygen is sparged into reactor 105 at a pressure in the range of from about 60 to about 80 psig. Typically, the temperature of the reaction solution in reactor 105 is maintained in substantially the same range as in reactors 101 and 103. PMIDA conversion in reactor 103 is typically 3% to 5%, basis the PMIDA entering reactor 101, resulting in an overall PMIDA conversion in the continuous reaction system from about 97% to about 99.5%.

[00149] Reactors 101 through 105 are vented under feed back pressure control. In a preferred mode of operation, the flow rate of oxygen to each reactor is controlled to establish and maintain a target consumption of the oxygen that is introduced into the reactor in the oxidation of PMIDA and reaction by-products such as formaldehyde and formic acid. The proportionate consumption of oxygen introduced into the reactor is referred to herein as the oxygen utilization. In conventional operation, the pressure is preferably established

at a level that provides an oxygen utilization of at least 60%, preferably at least about 80%, more preferably at least about 90%. Consistent with the preferred oxygen utilization, the oxygen feed is divided among a series of CSTRs generally in proportion to the reaction rate prevailing in each of the reactors. Preferably, the reactors are sized to provide a residence time effective to accomplish a substantial fraction of the conversion in the first of a series of, e.g., three CSTRs. For example, 65% to 80% of the oxygen may be fed to the first of three reactors, 20% to 30% to the second, and 1% to 5% to the third. Typically, reaction in all but the last of a series of CSTRs is mass transfer limited, i.e., pseudo zero order. Under finishing conditions in the last reactor , the reaction is non-zero order, e.g., approximately first order. As discussed hereinbelow, as the catalyst mass ages, deactivates, conversion may be maintained by increasing the oxygen flow rates, at the same or different allocations of oxygen among reactors (e.g., in the process of Figs. 1 and 2 by increasing the proportion of oxygen introduced into reactor 101 or 103), to accomplish more of the conversion in the reactors upstream of the last reactor.

[00150] Where the oxygen utilization is relatively high, especially where it is greater than about 80% or about 90%, it has been found that the PMIDA content of the effluent from the final reactor is typically in the range of from about 800 to 1300 ppm on a total reaction solution basis. Where glyphosate is recovered by crystallization from the reaction solution in the manner described above, the PMIDA content of the glyphosate product(s) is generally substantially higher than in the product reaction solution exiting reactor 105. Due to recycle of mother liquor containing PMIDA, the aqueous crystallizer feed solutions from which glyphosate is crystallized generally contain PMIDA in a ratio to glyphosate that is at least 25% higher, or in various steady state

operations at least 50% higher, than the ratio of PMIDA to glyphosate in the product reaction solution. The extent of PMIDA buildup is limited by the volume of purge fraction 133. However, when a process of the type illustrated in Figs. 1 and 2 has reached substantially steady state operation, a PMIDA range of from about 800 to about 2500 ppm in the final reaction solution may typically translate into a concentration of 2000 to 6000 ppm in the final glyphosate product, provided that a purge stream is provided in which a reasonable fraction, perhaps up to 10%, of the PMIDA contained in the reaction solution is purged from the process. Where more than one form of product is produced (e.g., where product is provided in both the form of solid technical grade glyphosate product and a concentrated solution of a glyphosate salt) the PMIDA content may vary between the plural products, depending in part on the direction and division of various process streams in the product recovery scheme.

[00151] It will be understood that a variety of other schemes may be used for the preparation of a glyphosate reaction solution by the catalyzed oxidation of a PMIDA substrate and for recovery of a technical grade glyphosate product(s) from a glyphosate reaction solution in the form of a solid and/or a concentrated glyphosate salt solution. For example, the filtered reaction solution may all be directed to an evaporative crystallizer and the product recovered from the crystallizer slurry in a filter or centrifuge for use either as glyphosate acid or in the preparation of a concentrated salt solution. In such process, the mother liquor may be divided into a purge fraction and a fraction which is recycled to the evaporative crystallizer. Alternatively, all or a portion of the mother liquor which is not purged may be recycled to the reaction system. Various oxidation reaction systems for the catalytic oxidation of a PMIDA substrate and alternative process schemes for recovering technical grade

glyphosate product from the oxidation reaction solution, including schemes utilizing adiabatic vacuum crystallization, are known and described, for example, by Haupfear et al. in U.S. Application Publication Nos. U.S. 2002/0068836 A1 and U.S. 2005/0059840 A1, the entire contents of which are expressly incorporated herein by reference.

Modifications in PMIDA Oxidation Reaction Conditions and Systems

[00152] In accordance with the present invention, it has been discovered that oxygen flow to the reactor(s) may be optionally adjusted in a manner that reduces the concentration of PMIDA in the final reaction solution, resulting in a generally proportionate decrease in the PMIDA content of the recovered glyphosate product or products. Generally, it has been found that increasing oxygen flow in one or more of the reactors enhances the conversion of PMIDA to glyphosate. The exact relationship of oxygen flow to PMIDA conversion varies significantly with the other conditions of the process, with the nature of the catalyst, with catalyst age and concentration, with batch vs. continuous operation, with product throughput, and with the peculiarities of the configuration a specific reactor, its oxygen feed point, agitation system and gas flow patterns. However, those skilled in the art can readily adjust the oxygen flow rate for a specific reactor or series of reactors to obtain a desired response in increased conversion of PMIDA. By way of example, where a continuous reaction system of the type illustrated in Fig. 1 is operating at a residual PMIDA level of 800 to 1500 ppm in the reaction solution exiting CSTR 105, the PMIDA content of the product reaction solution may be reduced to from about 150 to about 250 ppm by a proportionate increase in the sum of the oxygen flow rates to reactors 101 to 105 of roughly from about 0.1 to about 2% relative to the sum of flow

rates that yields a PMIDA content of 800 ppm under otherwise identical process conditions. Alternatively, such reduction in PMIDA content of the product reaction solution may be achieved by increasing the flow rate of oxygen to the last of the series of reactors, reactor 105, by at least about 5%, typically from about 10% to about 30% relative to the flow rate which yields a PMIDA content of 800 ppm under otherwise identical reaction conditions.

[00153] Over an extended period of operations, the catalyst may deactivate to the extent that desired conversion can no longer be achieved by adjustment of oxygen flow to the last of a series of CSTRs. However, up to a limit defined by useful catalyst life (or at augmentation or partial replacement with fresh catalyst), the desired conversion can still be maintained by progressively increasing the oxygen flow to the earlier reactors, e.g., reactors 101 and 103 in Figs. 1 and 2. Preferably, the oxygen flow rate is increased sufficiently to actually increase the conversion in the reaction solution exiting the penultimate reactor, so that the duty imposed on the last reactor is reduced. Thus, the desired ultimate conversion is obtained even though the productivity of the last reactor per se has declined. Conversion can also be increased by increasing residence time in the reactors. As those skilled in the art will appreciate, an infinite number of combinations of flow rates to the respective reactors may be available to achieve the desired level of PMIDA in the product reaction solution.

[00154] It has further been discovered that maintaining a desired PMIDA content in the reaction solution exiting the final reactor can be facilitated by selection of the system for monitoring the composition of the reaction solution. In a particularly preferred embodiment of the invention, the composition of the reaction solution exiting the final reactor is monitored by passing the reaction

solution, or a sample of such solution, through a device of the type described in co-assigned U.S. provisional application Serial No. 60/667,783, filed April 1, 2005, entitled CONTROL OF PMIDA CONVERSION IN MANUFACTURE OF GLYPHOSATE (attorney's docket number MTC 6911). For example, the conversion can be estimated by cumulative heat generation arising from the oxidation of PMIDA, by the instantaneous rate of heat generation, or combination of both. From the instantaneous rate, the conversion and rate constant may also be inferred in the manner described in the aforesaid application, particularly if analyzed in combination with laboratory kinetic data and historical operational process data. Other methods for monitoring conversion include measuring the cumulative or instantaneous oxygen consumption, and/or the cumulative and/or instantaneous rate of carbon dioxide generation, and/or a function of the power consumed in maintaining a select current density, or a select potential difference between electrodes immersed in the reaction solution. A device useful for the latter purpose comprises a pair of electrodes immersed in the reaction solution or a sample thereof, and is controlled to maintain a select current density or impose a select voltage or schedule of voltages between the electrodes. In the latter instance, the device typically comprises a third electrode function as a reference electrode for use in maintaining the desired voltage. Where the device is controlled to maintain a select current density, the voltage required to maintain the current is indicative of the residual PMIDA content in the solution. As long as PMIDA is present, and the current is established at a level sufficient to consume C_1s such as formaldehyde and formic acid, the requisite voltage may approximate that required for the electrochemical oxidation of PMIDA. As PMIDA is exhausted, the voltage increases to a level effective for electrochemical oxidation of glyphosate. Where a select

voltage or schedule of voltages is applied, the current observed at a voltage effective for electrochemical oxidation of PMIDA is indicative of residual PMIDA content. In the process of Figs. 1 and 2, such an electrochemical oxidation probe is conveniently located in the stream exiting the catalyst filter 107, preferably following a polishing filter downstream of the catalyst filter which is effective for removal of catalyst fines.

[00155] In a further advantageous embodiment of the process of the invention, cumulative or instantaneous heat generation, oxygen consumption, or carbon dioxide generation, or an electrochemical oxidation probe are monitored and used to estimate the conversion in and/or composition of the reaction solution exiting the next to last reactor (reactor 103 in Figs. 1 and 2), and/or the third last reactor (i.e., reactor n-2 in a series of n reactors; e.g., reactor 101 in Figs. 1 and 3). Where an electrochemical oxidation probe is used in the third last reactor, it is preferably operated to maintain a target current density. By periodically reversing the polarity, the electrodes are kept clean in the catalyst slurry environment. Optionally, further intelligence for controlling PMIDA levels exiting the reaction system may be provided by application of mathematical models which project conversions based on input of current process signals into a program based on first principles and/or historical operating data. By these means, the process operator, or a process management control system, can increase the oxygen flow to the earlier reactor or reactors as the catalyst mass deactivates, thereby reducing the demand on the final reactor and achieving the desired conversion and residual PMIDA content in the solution exiting the last reactor.

[00156] In a batch reaction system, the PMIDA content of the reaction solution may optionally be reduced by extending the cycle during which a source of oxygen is sparged

into the aqueous reaction medium. For a given operation, a conventional oxygen flow cycle may be identified by any convenient conventional means, as, for example, by periodic analysis of samples from the reactor. Where performance as a function of time is reasonably consistent, timing of the batch may be sufficient and sampling may not be necessary. In any case, it has been discovered that, by extending the oxygen sparging cycle by from about 2 to about 15 minutes, more typically from about 5 to about 10 minutes, PMIDA conversion can be increased to reduce residual PMIDA content from a range from about 275 to about 350 ppm to a range from about 50 to about 100 ppm or even lower.

[00157] Because the oxidation reaction is exothermic, means are provided for transfer of reaction heat from the reaction mixture in the reactor(s) under feedback temperature control. Thus, if a cooling fluid such as cooling tower water is passed through a heat exchanger (e.g., cooling coils) for controlling the reaction temperature, the extent of reaction can be estimated from the cumulative heat dissipation over the batch cycle, as may be determined from an integrated average of the product of cooling fluid flow rate and temperature rise through the heat exchanger during the course of the batch. Since the oxidation reaction is between zero order and first order for PMIDA (Langmuir-Hinshelwood kinetics), and the first order region is generally below 1000 ppm PMIDA, the residual PMIDA content may also be inferred from the residual rate of reaction at the end of the batch. As the catalyst ages and its activity declines, the effect on first order rate constants can be periodically tracked by sampling near the end of the batch. In operation of a batch process, the rate and extent of catalyst deactivation may be monitored by keeping track of "oxygen practice," as measured by the ratio to glyphosate produced of cumulative quantity of oxygen used to reach the target conversion. This index, which

may be expressed in kg oxygen per metric ton of glyphosate (or alternatively in lbs. per hundredweight), increases as the catalyst deactivates for a given PMIDA payload. A similar index may be used for a series of CSTRs, but at higher starting and ending values.

[00158] The achievement of a low PMIDA content in the filtered aqueous reaction product stream by increased oxygen flow or extended batch cycle typically involves a modest penalty in glyphosate yield and an increase in the concentration of certain impurities, prominently aminomethylphosphonic acid (AMPA). Where a noble metal on carbon catalyst is used for the reaction, these schemes may also typically result in an increased rate of deactivation of catalyst, resulting in increased catalyst consumption. However, the reduced PMIDA content generally affords a benefit in the preparation of herbicidal glyphosate compositions for the control of weeds in genetically-modified cotton crops that outweighs the adverse effects on yield, catalyst consumption and the minor increase in impurities.

[00159] In accordance with the invention, several additional modifications to the oxidation reaction system have been identified that can be used in lieu of, or in combination with increased oxygen flow and/or extended batch cycle as described above.

[00160] Alternatively, or in addition to increasing oxygen flow to the reactor(s), enhanced conversion of PMIDA can be achieved by operation at relatively high reaction temperature within the aforesaid range of from about 70° to 140°C, and/or by modification of the catalyst system.

[00161] Conversion of PMIDA is promoted by operation at elevated temperature (e.g., in the range of about 110°C or above) typically from about 110° to about 125°C. Because higher temperature leads to increased by-product formation, such as by oxidation of glyphosate to AMPA, the temperature is

preferably not increased to more than the extent that may be necessary, either alone or in combination with other modifications such as oxygen flow rate, to achieve the target level of PMIDA. A significant effect on PMIDA conversion can be achieved by operation in the range of from about 115° to about 125°C, or perhaps optimally in the range of from about 118° to about 125°C.

[00162] The catalyst system may be modified by an increased charge of noble metal on carbon catalyst, by adding activated carbon to the catalyst system, and/or by altering the selection of promoter for the noble metal on carbon catalyst. If a fresh catalyst charge is increased beyond a threshold level (e.g., above a concentration in the range of from about 1.5% to about 2% by weight) the effect may be to increase the oxidation of PMIDA to IDA rather than glyphosate. However, while PMIDA may oxidize to IDA resulting in an overall selectivity loss, the net effect is still to reduce the PMIDA content of the final glyphosate product. Moreover, when a catalyst mass has been used through a substantial number of recycles, activity of the catalyst mass may usefully be increased by purging some fraction of the spent catalyst and adding fresh catalyst in its place. When this method is followed, PMIDA conversion may be significantly enhanced without significant formation of IDA (i.e., selectivity to glyphosate may be substantially preserved).

[00163] An activated carbon catalyst such as the catalyst that is described by Chou in U.S. Patent No. 4,624,937, is highly effective for oxidation of PMIDA to glyphosate, even if not as effective for oxidation of by-product C_1 species such as formaldehyde and formic acid. The carbon catalyst is also relatively inexpensive compared to the noble metal on carbon catalyst, though it is typically consumed at a substantially higher rate. Thus, a fairly liberal addition of carbon catalyst to either a batch reactor,

or to the last of a series of cascaded CSTRs, (e.g., in a proportion of at least about 1.5% by weight, typically from about 2.5% to about 3.5% by weight, basis, the noble metal on carbon catalyst charge) can materially reduce the residual PMIDA content in the final reaction solution.

[00164] Certain transition metals such as Bi and Te are effective as promoters to improve the effectiveness of a noble metal on carbon catalyst for oxidation of by-product C_1 species such as formaldehyde and formic acid. However, data indicate that the oxidation of PMIDA may be marginally retarded by such promoters, perhaps by directing oxygen to contact and react with C_1 species in preference to PMIDA. When used either alone or in combination with activated carbon for preparation of low PMIDA content glyphosate, a noble metal on carbon catalyst can either have no promoter, or have a promoter whose identity and loading is selected to minimize any negative effect on the kinetics of the PMIDA oxidation. In this connection, a particular reactor, such as the final reactor in a series of CSTRs, can be dedicated to substantial extinction of PMIDA, and the use of a catalyst which has no promoter, or in which the promoter is selected to be favorable to PMIDA oxidation, can be limited to the dedicated reactor.

[00165] Because further thermal effects are minimal once a relatively high conversion has been achieved, a finishing reactor, such as the final reactor in a series of continuous reactors, can readily be operated as a flow reactor (e.g., with a fixed catalyst bed) rather than a back-mixed reactor, so as to enhance the driving force for extinction of PMIDA. Moreover, such finishing reactor can be added, for example, as reactor n+1 after a series of n CSTRs, for example as the fourth reactor following reactor 105 of Fig. 1. Optionally, the catalyst loaded in such reactor can predominantly or exclusively comprise activated carbon.

[00166] In order to minimize residual PMIDA in the product reaction solution exiting the final stage of a cascaded continuous stirred tank reaction system, it is helpful to minimize short circuiting of aqueous medium from the reactor inlet to the reactor exit. Thus, in accordance with principles known to the art, the feed point, exit point, baffle array, agitation pattern and agitation intensity may be selected to minimize the extent of short circuiting. Where a CSTR is provided with an external heat exchanger through which the reaction mixture is circulated for removal of the heat of reaction, the reaction mixture may conveniently be withdrawn from the reactor at a forward flow port in the circulating line. Advantageously, the inlet for reaction medium can be positioned in the same circulating line downstream of the exit port by a distance sufficient to avoid any short circuiting due to axial backmixing. For example, the exit port can be placed in the circulating line upstream of the heat exchanger and the inlet port can be located immediately downstream of the heat exchanger.

[00167] In accordance with the invention, further process modifications outside the principal PMIDA oxidation system, may be used to reduce the PMIDA content of the finished glyphosate product(s). Such additional modifications, as described hereinbelow, may be used together with or lieu of any combination of the modifications to the reaction system that are described above.

PMIDA Purge

[00168] For example, in the process of Fig. 1, the volume of purge stream fraction 133 can be increased relative to evaporative crystallizer mother liquor recycle fraction 135, thus reducing the steady state inventory of PMIDA in the glyphosate product recovery area of the process. The extent of purge required to obtain a given specification for a given form of glyphosate product varies depending on the PMIDA content of the filtered reaction product stream and the exact material balance of the overall process, and especially the material balance of the glyphosate recovery area. The effect of increased purge may be augmented by a more extended wash of the separated glyphosate solids that are obtained as a centrifuge wet-cake in centrifuges 121 and 125, or in filters or centrifuges that may be used in alternative schemes for product recovery. Increased wash volume is ordinarily integrated with the purging scheme because either the wash liquor itself must be purged; or, if the wash liquor is combined with one or more of the recycle mother liquor streams, it marginally increases the amount of PMIDA that must be purged from the process. In either case, the net purge volume is generally increased by an increment corresponding to the volume of the wash liquor. An increase of wash volume might be achieved independently of the purge fraction where the quality of the wash solution permits its use in preparing

the aqueous solution of PMIDA which is introduced into the reaction system.

Allocation of PMIDA Among Plural Grades of Glyphosate

[00169] The processes as illustrated in Figs. 1 and 2 are also adapted for the production of different grades of glyphosate, e.g., one grade that has a PMIDA content less than 600 ppm for use in glyphosate compositions for application to genetically-modified cotton crops to inhibit PMIDA-induced necrosis, and another grade of higher PMIDA content that is quite satisfactory for multiple other applications. Generally, the centrifuge wet-cake produced in centrifuge 125 has a lower PMIDA content than the wet-cake produced in centrifuge 121 (or 137) because the mother liquor from the vacuum crystallizer is less concentrated than the mother liquor from the evaporative crystallizer, and because no recycle mother liquor stream is introduced into vacuum crystallizer 109. The PMIDA content of the solid glyphosate acid product removed from the process by centrifuge 121 can be balanced with the PMIDA content of the salt concentrate exiting the process from neutralization tank 127 by increasing the fraction of vacuum crystallizer slurry underflow 117 from the decantation step that is directed to evaporative crystallizer centrifuges 121 relative to that which is directed to centrifuge 125 and/or by increasing the fraction of evaporative crystallizer slurry that is directed to centrifuge 137 for production of evaporative crystallizer centrifuge wet-cake to be incorporated into the concentrated glyphosate salt solution in salt makeup tank 127. If desired, the PMIDA content can be unbalanced, and a disproportionately low PMIDA content salt concentrate prepared by minimizing the fraction of vacuum crystallizer slurry 117 directed to centrifuge 121, and transferring mother liquor from the evaporative crystallizer circuit to the neutralization tank

via mother liquor transfer line 139 and/or by eliminating the fraction of evaporative crystallizer slurry that is directed to centrifuge 137.

[00170] Alternatively, a low PMIDA content solid glyphosate acid product can be prepared by diverting PMIDA to the salt makeup tank 127. In this case, a relatively high fraction of the vacuum crystallizer slurry underflowing the decantation step is directed to centrifuge 121, and a high fraction of the evaporative crystallizer slurry is sent to centrifuge 137. According to these various process schemes, the process material balance can be managed to contemporaneously, or indeed simultaneously, to produce two separate glyphosate products of distinctly different glyphosate basis PMIDA content.

[00171] As a further alternative to the preparation of low PMIDA content glyphosate product, the product obtained during process startup can be segregated and dedicated for use in glyphosate composition for application to and weed control in genetically-modified cotton crops. By starting up with water in the evaporators, neutralization tank and process storage vessels (not shown), the impact of PMIDA in recycle mother liquor can be avoided immediately after startup, and kept to a modest level during the early portion of the transient period in which the product recovery area gravitates to steady state operation.

[00172] Further alternative process schemes for allocating residual PMIDA among two or more glyphosate products are described by Haupfear et al. in U.S. Application Publication No. U.S. 2005/0059840 A1, the entire text of which is expressly incorporated herein by reference.

[00173] Whether by sequential operation, segregated operations, or control of process material balance to simultaneously yield different grade products, the processes of the invention can be implemented to yield a plurality of

differing grade products, including a low PMIDA product having a glyphosate basis PMIDA content typically less than about 1000 ppm, preferably less than about 600 ppm, and at least 25% lower than at least one other, or preferably any other, of such plurality. Moreover, using any one or more of the various process stratagems described above (or below), a low PMIDA product may be produced having a glyphosate basis PMIDA content that is less than about 1000 ppm, or less than about 600 ppm, and at least about 50% lower, or even at least about 75% lower, than the PMIDA content of another of the plurality of products, or preferably any such plurality.

Ion Exchange

[00174] In a further alternative embodiment of the invention, PMIDA may be removed from one or more process streams by ion exchange. A variety of options may be followed in providing for removal of PMIDA by ion exchange. For example, an ion exchange column could be used to remove PMIDA from mother liquor as it is recycled from the evaporative crystallizer centrifuge 121 (and/or 137) before separation of purge fraction 133, or in recycle mother liquor fraction 135 after separation of the purge fraction, or in stream 129 from centrifuge 125. Alternatively, or additionally, an ion exchanger could be positioned in the filtered reaction solution stream ahead of the point where it is divided between the vacuum crystallizer 109 and the evaporative crystallizer 111 in Fig. 1.

[00175] In an ion exchanger, the PMIDA-bearing process stream is contacted with an anion exchange resin, preferably an anion exchange resin that has a greater affinity for the more strongly acidic PMIDA anion than for the relatively more weakly acidic glyphosate anion and for many of the other compounds in this stream. Because the process

stream from which PMIDA is to be removed typically has a high ratio of glyphosate to PMIDA, the resin's affinity for PMIDA should be significantly greater than its affinity for glyphosate. Efficient separation of PMIDA is enhanced where the affinity of the resin for PMIDA is at least two times, three times, four times, five times, 10 times, 20 times or as much as 100 times its affinity for glyphosate. Weakly basic exchange resins are preferred. Functional sites of conventional weak base anion exchange resins typically comprise secondary amine or tertiary amines. Available anion exchange resins typically comprise, for example, a styrene butadiene polymer having a secondary or tertiary amine site which may be protonated in acidic solution to function as an anion exchanger. Suitable commercially available resins include, for example,: AMBERLYST A21, AMBERLITE IRA-35, AMBERLITE IRA-67, AMBERLITE IRA-94 (all from Rohm & Haas, Philadelphia, PA), DOWEX 50 x 8-400 (Dow Chemical Company, Midland, MI), LEWATIT MP-62, IONAC™ 305, IONAC™ 365 and IONAC™ 380 (Sybron Chemicals, Birmingham, NJ), and DUOLITE a-392 (Diamond Shamrock Corp., Dallas, TX).

[00176] A complication in removal of PMIDA by ion exchange can arise from the presence of a substantial fraction of chlorides in the filtered reaction solution, which tend to be concentrated somewhat in the solution ultimately subjected to ion exchange such as evaporative crystallizer mother liquor 131. When an acidic solution such as mother liquor recycle solution 131 is passed over an anion exchange resin, chloride ions are retained at the protonated amine sites preferentially to PMIDA. Where this is the case, two columns may typically be provided in series, with the first column dedicated to removal of chloride ions, with either a strong or weak base anion exchange resin, and the effluent from the first column passed through a second column comprising a weak base exchange resin wherein PMIDA anions are removed. Each column may be

eluted and the anion exchange resin regenerated by passage of a caustic solution, typically sodium hydroxide (NaOH), through the column.

[00177] The solution from which PMIDA and/or chlorides are to be removed is passed through the column in which the desired exchange occurs until breakthrough of the ion to be removed is observed in the effluent from the column. Breakthrough may occur when the entire column has reached an equilibrium level of chloride ion or PMIDA as the case may be. As saturation is approached, the capacity of the column for the target anion may be reduced to some extent by the presence of the anions of components that are of comparable acidity as the target anion, e.g., phosphate and N-formylglyphosate (NFG). Breakthrough may be determined by any conventional means of detection, including, for example, conductivity, absorbance of light (254 nm), pH and the like. In a preferred method, PMIDA breakthrough is detected by monitoring conductivity of the column eluate. For example, as described in U.S. provisional application Serial No. 60/667,783 (attorney's docket number MTC 6911), a potential may be applied between a working electrode and another electrode immersed in the column eluate or a sample thereof, and measurement made of a function of the power consumed in maintaining a select current density, or a select potential difference between the electrodes. Alternatively, the end point of an ion exchange cycle can be practiced by volumetric control of the quantity of aqueous solution passed through the column (i.e., the cumulative quantity of mother liquor or other PMIDA-containing stream passed through the anion exchange bed relative to the volume of the bed, typically expressed in "bed volumes.").

[00178] After an ion exchange cycle is complete, the column can be eluted to remove the anion that has been collected therein.

[00179] A column in which chlorides have been collected from a process stream may be eluted with a caustic solution (e.g., NaOH) to regenerate free amine sites and produce an eluate salt solution that may typically be discarded. Interstitial caustic is removed by washing the column with water. Unless interstitial caustic is removed, it is recycled to the crystallizer with adverse impact on the crystallization.

[00180] A column in which PMIDA has been collected from a process stream may first be washed with water to displace process liquid from the column. Thereafter, the column may be eluted with a strong acid to remove PMIDA for recovery; and then regenerated, typically with a caustic solution such as NaOH, and then washed with water to remove interstitial caustic. Eluate comprising PMIDA can be recycled to the oxidation reaction system for further conversion of the PMIDA to glyphosate. Illustrative examples of acids that can be used for elution of PMIDA from an ion exchange column include strong mineral acids such as hydrochloric acid or sulfuric acid. In various embodiments, the ion exchange resin may be contacted with a wash solution or multiple wash solutions during a series of wash steps subsequent to elution. Suitable wash solutions include, for example, water, a buffer solution, a strong base such as KOH, NaOH, or NH_4OH or a weaker base such as Na_2CO_3.

[00181] During elution of an ion exchange column loaded with PMIDA, the column effluent is monitored for the conjugate base of the strong acid (e.g., chloride ion when Cl is detected in the effluent). Upon appearance of chlorides, recycle of eluate to the PMIDA oxidation step is terminated, and the column is washed with water, then caustic and then again water to return it to the free amine state. If desired, buffers and/or solvents may be used in washing of the column after elution, but this is not ordinarily necessary or useful.

[00182] Ion exchange can be conducted at ambient or elevated temperature. More particularly, the mother liquor from the evaporative crystallizer centrifuge 121 (and/or 137) may be treated by ion exchange resin without heating or cooling prior to introduction into the ion exchange column. Typically, this stream has a temperature in the range of from about 45° to about 85°C, more typically from about 55° to about 75°C. Column dimensions and flow rates through the column are governed by standard column design principles and can be readily determined by one skilled in the art.

[00183] If desired, a third column can be provided downstream of the PMIDA column for recovery of glyphosate by ion exchange. See, for example, the process as described in U.S. Patent No. 5,087,740, which is expressly incorporated by reference herein.

[00184] In various embodiments, a still further ion exchange column may be provided for recovery of platinum or other noble metal that may have been leached from the catalyst used in the oxidation of PMIDA. Such a process for recovery of noble metal by ion exchange is described in copending and co-assigned U.S. application Serial No. 11/273,410, filed November 14, 2005, entitled RECOVERY OF NOBLE METALS FROM AQUEOUS PROCESS STREAMS (attorney's docket number MTC 6909.1), which is also expressly incorporated herein by reference. Preferably, ion exchange for recovery of noble metal is conducted upstream of the ion exchanger used for separation of PMIDA or removal of chlorides.

[00185] In a continuous process such as that illustrated in Fig. 1, a pair of ion exchange columns can be provided in parallel for each ion exchange operation that is conducted as part of the process. In this manner, one column can be used for removal of target anion while the other is being eluted and regenerated.

[00186] Although ion exchange has been described above with reference to ion exchange columns, the resin may alternatively be added directly with agitation as a solid phase reagent to the process stream from which the PMIDA (or other target anion) is to be removed. Ion exchange operations have been described above with reference to the continuous processes depicted in Figs. 1 and 2. Removal of excess PMIDA by ion exchange is also useful in a simplified glyphosate product recovery scheme in which all product reaction solution is directed to a single glyphosate recovery stage such as a single evaporative crystallizer. A single crystallizer typically may be used where the oxidation reaction is conducted in a batch mode. In such a process, glyphosate crystals are separated from the crystallization slurry by filtration or centrifugation, and the mother liquor typically recycled to the crystallizer. In extended operations, a fraction of mother liquor is purged to remove impurities. Ion exchange for removal of PMIDA from the mother liquor allows reduction of the purge fraction necessary to provide a given PMIDA specification in the glyphosate product. Also, the PMIDA which is removed can be recovered by elution as described above and recycled to the oxidation reactor.

[00187] Fig. 3 illustrates an exemplary ion exchange system, located, for example, in stream 131 of Fig. 1 or 2, upstream of the purge 133. As illustrated, the system comprises three columns in series, a platinum (or other noble metal) recovery column 201, a chloride removal column 203 and a PMIDA removal column 205. Column 201 comprises an adsorption zone which may comprise activated carbon, or more typically a weak base anion exchange resin, strong base anion exchange resin, strong acid cation exchange resin weak acid cation exchange resin, chelating resin, or in some instances, mixtures thereof. Specific resins useful in the recovery of solubilized platinum are described in U.S. Serial No.

11/273,410 (attorney's docket no. MTC 6909.1), expressly incorporated herein by reference. Preferably, a chelating resin is used. Column 203 comprises an anion exchange zone containing a resin of the type described hereinabove for removal of chlorides, and column 205 comprises an anion exchange zone containing a resin of the type described for the removal of PMIDA.

[00188] Although only a single column is depicted for each recovery or removal operation in Fig. 3, typically at least a pair of columns is provided in parallel at each stage to allow one column to be eluted, regenerated, and washed while the other is in operation for removal of Pt, Cl^- or PMIDA, respectively. Operating conditions for column 201 are described in U.S. Ser. No. 11/273,410. As further described in the '410 application, breakthrough of noble metal from column 201 may be detected by ICP-MS, ICP-OES, or AA. A simple conductivity device is effective for determining breakthrough of chlorides from column 203 or 205.

[00189] While Fig. 3 depicts separate columns (or column pairs) in series for chloride removal and PMIDA removal, respectively, the two columns function as a single adsorption system so far as adsorption phenomena are concerned, at least in the case where the ion exchange properties of the resins used in columns 203 and 205 are substantially the same. In any case, all adsorbable components of the solution are initially adsorbed on column 203 but PMIDA is progressively displaced by Cl^- as the column becomes loaded. PMIDA desorbed from or passing through column 203 is adsorbed on the anion exchange resin in column 205. When column 203 (or a corresponding adsorption zone within a single column) becomes loaded with chloride, the latter ions eventually break through in the effluent from column 203 (or corresponding zone) and begin displacing the PMIDA from column 205 (or a corresponding downstream adsorption zone of a single

column). Separating the adsorption bed into two columns facilitates monitoring the chloride wave and scheduling regeneration of anion exchange resin for sustained operations. Breakthrough from column 205 may result from either saturation of the resin therein with PMIDA or displacement of PMIDA by chloride. In either case, breakthrough may occur before maximum PMIDA loading is realized, with the PMIDA content of the effluent progressively increasing as column saturation is approached, rising to the level in the inlet mother liquor stream when saturation is reached. Where chloride displaces PMIDA, the PMIDA loading reaches a maximum and then begins to decline as it is displaced by chloride. In the system depicted in Fig. 3, this conditions can be avoided if column 203 is regenerated as soon as chloride breakthrough is observed. In either case, process operators can identify an optimum balance between PMIDA removal efficiency and column loading.

[00190] Regardless of whether the chloride and PMIDA ions are removed in physically separate adsorption beds in series or in a single adsorption bed, the adsorption system may be considered to comprise two distinct adsorption zones, one in which chlorides are being adsorbed and another in which PMIDA is being adsorbed. However, the size and location of these adsorption zones are not static. The boundary between the zones moves as the chloride wave advances in displacing PMIDA from the resin.

[00191] Shown at 207 is a device effective to sense breakthrough of PMIDA from column 205. The device comprises a pair of electrodes immersed in the stream exiting the column or a sample thereof, and is controlled to maintain a select current density or impose a select voltage or schedule of voltages between the electrodes. Where the device is controlled to maintain a select current density, breakthrough of PMIDA is reflected in a drop, typically a relatively sharp drop in the voltage required to maintain the select current

density. Where a select voltage, or programmed series of voltages is imposed, breakthrough of PMIDA is indicated by a significant increase in current at a voltage that is sufficient for electrolytic oxidation of C_1s and PMIDA but not residual glyphosate. Detailed descriptions of devices which function on these bases are set forth in co-assigned U.S. provisional application Serial No. 60/667,783 (attorney's docket number MTC 6911), which is expressly incorporated herein by reference.

[00192] Whenever any of columns 201, 203 or 205 reaches a breakthrough condition, introduction of mother liquor is terminated and the adsorbed component recovered. In the case of column 205, PMIDA may be eluted with a strong acid such as HCl. Both columns 203 and 205 may be regenerated using a caustic eluant, followed by a water wash, as described above. The aqueous NaCl eluate may be discarded. In the case of column 201, the noble metal component may optionally be eluted with an eluant, e.g., an acidic eluant where the noble metal species is present in the form of cation, or a caustic eluant where the noble metal is present in an anion. However, in the case of column 201, more quantitative recovery can generally be achieved by removing the loaded resin from the column, incinerating the resin, and recovering noble metal from the ash.

[00193] Recovery of noble metal in column 201 is typically in the range between about 60% and about 85%. Thus, in monitoring operation of this column "breakthrough" is a relative term, and the breakthrough detection device is calibrated to detect an increase in signal above a steady state level. In any event, a portion of the noble metal is typically lost in purge stream 133 or in the product glyphosate salt concentrate. Where PMIDA is removed by ion exchange via column 205, it has been found that a portion of the noble metal passing through columns 201 and 203 is

adsorbed on the resin contained in column 205. If this column is regenerated or washed with aqueous ammonia, the platinum is desorbed, and ultimately lost either in the purge stream or by incorporation into the aqueous glyphosate salt product. However, it has been discovered that if the column is regenerated with a strong base such as an alkali metal hydroxide, e.g., NaOH or KOH, and washed with strong base or water, platinum species are typically not desorbed, but remain on the column, thus allowing ultimate recovery of this fraction of the platinum by removal and incineration of the resin.

[00194] Disposition of the eluates from columns 203 and 205, respectively, is as described above. The acidic eluate comprising PMIDA is typically recycled to the reaction system. As regeneration proceeds, the chloride content typically declines in the caustic regeneration solution exiting the column. Advantageously, a portion of the caustic regeneration solution, particularly that exiting the column toward the end of the regeneration cycle, may be preserved and used in a subsequent regeneration cycle in the same or a parallel PMIDA-removal column.

[00195] Although an anion exchange resin which has a substantially higher affinity for PMIDA than for glyphosate is preferably selected for column 205, some glyphosate is typically removed along with PMIDA from the mother liquor or other solution that is processed in the column. The incidence of glyphosate removal may be relatively significant when the column contains fresh or freshly regenerated resin. As PMIDA accumulates in the column, the glyphosate fraction moves down (or in any event toward the column exit) in a manner similar to the operation of a chromatographic column. In an alternative embodiment of the process, the effluent from column 205 may be monitored not only for PMIDA but also for glyphosate. As the column becomes loaded with PMIDA,

glyphosate breaks through first. When the column is eluted, a glyphosate fraction comes off first and may be segregated for recycle, e.g., to the evaporative crystallizer. Prior to elution, the column is washed for removal of residual glyphosate caught in the interstitial spaces between the resin beads. The glyphosate content of the wash solution may also be sufficient to justify recycle to the evaporative crystallizer.

[00196] Where the operation of column 205 is monitored by use of device 207, the threshold voltage at which a significant current density is realized may first be observed to decline to a value reflective of the oxidation of glyphosate. Such threshold voltage substantially prevails until PMIDA breakthrough approaches. During elution, a similar voltage response or requirement should be observed during elution of the glyphosate fraction which may be directed, e.g., to a feed tank for the evaporative crystallizer. When the voltage required to sustain a target current density declines to a value reflective of the oxidation of PMIDA, the eluate may be redirected for recycle to the reactor, or alternatively to the purge.

[00197] According to a further alternative for recovery of glyphosate, a column loaded with both glyphosate and PMIDA may be initially eluted with a relatively weak base such as isopropylamine ("IPA") to remove the relatively weakly sorbed glyphosate in the form of the salt. Optionally and preferably, neat liquid IPA can be used for the elution, which produces an eluate consisting of a relatively concentrated solution of the IPA salt of glyphosate. This eluate may directed to neutralization and mixing tank 127 and used directly in producing aqueous IPA glyphosate concentrates.

[00198] In accordance with a further process alternative, as mentioned above, another column comprising an ion exchange zone comprising a resin effective for sorption of

glyphosate, typically a further ion exchange column, can be provided downstream of column 205. This column is not shown in Fig. 3 but may be positioned to receive the process stream that has been passed in series through columns 203 and 205, or in series through columns 201, 203 and 205.

Finishing Reactor in Product Recovery Process

[00199] According to a further alternative, PMIDA can be removed from product recovery process streams by catalytic oxidation to glyphosate. In addition to or in lieu of a finishing reactor as described above in the principal reaction train, polishing reactor(s) can be positioned in one or more process streams within a product recovery system of the type illustrated in Fig. 1. For example such a reactor could be positioned in the feed stream to evaporative crystallizer 111 (as a pre-recovery polishing reactor), in mother liquor stream 131 exiting evaporative crystallizer centrifuge 121 (and/or 137), or elsewhere in the process.

[00200] Such further finishing reactor can optionally be operated with only a carbon catalyst. Moreover, since only marginal oxidation is involved, thermal effects are minimal, making it at least potentially advantageous to operate the reactor as a flow reactor with a fixed bed of catalyst, thus enhancing the driving force for substantial extinction of PMIDA. Where the reactor is placed in stream 131, ahead of the purge stream, the effect on overall yield of the marginal oxidation of glyphosate to AMPA is minimal. Oxidation reaction systems for preparation of glyphosate reaction solutions by catalytic oxidation of a PMIDA substrate including finishing or pre-recovery polishing reactors are described by Haupfear et al. in U.S. Application Publication No. U.S. 2002/0068836 A1, the entire contents of which is incorporated herein by reference.

Crystallizer Operations

[00201] Process options effective to produce a product of relatively low PMIDA content have implications for the operation of evaporative crystallizer 111. PMIDA has been found to function as a solubilizer for glyphosate. Thus, where the reaction system is operated under such conditions as to yield a filtered product reaction solution of relatively low PMIDA content, and/or where the filtered reaction solution is passed through a finishing reactor for further conversion of PMIDA to glyphosate, and/or where PMIDA is removed from recycle mother liquor by ion exchange, solubility of glyphosate in the recycle mother liquor can be lowered. At a given system pressure, a lower PMIDA/glyphosate ratio causes crystallization to commence at relatively lower temperature, which can result in fouling of process side heat exchanger surfaces in or associated with the evaporative crystallizer.

[00202] Fig. 4 illustrates an evaporative crystallization system modified to accommodate low PMIDA content in the feed solution without excessive fouling of the heat exchange surfaces. In the system of Fig. 4, crystallizer 109 comprises a vapor liquid separator 301, an external heat exchanger 303, and an axial or centrifugal circulation pump 305 and line 307 for circulation of the crystallization slurry between the vapor liquid separator through the heat exchanger. A mist eliminator 309 in the upper portion of the vapor liquid separator helps to collect entrained liquid and return it to the liquid phase within the separator body. Crystallization slurry is drawn off through port 311 in the circulation line for delivery to centrifuge 121 and optionally centrifuge 137. Fouling of heat exchanger 303 is potentially attributable to accumulation of glyphosate on the process side tube surfaces, but may also be attributable to plugging of the heat exchanger tubes with large chunks of crystalline material which may calve off the walls of separator 301.

[00203] It may further be noted that the commencement of crystallization at lower temperature results in an enhanced crystallization yield. While this effect may be advantageous from the standpoint of initial crystallizer productivity, and marginally beneficial with regard to yield on raw materials, the higher solids content of the circulating slurry is believed to have an adverse effect on heat transfer. Increased solids content increases the effective viscosity of the circulating slurry, thereby increasing pressure drop through the heat exchanger. At a given limiting pump head, this results in a decreased flow rate, decreased velocity along the process side of the tube wall, and consequently decreased heat transfer coefficients. Thus, even without any fouling or plugging of tubes, heat transfer rates and productivity can be compromised by the higher solids content obtained as the crystallization temperature drops with PMIDA content.

[00204] In any event, injection of water into the circulating pump suction imposes a sensible heat load that tends to reduce the rate of precipitation in the tubes. Although water injection does not reduce the steady state composition of the liquid phase in the vapor/liquid separator, it marginally reduces the degree of supersaturation in the liquid phase entering the heat exchanger, and may thus marginally reduce the tendency of the tubes to foul by further encrustation with glyphosate. Perhaps more significantly, it reduces the solids content of the slurry passing through the heat exchanger, thus reducing the viscosity, and contributing to increased process side velocity and heat transfer coefficients.

[00205] Injection of water above the mist eliminator is useful in minimizing pressure drop through the mist eliminator and controlling the extent of crystallization on the walls of the separator. Increasing the slurry circulation

rate via pump 303 serves to reduce the temperature rise in the heat exchanger and enhance the scouring action of the circulating slurry, further contributing to control of fouling.

[00206] Aside from the complications which it can create in the operation of the evaporative crystallizer, ion exchange also functions to reduce the chloride and phosphate content of the mother liquor circulating in the evaporative crystallization system. Whether as a result of lower chloride and phosphate content or otherwise, it has been found that enhanced crystal growth is achieved in the evaporative crystallizer in operations wherein PMIDA, and necessarily also chloride and phosphate, is removed by ion exchange. The larger crystals thus produced have superior dewatering properties as compared to the crystals obtained in an evaporative crystallization system wherein a mother liquor of relatively high PMIDA, Cl^-, and/or phosphate concentration circulates between the evaporative crystallizer and centrifuge 121 or 121 and 137. Production of relatively larger crystals is advantageous in removal of residual impurities, including PMIDA, by separation of solids from mother liquor in the centrifuge(s) and washing of the centrifuge cake. It has further been observed that, where the crystallizer is operated to consistently generate relatively large glyphosate particles, the fouling effect of reduced PMIDA content is at least partially offset. Heat exchange surfaces are generally less prone to fouling in an operation wherein heat is transferred to a slurry comprising relatively large particles than in an operation where relatively fine crystals are produced.

Programmed Control Scheme

[00207] The present invention contemplates the use of essentially all combinations and permutations of the

various measures that are described hereinabove for reducing the PMIDA content of a glyphosate product. In some instances, it may not be technically feasible or economically attractive to achieve a target PMIDA concentration by resort solely to increased oxygen flow rate, solely to increased purge, or solely to another single process stratagem outlined herein. Although certain process modifications such as ion exchange, where justified, may be quite sufficient to achieve any desired PMIDA level, there can still be advantages in adopting ion exchange in combination with other operational variations.

[00208] In practicing the various methods of the invention, operational stability, economic optimization, product and emission specification and/or other advantages and constraints may be met or achieved by a programmed control scheme under which a combination of various measures such as increased oxygen flow, purge adjustment, allocation of PMIDA among plural product forms, ion exchange conditions, process flows, reactor and crystallizer temperatures, reactor and crystallizer pressures, etc., may be monitored and controlled at values which achieve a target PMIDA specification in one or more glyphosate product forms according to an optimal or otherwise desirable operational mode. In accordance with such a control scheme, signals conveying the current values of various parameters and the control set points for the control loops for such parameters may be transmitted to a programmed controller which, in response to these inputs, may generate out put signals to adjust the various set points according to an algorithm inscribed in controller software. For example, the algorithm may be adapted to achieve a target PMIDA content in a specified glyphosate product form at minimum cost, and/or at maximum throughput, and/or to meet other product specifications, and/or to conform to emission standards, etc.

[00209] Such a program may be periodically adjusted as necessary to reflect changes in raw material prices, product demand, production scheduling, environmental conditions, etc.

Glyphosate Product

[00210] By implementation of one or more of the process modifications and stratagems as described above, a manufactured glyphosate product may be recovered and removed from the process in a desired form with a PMIDA content of less than, 6,000 ppm, 5,000 ppm, 4,000 ppm, 3,000 ppm, 2,000 ppm, 1,000 ppm, 600 ppm or even significantly lower. A glyphosate product of such low PMIDA level can be produced, for example, in the form of a solid crystalline glyphosate acid, or in the form of an aqueous concentrate of glyphosate salt, such as a potassium or isopropylamine salt having a glyphosate content of at least about 360 gpl, a.e., preferably at least about 500 gpl, a.e., more preferably at least about 600 gpl, a.e.

[00211] Glyphosate having a relatively low PMIDA content, e.g., not greater than about 0.45 wt.% acid equivalent on a glyphosate, a.e., basis, can be prepared by any of a variety of manufacturing processes. Significant commercial advantages result from the preparation of glyphosate by a process comprising the catalytic oxidation of a PMIDA substrate as described in detail hereinabove. Glyphosate obtained in this manner has a very low glyphosine content, typically less than about 0.010 wt.% acid equivalent on a glyphosate a.e. basis. It generally has a small but acceptable glycine content, i.e., at least about 0.02 wt.% acid equivalent as also computed on a glyphosate, a.e., basis. PMIDA-derived glyphosate product may also include small, but acceptable concentrations of a number of other by-products and impurities. These may include for example: iminodiacetic acid

or salt thereof (IDA) in a concentration of at least about 0.02 wt.% acid equivalent on a glyphosate, a.e., basis; N-methyl glyphosate or a salt thereof (NMG) in a concentration of at least about 0.01 wt.% on a glyphosate, a.e., basis; N-formyl glyphosate or a salt thereof (NFG) in a concentration of at least about 0.010 wt.% acid equivalent on a glyphosate, a.e., basis; iminobis (methylenephosphonic acid) or a salt thereof(iminobis) in a concentration of at least about 0.010 wt.% acid equivalent on a glyphosate, a.e., basis; and N-methylaminomethylphosphonic acid (MAMPA) or a salt thereof in a concentration of at least about 0.010 wt.% acid equivalent on a glyphosate, a.e., basis.

[00212] These relative proportions generally apply regardless of the form of the glyphosate product, i.e., regardless of whether it is in the form of solid state glyphosate acid or a concentrated aqueous liquid solution comprising a glyphosate salt such as, for example, a potassium, isopropylamine, monoammonium or diammonium salt. Preferred aqueous concentrates comprise at least about 360 grams per liter glyphosate on an acid equivalent basis, with proportionate minor concentrations of the common by-products and impurities as listed above.

[00213] Further detailed limits and ranges for IDA, NMG, AMPA, NFG, iminobis, and MAMPA are set out below. All are expressed on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

[00214] More typically, the IDA content may be between about 0.02 wt.% and about 1.5 wt.%, e.g., between about 0.05 wt.% and about 1.0 wt.%, on a glyphosate a.e. basis. Preferably, the IDA content is not greater than about 0.58 wt.%, not greater than about 0.55 wt.%, or not greater than about 0.50 wt.% on the same basis. In most operations, the product obtained has an IDA content between about 0.1 and about 0.58 wt.%, between about 0.1 and about 0.55 wt.%,

between about 0.02 and about 0.55 wt.%, or between about 0.1 and about 0.50 wt.%.

[00215] Generally, the NMG content is between about 0.02 and about 1.5 wt.%, for example, between about 0.02 and about 1.0 wt.%, or between about 0.070 and about 1 wt.% on a glyphosate, a.e., basis. Preferably, the NMG content is not greater than about 0.55 wt.% or not greater than about 0.50 wt.%.

[00216] The glyphosate product also typically contains aminomethylphosphonic acid or a salt thereof (AMPA) in a concentration that may be incrementally higher than that of glyphosate products which have relatively higher residual PMIDA content. For example, the AMPA content may range between about 0.15 and about 2 wt.%, more typically between about 0.2 and about 1.5 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on a glyphosate, a.e., basis. In most instances, the AMPA content is at least about 0.30 wt.% on the same basis.

[00217] The NFG content is ordinarily between about 0.01 and about 1.5 wt.%, e.g., between about 0.03 and about 1.0 wt.%, more typically between about 0.010 and about 0.70 wt.% on a glyphosate, a.e., basis. It is generally preferred that the NFG content be not greater than about 0.70 wt.%, not greater than about 0.60 wt.%, not greater than about 0.50 wt.%, not greater than about 0.40 wt.%, or not greater than about 0.30 wt.% on the same basis.

[00218] Typically the iminobis content of the glyphosate product is between about 0.1 and about 1.5 wt.%, e.g., between about 0.2 and about 1.0 wt.% on a glyphosate, a.e., basis. Preferably, the iminobis content is not greater than about 0.8 wt.% iminobis(methylenephosphonic acid), normally between about 0.2 and about 0.8 wt.% on the same basis.

[00219] The MAMPA content is ordinarily between 0.1 about and about 2 wt.%, e.g., between 0.15 about and about 1.0 wt.% on a glyphosate, a.e., basis. Most typically, the MAMPA content is at least about 0.25 wt.% MAMPA on the same basis. Most PMIDA-derived product comprises between about 0.25 and about 0.6 wt.% MAMPA.

[00220] Although the typical levels of these various impurities and by-products are inconsequential so far as the function, use and handling of the glyphosate product is concerned, they serve as markers which distinguish a product produced by catalytic oxidation of PMIDA from glyphosate product as produced by other processes. The presence of such impurities and by-products in the upper portions of the above described ranges have some measurable impact on manufacturing process yields, and thus on product manufacturing cost.

Other Glyphosate Manufacturing Processes

[00221] Glyphosate product of low PMIDA content may also be manufactured by processes that use substrates such as AMPA or glycine. Each of these processes generates a profile of by-products and impurities that is somewhat different from that of the PMIDA oxidation process. For example, the product of the glycine process most typically contains glyphosine in a concentration greater than about 0.010 wt.%, more typically at least about 0.1 wt.%, and most typically in the range of about 0.3 to about 1 wt.%, all on a glyphosate, a.e., basis. The product of the AMPA-based process may have a modest to significant fraction of unreacted AMPA, though the product of the PMIDA process can have a comparable AMPA content, especially when latter is operated to minimize residual PMIDA and the former to minimize residual AMPA. The glycine content of the AMPA process product is generally significantly lower than 0.02 wt.% on a glyphosate, a.e., basis.

[00222] According to an alternative embodiment of the present invention, glyphosate of low PMIDA content may be produced from glycine, e.g., by a process as described in U.S. Patent No. 4,486,359, which is expressly incorporated in its entirety herein by reference. In this process, glycine is initially reacted with paraformaldehyde in the presence of triethylamine to produce N,N-bis(hydroxymethyl)glycine. The reaction is conducted in a methanol medium, typically at MeOH reflux temperature (i.e., about 65°C). The N,N-bis(hydroxymethyl)glycine intermediate is reacted with dimethyl phosphite to yield an ester, which the above-mentioned patent characterizes as the methyl ester of glyphosate. The ester is hydrolyzed in HCl to glyphosate acid. This product generally has a glyphosine content in excess of 0.010 wt.%, more typically between about 0.05% and about 2% on a glyphosate, a.e., basis. Commercial sources of glycine process glyphosate may commonly contain between about 0.2% and about 1.5% by weight glyphosine and between about 0.05% and about 0.5% by weight glycine, more typically between about 0.3 and about 1% by weight glyphosine and between about 0.1 and about 0.3% by weight glycine, all on a glyphosate, a.e., basis.

[00223] In an alternative to the process of U.S. Patent No. 4,486,359, Japanese Published Application Hei 9-227583 (application no. Hei-9-6881) describes a process in which the reaction between paraformaldehyde and glycine may be conducted in the presence of tributylamine rather than triethylamine, and the ester intermediate may be hydrolyzed in an alkaline medium such as NaOH rather than in acidic medium such as HCl. The Japanese patent publication reports that the base hydrolysis may produce a product of lower glyphosine content than the product of the process of U.S. Patent No. 4,486,359.

[00224] In conducting the process, a source of formaldehyde, preferably paraformaldehyde is mixed with a reaction medium comprising C_1 to C_4 alcohol at moderately elevated temperature, tributylamine is added to the resulting solution and the mixture preferably agitated at about 35° to 50°C for typically 30 to 60 minutes. Glycine is added to the alcohol medium in a proportion which preferably assures a formaldehyde to glycine molar ratio from about 1 to 5, and the glycine is preferably completely dissolved in the medium. Preferably, the molar ratio of tributylamine to glycine is from about 0.5 to about 3. The temperature is maintained at least about 30°C, preferably between about 50° and about 60°C for typically about 10 to 60 minutes, resulting in reaction of glycine with formaldehyde to form the tributylamine salt of N-methylolglycine. A dialkylphosphite, e.g., dimethylphosphite, is then added to the solution under agitation at elevated temperature, preferably at least about 50°C, more typically about 65° to about 80°C, conveniently under alcohol reflux, preferably at a molar ratio to N-methylolglycine from about 0.6 to about 2.0. Dialkylphosphite condenses with the tributylamine salt of N-methylolglycine to yield an ester intermediate depicted in the Japanese patent publication as the dialkyl ester of the tributylamine carboxylate salt of glyphosate. Addition of a strong base such as NaOH, to this solution saponifies the ester, liberates tributylamine and forms the Na salt of glyphosate. The reaction mixture separates into two liquid phases, yielding an upper layer containing tributylamine and a lower layer comprising a solution of Na or K salt of glyphosate. Tributylamine may be recovered from the upper layer for recycle. The lower layer may be acidified to crystallize glyphosate acid.

[00225] In accordance with the present invention, the alkaline hydrolysis may be conducted with a strong base comprising a desired countercation such as, e.g., KOH, as a

step in the preparation of an aqueous concentrate of the potassium salt of glyphosate. Where the phase separation is carried out under conditions that assure substantially quantitative partition of tributylamine to the upper layer, the lower layer may be used directly in the preparation of an aqueous glyphosate concentrate comprising the potassium salt. Alternatively, the glyphosate salt may be acidified to precipitate glyphosate acid, and the glyphosate acid separated by filtration or centrifugation and washed, and the washed glyphosate wet-cake reslurried with water and base to produce the desired salt. In the latter process, the advantage of using KOH for the conversion of intermediate ester to glyphosate salt is diminished. Where triethylamine is used as the alkylamine, it can be quantitatively removed by distillation of the hydrolyzate, which may in certain instances facilitate direct preparation of a concentrate of the glyphosate salt of the base used for the conversion of the intermediate ester. Preferably, the concentrate comprises at least about 360 gpl glyphosate on an acid equivalent basis.

[00226] Regardless of whether the aqueous or solid glyphosate concentrate is prepared from glyphosate produced by oxidation of PMIDA or from glyphosate produced from glycine or other starting material, the concentrates of the invention include mixed countercation concentrates comprising any combination of monoammonium, diammonium, isopropylamine, potassium, dipotassium, sodium, monoethanolamine, ethylamine, ethylenediamine, n-propylamine, hexamethylenediamine, or trimethylsulfonium salt. A preferred combination may comprise potassium, or a mixture of potassium and isopropylamine salts, wherein each of potassium and isopropylamine is in a mole ratio to glyphosate between about 0.1 and about 0.9. In such a concentrate, the mole ratio of isopropylamine to potassium may be between about 0.1 and about 0.9, in certain embodiments between about 0.2 and about 0.8, and in certain particular

embodiments between about 0.3 and about 0.7. In such mixed countercation concentrates, the mole ratio of the sum of isopropylamine and potassium to glyphosate may typically be between about 0.7 and about 1.2.

[00227] As far as is known, glyphosate has not been manufactured on a commercial scale in the United States using tributylamine and/or an alkaline hydrolysis process. However, it is understood that this process may be capable of producing a glyphosate product of the present invention, preferred embodiments of which contain relatively low concentrations of glyphosine. For example, it is understood that the alkaline hydrolysis process may be conducted in a manner effective to yield a glyphosate product containing glyphosine in a proportion between about 0.05 to about 0.8 wt.%, about 0.05 to about 0.6 wt.%, about 0.05 to about 0.5 wt.% or about 0.05 to about 0.4 wt.%, about 0.1 to about 0.8 wt.%, about 0.1 to about 0.6 wt.%, 0.1 to 0.5 wt.%, 0.1 to 0.4 wt.% or about 0.1 to 0.3 wt.%, basis glyphosate a.e. Such product may typically contain glycine in a concentration between about 0.05 and about 4 wt.%, more typically between about 0.05 and about 2 wt.%, or between about 0.1 and about 0.5 wt.%, on a glyphosate, a.e., basis.

[00228] As noted above, aqueous liquid concentrates comprising agronomically acceptable salts of glyphosate preferably contain a surfactant that promotes penetration of the herbicide into the foliage of the plant. Cationic surfactants are generally preferred, but nonionic surfactants and combinations of cationic and nonionic surfactants are also advantageous. Particularly preferred cationic surfactants include alkoxylated alkylamines, alkoxylated etheramines, alkoxylated phosphate esters, and combinations thereof. It will be understood that the present invention encompasses each all of the various PMIDA-based, glycine-based and other glyphosate products described or referred to above in

combination with such surfactants or combinations of surfactants.

[00229] To provide a reliable commercial source of glyphosate having a relatively low residual PMIDA content, it is necessary to either operate the manufacturing process on a sustained basis to consistently produce glyphosate product of low PMIDA content, or to segregate product from designated operations in order to accumulate commercial quantities of low PMIDA product.

[00230] Although glyphosate products having a low PMIDA content have been incidentally produced on a transient basis during startup of a manufacturing facility for the catalytic oxidation of PMIDA to glyphosate, or in operation well below rated capacity, the processes of the prior art have not been effective for the preparation of a low PMIDA glyphosate product on a continuing basis during steady state operations at or near capacity. Thus, each of the various glyphosate products of the invention encompasses a lot, run, shipment, segregate, campaign or supply of glyphosate product as produced by a process capable of maintaining a low PMIDA content on a continuing basis. According to the present invention, such a lot, run, shipment, campaign, segregate or supply comprises a quantity of solid state glyphosate acid, or concentrated aqueous solution of glyphosate salt, comprising at least 1500 metric tons, preferably at least about 3000 metric tons, glyphosate on a glyphosate a.e. basis.

[00231] For purposes of this invention, a "lot" may be considered a designated quantity of glyphosate product that is produced under substantially consistent process conditions in a particular manufacturing facility during a defined period of operations or over a designated period of time. Production of the lot may be interrupted for production of other glyphosate product or non-glyphosate product, or purge of impurities from the process, but not otherwise by catalyst

replacement, turnaround or startup operations. Glyphosate may be produced according to various different processes, some of which (e.g., a process comprising the aqueous phase catalytic oxidation of PMIDA) can be conducted in either a batch or continuous mode in the oxidation step and/or or in the recovery of glyphosate by crystallization thereof from an aqueous medium. With reference to a process comprising a batch reaction and/or batch glyphosate crystallization operation, it is understood that a lot may comprise the product of a plurality of batches.

[00232] A "run" is quantity of glyphosate product made in a particular manufacturing facility in continuing or consecutive operations over a designated period without interruption for maintenance, catalyst replacement, or catalyst loading. It may include both startup and steady state operations. With reference to a batch reaction and/or batch glyphosate crystallization operation, it is understood that a run may comprise the product of a plurality of batches.

[00233] A "campaign" is a series of runs conducted over an identifiable period of time during which the runs may be interrupted by other runs not part of the campaign or by purge of impurities, or for maintenance, but not by turnaround or catalyst replacement. No more than one of the runs may include startup operations; provided, however, that more than one of the runs may comprise operation at a rate more than 30% below established capacity. Compare the description of startup operations as set out hereinbelow.

[00234] A "shipment" is a commercial quantity of glyphosate product transported to a particular customer or user in either a single unit, single combination of units, consecutive units, or consecutive combinations of units without interruption by transport of a commercial quantity of a glyphosate product of materially different average PMIDA content on a glyphosate, a.e., basis to the same user or

customer. A materially different PMIDA content is PMIDA content that is either more than 0.15 wt.% higher than the average PMIDA content of the shipment on a glyphosate, a.e., basis, more than 35% higher than the average PMIDA content of the shipment on a PMIDA basis, or is above 4500 ppm on a glyphosate a.e. basis.

[00235] A "supply" is a series of shipments that may be interrupted by other shipments of glyphosate product to other customers or users.

[00236] A "segregate" is a quantity of glyphosate product that is isolated from other glyphosate product produced in the same manufacturing facility over the same period of time (i.e., the time during which the segregate is produced). The segregate may be produced in different runs, and may be allocated among different shipments or different supplies.

[00237] Startup operations are operations that are conducted in a manufacturing facility in which glyphosate product has not previously been produced, or directly following interruption of the production of glyphosate product and removal of a substantial fraction of the inventory of process liquids contained in process equipment, with the effect of lowering the total inventory of by-products and impurities in the process facility by at least 25 wt.%. Impurities and by-products include PMIDA, IDA, AMPA, NMG, NFG, iminobis(methylenephosphonic acid), MAMPA, formic acid, NMIDA, glycine and glyphosine. For purposes of this invention, operations at a rate that is more than 30% below currently established capacity of a manufacturing facility is also deemed within the ambit of startup operations.

OTHER DEFINITIONS

[00238] Unless otherwise noted, terms and abbreviations are to be understood according to conventional

usage by those of ordinary skill in the relevant art. Definitions of common terms in molecular biology may also be found in Rieger et al., *Glossary of Genetics: Classical and Molecular*, 5th edition, Springer-Verlag: New York, 1991; and Lewin, *Genes V*, Oxford University Press: New York, 1994. The nomenclature for DNA bases as set forth at 37 CFR § 1.822 is used.

[00239] "Affinity" as used herein means the tendency of an ion exchange resin to complex with another species, such as PMIDA or glyphosate, under the existing process conditions, including the particular combination of acids, solvents, and other ingredients that are present.

[00240] When a maximum or minimum "average number" is recited herein with reference to a structural feature such as oxyethylene units or glucoside units, it will be understood by those skilled in the art that the integer number of such units in individual molecules in a surfactant preparation typically varies over a range that can include integer numbers greater than the maximum or smaller than the minimum "average number". The presence in a composition of individual surfactant molecules having an integer number of such units outside the stated range in "average number" does not remove the composition from the scope of the present invention, so long as the "average number" is within the stated range and other requirements are met.

[00241] A transgenic "event" is produced by transformation of a plant cell with heterologous DNA, e.g., a nucleic acid construct that includes a transgene of interest; regeneration of a population of plants resulting from the insertion of the transgene into the genome of the plant cell, and selection of a particular plant characterized by insertion into a particular genome location. The term "event" also refers to the original transformant plant and progeny of the transformant that include the heterologous DNA.

[00242] "Exogenous" refers to materials originating from outside of an organism or cell. This typically applies to nucleic acid molecules used in producing transformed or transgenic host cells and plants.

[00243] "Fruiting branch" refers to a reproductive branch of a cotton plant upon which the fruit (boll) appears and typically arises at the fourth through eighth plant node.

[00244] The term "gene" refers to chromosomal DNA, plasmid DNA, cDNA, synthetic DNA, or other DNA that encodes a peptide, polypeptide, protein, or RNA molecule, and regions flanking the coding sequence involved in the regulation of expression.

[00245] "Glyphosate-tolerant" refers to a plant exhibiting reduced phytotoxic effects from application of glyphosate (e.g., N-(phosphonomethyl)glycine or a salt thereof) on the plant.

[00246] Herbicidal effectiveness is one of the biological effects that can be enhanced through this invention. "Herbicidal effectiveness," as used herein, refers to any observable measure of control of plant growth, which can include one or more of the actions of (1) killing, (2) inhibiting growth, reproduction or proliferation, and (3) removing, destroying, or otherwise diminishing the occurrence and activity of plants. The herbicidal effectiveness data set forth herein report "control" as a percentage following a standard procedure in the art which reflects a visual assessment of plant mortality and growth reduction by comparison with untreated plants, made by technicians specially trained to make and record such observations. In all cases, a single technician makes all assessments of percent control within any one experiment or trial. Such measurements are relied upon and regularly reported by Monsanto Company in the course of its herbicide business.

[00247] "Heterologous DNA" refers to DNA from a source different than that of the recipient cell.

[00248] "Homologous DNA" refers to DNA from the same source as that of the recipient cell.

[00249] "Layby" refers to the growth point at which a final herbicide ground application is made that is designed to eliminate or suppress weeds until harvest.

[00250] "Node" refers to a point along the main cotton plant stem from which vegetative and fruiting branches originate.

[00251] When used in the context of a surfactant or a glyphosate salt, "predominantly" means at least about 50%, preferably at least about 75% and more preferably at least about 90%.

[00252] A "recombinant" nucleic acid is made by an artificial combination of two otherwise separated segments of sequence, e.g., by chemical synthesis or by the manipulation of isolated segments of nucleic acids by genetic engineering techniques.

[00253] The term "recombinant DNA construct" or "recombinant vector" refers to any agent such as a plasmid, cosmid, virus, autonomously replicating sequence, phage, or linear or circular single-stranded or double-stranded DNA or RNA nucleotide sequence, derived from any source, capable of genomic integration or autonomous replication, comprising a DNA molecule that one or more DNA sequences have been linked in a functionally operative manner. Such recombinant DNA constructs or vectors are capable of introducing a 5' regulatory sequence or promoter region and a DNA sequence for a selected gene product into a cell in such a manner that the DNA sequence is transcribed into a functional mRNA that is translated and therefore expressed. Recombinant DNA constructs or recombinant vectors may be constructed to be capable of

expressing antisense RNAs, in order to inhibit translation of a specific RNA of interest.

[00254] "Regeneration" refers to the process of growing a plant from a plant cell (e.g., plant protoplast or explant).

[00255] "Transcription" refers to the process of producing an RNA copy from a DNA template.

[00256] "Transformation" refers to a process of introducing an exogenous nucleic acid sequence (e.g., a vector, recombinant nucleic acid molecule) into a cell or protoplast that exogenous nucleic acid is incorporated into a chromosome or is capable of autonomous replication.

[00257] "Transformed" or "transgenic" refers to a cell, tissue, organ, or organism into that has been introduced a foreign nucleic acid, such as a recombinant vector. A "transgenic" or "transformed" cell or organism also includes progeny of the cell or organism and progeny produced from a breeding program employing such a "transgenic" plant as a parent in a cross and exhibiting an altered phenotype resulting from the presence of the foreign nucleic acid.

[00258] The term "transgene" refers to any nucleic acid sequence nonnative to a cell or organism transformed into said cell or organism. "Transgene" also encompasses the component parts of a native plant gene modified by insertion of a nonnative nucleic acid sequence by directed recombination.

[00259] "Vector" refers to a plasmid, cosmid, bacteriophage, or virus that carries foreign DNA into a host organism.

[00260] Following are Examples presented to illustrate the present invention and are not intended to limit the scope of this invention. The examples will permit better understanding of the invention and perception of its advantages and certain variations of execution.

EXAMPLES

[00261] The following Examples are presented to illustrate the present invention and are not intended to limit the scope of this invention. The examples will permit better understanding of the invention and perception of its advantages and certain variations of execution. All glyphosate concentrations are on a glyphosate acid equivalent (a.e.) basis and all concentrations are on a weight basis unless stated otherwise.

[00262] In the following Examples 1, M1-M4, AO1, H1, H2, D1, M9 and M10, greenhouse tests were conducted to evaluate the relative effectiveness of compositions in reducing PMIDA-induced necrosis in ROUNDUP READY FLEX cotton. Compositions for comparative purposes included the following:

Composition A: which consists of approximately 37.2% a.e. by weight of glyphosate IPA salt in aqueous solution together with approximately 11.7% surfactant. The surfactant was a blend of an alkoxylated alkylamine and an alkoxylated phosphate ester. The IPA salt of glyphosate was made from a technical grade glyphosate having < 100 ppm PMIDA (dry weight basis) resulting in non-detectable levels of PMIDA level in the composition.

Composition B: which consists of approximately 39.6% a.e. by weight of glyphosate potassium salt in aqueous solution together with approximately 10% surfactant. The surfactant was a blend of alkoxylated coco and tallow amines. The potassium salt of glyphosate was made from a technical grade glyphosate having < 100 ppm PMIDA (dry weight basis) resulting in non-detectable levels of PMIDA level in the composition.

Composition C: which contains approximately 37.2% a.e. by weight of glyphosate IPA salt in aqueous solution together with approximately 12% surfactant. The surfactant was a blend of an alkoxylated alkylamine and an alkoxylated phosphate ester. The composition contained 280 ppm PMIDA, equivalent to approximately 720 ppm PMIDA (dry weight basis) in the technical grade glyphosate from which the composition was prepared.

Composition D: sold by Monsanto Company as ROUNDUP WEATHERMAX and containing approximately 39.9% a.e. by weight of glyphosate potassium salt in aqueous solution. The PMIDA concentration was determined to be 1890 ppm, equivalent to approximately 4760 ppm PMIDA (dry weight basis) in the technical grade glyphosate from which the composition was prepared.

Composition E: which contains approximately 37.2% a.e. by weight of glyphosate IPA salt in aqueous solution together with approximately 11.7% surfactant. The surfactant was a blend of an alkoxylated alkylamine and an alkoxylated phosphate ester. The IPA salt of glyphosate was made from a technical grade glyphosate having 1880 ppm PMIDA (dry weight basis) resulting a PMIDA level in the composition of 730 ppm.

Composition F: sold by Monsanto Company as ROUNDUP WEATHERMAX and containing approximately 39.4% a.e. by weight of glyphosate potassium salt in aqueous solution. The PMIDA concentration was determined to be 550 ppm, equivalent to approximately 1340 ppm PMIDA (dry weight basis) in the technical grade glyphosate

from which the composition was prepared.

Composition G: was prepared by blending two samples of commercial ROUNDUP WEATHERMAX sold by Monsanto Company containing glyphosate potassium salt in aqueous solution. The blend comprised approximately 56.4% of a sample containing 0.085% PMIDA and 43.6% of another sample containing 0.174% PMIDA. The resulting blend contained 0.1238% PMIDA, equivalent to approximately 0.300% PMIDA (dry weight basis) in the technical grade glyphosate from which the samples were prepared.

Composition H: sold by Monsanto Company as ROUNDUP WEATHERMAX and containing approximately 39.5% a.e. by weight of glyphosate potassium salt in aqueous solution and 0.205% PMIDA, equivalent to approximately 0.498% PMIDA (dry weight basis) in the technical grade glyphosate from which the composition was prepared.

Composition I: sold by Monsanto Company as ROUNDUP WEATHERMAX and containing approximately 39.8% a.e. by weight of glyphosate potassium salt in aqueous solution. The PMIDA concentration was determined to be 1740 ppm, equivalent to approximately 4190 ppm PMIDA (dry weight basis) in the technical grade glyphosate from which the composition was prepared.

[00263] For greenhouse testing of the glyphosate concentrates, 30 mL spray solutions were prepared as follows:

1. A stock solution was prepared for each concentrate sprayed by adding 14.502 g of concentrate to 15.50 g de-ionized (DI) water.

2. From the stock solution, the following dilutions were made to prepare the actual spray solution (total volume of 30 mL).

Rate Desired	Stock Solution (mL)	DI Water (mL)
1X (1260 g/ha)	2.11	27.89
2X (2520 g/ha)	4.22	25.78
4X (5040 g/ha)	8.43	21.57

Greenhouse Testing

[00264] The following greenhouse testing procedure provides a highly reproducible assay for showing PMIDA-induced necrosis in ROUNDUP READY FLEX cotton and was used for evaluating compositions of the Examples to determine their effectiveness in reducing the necrosis.

1. Two seeds of a ROUNDUP READY FLEX cotton variety were planted in six inch round plastic pots containing a commercially available potting mix (Redi-Earth), supplemented with fertilizer (Osmocote 14-14-14 slow release, 100 g/ft^3).
2. Pots were then placed in a greenhouse with the following conditions: 33°C day/21°C night, variable relative humidity, and 14-hour day-length. Water was provided as needed through sub-irrigation.
3. Upon emergence plants were thinned to one per pot.
4. Plants were grown for 21-25 days in order to achieve a minimum growth stage of four true leaves (five-six leaves was preferred).
5. Plants were then transferred to a growth chamber with the following conditions: 27°C/60% relative humidity day, 15°C/80% relative humidity night, and 14-hour day-length. Plants were maintained in these conditions for forty-eight hours.

6. Plants were removed from the growth chamber for an application of glyphosate with a known level of PMIDA. Applications were made utilizing a standard research track sprayer with a single spray nozzle (flat fan even spray tip). The sprayer was calibrated to deliver ninety-four liters of spray solution per hectare at a spray pressure of 165 kPa. Glyphosate application rates varied depending upon the objectives of the test, but typically were 1260, 2520 and 5040 g/ha which are, respectively, 1X, 2X and 4X of the highest proposed field use rates on ROUNDUP READY FLEX cotton.
7. When applications were complete the plants were returned to the growth chamber for another forty-eight hour incubation under the conditions listed in number 5 above.
8. Plants were evaluated at this point, two days after treatment (2 DAT), with a visual assessment of percent necrosis (tissue death) relative to an untreated check plant. Maximum injury was evident at this time point.
9. Resulting assessment data was statistically evaluated by least significant difference (LSD). The LSD is a valid statistical test procedure for evaluating multiple comparisons. The magnitude of the LSD value is related to the variability across replicates for each comparison. The greater the variability among replicates the higher the LSD value. Comparisons are thus made between mean values generated across replicates. The LSD, typically provided as a 95% confidence limit (LSD 0.05), specifies the minimum degree of difference between mean comparisons that would be considered statistically significant. In other words one is 95% sure that this minimum difference is statistically valid. For example, where

Treatment A mean value is 10, Treatment B mean value is 15, and Treatment C mean value is 20. Calculated LSD (0.05) is 7.2. The difference between Treatment A and Treatment C would be considered statistically significant, whereas Treatment B would not be considered statistically different from either Treatment A or Treatment C.

Example 1

[00265] Aqueous concentrate compositions were prepared containing PMIDA at known concentrations. For composition A-1, 0.05 g of dry PMIDA (99% assay) were added to 100 g of composition A and stirred until the PMIDA was dissolved. PMIDA concentrations reported in these Examples were determined or confirmed by high-pressure liquid chromatography (HPLC) analysis in accordance with the procedure in Example 3 below. Compositions A-2 and A-3 were prepared in like manner using 0.15 g and 0.20 g PMIDA, respectively.

Table 1a

Composition	PMIDA g/ha (1X, 2X, 4X rates)	% necrosis (2 DAT) 1260 g/ha	2520 g/ha	5040 g/ha
A	nd, nd, nd*	0	0	4
C	0.95, 1.90, 3.79	0	0	15
A-1	1.69, 3.39, 6.77	0	6	65
E	2.47, 4.95, 9.89	0	25	66
A-2	5.08, 10.16, 20.3	4	40	83
D	5.97, 11.9, 23.9	9	51	79
A-3	6.77, 13.6, 27.1	9	61	83
LSD (0.05)		4.4	9.2	8.8

*nd = not detected

[00266] Results show a clear titration effect as increasing levels of PMIDA cause a proportionate rise in necrosis. Maximum necrosis appears to reach a plateau at the

80-85% range as noted with the highest application rate and higher levels of PMIDA.

Example M1

[00267] Spray solutions for glyphosate application rates of 2520 and 5040 g/ha were prepared using composition D. All metal salts were tank-mixed at a glyphosate:metal salt weight ratio of 10:1. For each spray solution, the amount of metal salt required to give the 10:1 ratio was dissolved in an equal amount of water. This 50% w/w metal salt solution was then mixed with the requisite amount of composition D and water to provide the desired volume of spray solution. This resulted in Metal:PMIDA molar ratios as follows:

Metal Salt	CAS Number	Metal:PMIDA Molar Ratio
Ferric chloride	7705-08-0	29.6:1
Nickel sulfate hexahydrate	10101-97-0	18.2:1
Aluminum chloride hexahydrate	7784-13-6	19.9:1
Cupric Nitrate (2.1) hydrate	19004-19-4	20.6:1
Zinc sulfate heptahydrate	7446-20-0	16.7:1
Magnesium sulfate heptahydrate	10034-99-8	19.5:1
Calcium chloride (anhydrous)	10043-52-4	43.2:1

Table M1a

	% necrosis (2 DAT)		Necrosis Reduction Relative to Control	
Glyphosate (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11.9	23.9	11.9	23.9
Tank-mix Additive				
None	38	78	na*	na
Ferric chloride	0	2	100%	97%
Nickel sulfate	4	28	89%	64%
Aluminum chloride	2	23	95%	71%

Cupric Nitrate	3	25	92%	68%
Zinc sulfate	10	54	74%	31%
Magnesium sulfate	46	73	0%	6%
Calcium chloride	26	73	32%	6%
LSD (0.05)	6.2	8		

*na = not applicable

[00268] Several of the metal salts significantly reduce necrosis at both application rates. These included nickel, zinc, aluminum, copper, and iron. Calcium and magnesium, known glyphosate antagonists, had relatively little impact on the degree of necrosis.

Example M2

[00269] An aqueous concentrate composition containing Iron(III) Citrate at known Iron:PMIDA molar ratios was prepared from composition F as follows:

Iron:PMIDA Molar Ratio	Composition F (g)	Iron(III) Citrate (g)
1.5:1	99.882	0.118
2.5:1	99.804	0.196
3.5:1	99.725	0.275

[00270] Composition D containing 1890 ppm PMIDA and no iron was used as a control.

Table M2a

	% necrosis (2 DAT)			Necrosis Reduction Relative to Control		
Glyphosate (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	1.76	3.52	7.04	1.76	3.52	7.04
Iron:PMIDA (molar ratio)						
No Iron	9	34	71	na	na	na
1.5:1	0	2	16	100%	94%	77%
2.5:1	0	0	11	100%	100%	85%
3.5:1	0	1	9	100%	97%	87%

LSD (0.05)	1.6	3.4	7.5

Previous studies have shown that a formulation with PMIDA at 549 ppm will produce necrosis of 60-65% at the high application rate.

[00271] An aqueous concentrate composition containing Iron(III) Citrate at known Iron:PMIDA molar ratios was prepared from composition G as follows:

Iron:PMIDA Molar Ratio	Composition G (g)	Iron(III) Citrate (g)
1.5:1	99.735	0.265
2.5:1	99.559	0.441
3.5:1	99.484	0.616

[00272] Composition D containing 1890 ppm PMIDA and no iron was used as a control.

Table M2b

	% necrosis (2 DAT)			Necrosis Reduction Relative to Control		
Glyphosate (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	3.95	7.90	15.8	3.95	7.90	15.8
Iron citrate:PMIDA						
No Iron	9	34	71	na	na	na
1.5:1	0	3	30	100%	91%	58%
2.5:1	0	1	18	100%	97%	75%
3.5:1	0	1	11	100%	97%	85%
LSD (0.05)	1.6	3.4	7.5			

[00273] Previous studies have shown that a formulation with PMIDA at 1238 ppm will produce necrosis at slightly lower levels than that of composition D at all three application rates.

[00274] An aqueous concentrate composition containing Iron(III) Citrate at known Iron:PMIDA molar ratios was prepared from composition H as follows:

Iron:PMIDA Molar Ratio	Composition H (g)	Iron(III) Citrate (g)
1.5:1	99.562	0.438
2.5:1	99.272	0.728
3.5:1	98.984	1.016

[00275] Composition D containing 1890 ppm PMIDA and no iron was used as a control.

Table M2c

	% necrosis (2 DAT)			Necrosis Reduction Relative to Control		
Glyphosate (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	6.54	13.08	26.16	6.54	13.08	26.16
Iron citrate:PMIDA						
No Iron	9	34	71	na	na	na
1.5:1	0	18	43	100%	47%	39%
2.5:1	0	2	31	100%	94%	56%
3.5:1	0	0	30	100%	100%	58%
LSD (0.05)	1.6	3.4	7.5			

[00276] Previous experience has shown that the composition with 2050 PMIDA will cause slightly more necrosis than composition D with 1890 ppm PMIDA.

Example M3

[00277] An aqueous concentrate composition containing iron(III) citrate in a 2.5:1 molar ratio with PMIDA was prepared by mixing together 99.559 g of composition G and 0.441 g iron(III) citrate.

[00278] An aqueous concentrate composition containing iron(III) sulfate plus citric acid having an iron:PMIDA molar ratio of 2.5:1 was prepared by first dissolving 15.638 g iron(III) sulfate pentahydrate (CAS Number 15244-10-7) into 46.48 g of a 50% aqueous solution of citric acid to make an "iron sulfate + citric acid" premix. Then 1.381 g of the premix was added drop-wise to 98.619 g composition G while stirring continuously.

[00279] An aqueous concentrate composition containing iron(III) ethylenediaminetetraacetic acid having an iron:PMIDA molar ratio of 2.5:1 was prepared by mixing together 99.434 g of composition G and 0.566 g iron(III) EDTA sodium salt hydrate (CAS Number 15708-41-5).

Table M3a

	% necrosis (2 DAT)			Necrosis Reduction Relative to Control		
Glyphosate (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	3.95	7.90	15.8	3.95	7.90	15.8
Iron Addition						
None	9	34	71	na	na	na
Iron citrate	0	1	18	100%	97%	75%
Iron sulfate + citric acid	0	2	20	100%	94%	72%
Iron + EDTA	0	11	39	100%	68%	45%
LSD (0.05)	1.6	3.4	7.5			

[00280] There was no significant difference between iron citrate and iron sulfate plus citric acid relative to the reduction in necrosis at any application rate. Iron plus EDTA was significantly less effective.

Example M4

[00281] The metal salt compositions in this Example were prepared as in Example M3 except that the metal salts were added to composition I which has 1740 ppm PMIDA. Mixtures were prepared containing 1.5:1, 2.5:1 or 3.5:1 Metal:PMIDA molar ratios.

Table M4a

		% necrosis (2DAT)			Necrosis Reduction Relative to Control		
Glyphosate (g/ha)		1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)		5.51	11.0	22.0	5.51	11.0	22.0
Metal Addition	metal:PMIDA						
None		6	43	63	na	na	Na
zinc sulfate + citric acid	1.5:1	2	40	67	67%	7%	0%
zinc sulfate + citric acid	2.5:1	1	28	67	83%	35%	0%
zinc sulfate + citric acid	3.5:1	4	23	60	33%	47%	5%
zinc oxide + citric acid	1.5:1	9	47	63	0%	0%	0

zinc oxide + citric acid	2.5:1	3	43	72	50%	0%	0%
zinc oxide + citric acid	3.5:1	1	38	57	83%	12%	10%
Ferric sulfate + citric acid	1.5:1	0	20	57	100%	53%	10%
ferric sulfate + citric acid blended with zinc oxide +citric acid	1.5:1 2.5:1	0	8	60	100%	81%	5%
LSD (0.05)		3.1	9.2	10.4			

[00282] Ferric sulfate plus citric acid was significantly more effective in reducing necrosis than either zinc sulfate plus citric acid or zinc oxide plus citric acid. Ferric sulfate plus citric acid and zinc sulfate plus citric acid combined in the same formulation showed a significantly greater degree of necrosis reduction at the 2520 g/ha glyphosate application rate than ferric sulfate plus citric acid alone.

Example AO1

[00283] Spray solutions for glyphosate application rates of 2520 and 5040 g/ha were prepared using composition D. All antioxidants were tank-mixed at a glyphosate:antioxidant weight ratio of 10:1. This resulted in an antioxidant:PMIDA weight ratio of 22:1. The sodium sulfite and L-ascorbic acid were added to the spray solutions as solids. Butylated hydroxy anisole and butylated hydroxyl toluene were added as 33% solutions in 2-ethyl-1-hexanol. The hydroquinone was added as a 33% solution in ethanol and the resorcinol was added as a 50% aqueous solution.

Table AO1a

	% necrosis (2 DAT)		Necrosis Reduction Relative to Control	
Glyphosate (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11.9	23.9	11.9	23.9
Tank-mix Additive				
None	49	78	na	na
butylated hydroxy anisole	10	55	80%	29%
butylated hydroxy toluene	10	60	80%	23%
Hydroquinone	15	74	69%	5%
Resorcinol	14	61	71%	22%
L-ascorbic acid	33	78	33%	0%
Sodium sulfite	30	83	39%	0%
LSD (0.05)	6.1	7.8		

[00284] All antioxidants significantly reduced necrosis at the 2520 g a.e./ha application rate. Butylated hydroxy anisole, butylated hydroxy toluene, and resorcinol also significantly reduced necrosis at the higher application rate.

Example H1

[00285] Spray solutions for glyphosate application rates of 2520 and 5040 g/ha were prepared using composition D. Additionally, urea (50% w/w solution) or glycerin were added to the spray solution on a % volume/volume (v/v) basis.

Table H1a

	% Necrosis (2 DAT)		Necrosis Reduction Relative to Control	
Glyphosate (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11.9	23.9	11.9	23.9
Tank-mix Additive				
Study 1				
None	33	76	na	na
glycerin 2% v/v	29	65	12%	14%
glycerin 4% v/v	18	45	45%	41%
LSD (0.05)	6.4	9.5		
Study 2				
None	28	86	na	na
glycerin 4% v/v	5	70	82%	19%
urea 8% v/v	18	75	36%	13%
LSD (0.05)	7	7.8		

[00286] Glycerin (4% v/v) and urea (8% v/v) significantly reduced necrosis in ROUNDUP READY FLEX cotton.

Example H2

[00287] Various proprietary additives were used in the compositions of this Example. They may be identified as follows:

Trade Name	Chemical Description
Surfynol 104A	tetramethyl-6-decyne-4,7-diol
Surfonic ADA-170	ethylenediamine ethoxylate
Tetronic 304	ethylenediamine ethoxylate/propoxylate
Pluronic L64	EO/PO block copolymer
Agrimul PG 2069	decyl polyglucose

[00288] Spray solutions for glyphosate application rates of 2520 and 5040 g/ha were prepared using composition D. All tank-mix additives were tested at a glyphosate:additive weight ratio of 10:1. Tank-mix additives were added to the spray solution in neat form except for the following:

Tank-mix Additive	Form Added to Spray Solution
Polyethylene glycol 900	50% aqueous solution
Surfynol 104A	50% solution in ethyl hexyl alcohol
Agrimul PG 2069	50% aqueous solution
Corn syrup (light)	50% aqueous solution
trimethylol-propane	50% aqueous solution

Table H2a

	% Necrosis (2 DAT)		Necrosis Reduction Relative to Control	
Glyphosate (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11.9	23.9	11.9	23.9
Tank-mix Additive				
None	46	79	na	na
propylene glycol	49	81	0%	0%
dipropylene glycol	45	80	2%	0%
Ethylene glycol	40	78	13%	1%
Diethylene glycol	28	73	39%	8%
triethylene glycol	40	75	13%	5%
polyethylene glycol 200	35	71	24%	10%
polyethylene glycol 900	31	75	33%	5%
2-methyl-2,4-pentanediol	34	73	26%	8%
1,4-butanediol	28	73	39%	8%
3-hexyne-2,5-diol	33	80	28%	0%
Surfynol 104A	23	73	50%	8%
Surfonic ADA-170	33	73	28%	8%
Tetronic 304	45	80	2%	0%
Triethanolamine	34	76	26%	4%
Triisopropanolamine	49	84	0%	0%
Pluronic L64	50	76	0%	4%
Agrimul PG 2069	36	80	22%	0%
Glycerol propoxylate, mw 260 (1PO/OH)	38	78	17%	1%
Corn syrup (light)	55	86	0%	0%
trimethylol-propane	53	84	0%	0%
LSD (0.05)	8.8	6.6		

[00289] Several of these additives significantly decreased necrosis at the 2520 g/ha application rate. These included diethylene glycol, polyethylene glycol 200, polyethylene glycol 900, 2-methyl-2,4-pentanediol, 1,4-

butanediol, 3-hexyne-2,5-diol, Surfynol 104A, Surfonic ADA-170, triethanolamine, and Agrimul PG 2069.

Example D1

[00290] Spray solutions for glyphosate application rates of 2520 and 5040 g/ha were prepared using composition D. Dyes were tested at a glyphosate:dye weight ratio of 10:1, 100:1 or 1000:1. The dyes were added to the spray solution as aqueous solutions with the following concentrations: FD&C Yellow #5 and FD&C Blue #1 were at 15% while the remaining dyes were at 10%.

Table D1a

		% necrosis (2 DAT)		Necrosis Reduction Relative to Control	
	Glyphosate (g/ha)	2520	5040	2520	5040
	PMIDA (g/ha)	11.9	23.9	11.9	23.9
Tank-mix Additive	glyphosate:dye				
Study 1					
None		49	78	na	na
FD&C Yellow #5	10:1	2	35	96%	55%
LSD (0.05)		6.1	7.8		
Study 2					
None		38	78	na	na
FD&C Yellow #5	10:1	6	38	84%	51%
FD&C Yellow #5	100:1	31	55	18%	29%
FD&C Yellow #5	1000:1	28	69	26%	12%
FD&C Blue #1	10:1	13	46	66%	41%
LSD (0.05)		6.2	8		
Study 3					
None		54	73	na	na
FD&C Red #40	100:1	48	75	11%	0%
FD&C Red #33	100:1	51	75	6%	0%
FD&C Violet #1	100:1	34	75	37%	0%
Fast Green FCF	100:1	53	78	2%	0%
Methylene Blue	100:1	28	54	48%	26%
LSD (0.05)		11.6	13.2		

[00291] Results indicate that dyes in the spray solution that absorb light in the visible light spectrum can decrease necrosis induced by PMIDA.

Example M5

[00292] A potassium glyphosate formulation containing iron (III) citrate to mitigate the adverse effects of PMIDA is prepared by simply mixing the following ingredients in a 250 ml beaker. The mixture becomes homogeneous in a few minutes at 23°C.

Ingredient	Weight Added (grams)	Description
Potassium Glyphosate Salt Concentrate	84.2	58% K salt of glyphosate acid in water, containing 47.387% a.e. glyphosate, 0.1974% PMIDA
Blend of alkoxylated coco and tallow amines	10.0	Proprietary Blend
Agnique DFM 111S	0.0075	A silicone defoamer from Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio
Iron (III) Citrate	0.713	(CAS Number 3522-50-7, containing 17.2% iron) from Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri
De-ionized Water	5.078	
Total weight	100.00	

[00293] The finished formulation contains 39.9% a.e. glyphosate, 0.1663% PMIDA, and 0.1226% iron, which is a 3 to 1 mole ratio of iron to PMIDA.

[00294] These values are calculated from the amounts and assays of the ingredients.

0 .842 * 47.387 %a.e. = 39.9% a.e. glyphosate in formulation

0.842 * 0.1974 %PMIDA = 0.1663 % PMIDA in formulation

(0.713g iron citrate/100g)*(17.2% iron in iron citrate) = 0.1226% iron in formulation

0.1663g/(226.97g/mole of PMIDA) = 0.7327×10^{-3} moles PMIDA

0.1226g/(55.847 g/mole of iron) = 2.195×10^{-3} moles iron

The mole ratio of Iron to PMIDA = (2.195 / 0.7327) = 3.0.

Example M6

[00295] A potassium glyphosate formulation that uses a mixture of iron sulfate pentahydrate, zinc oxide, and citric acid to mitigate the effects of PMIDA is prepared by mixing the ingredients given in the following table in a 250 ml beaker. Before proceeding, the salts are premixed with citric acid. A 50% citric acid solution is made by mixing 100 g of citric acid (CAS Number 77-92-9, anhydrous) with 100g of de-ionized water. Adding 25.17g of iron (III) sulfate pentahydrate (CAS Number 15244-10-7, containing 21.6% iron) to 74.83 g of the 50% citric acid solution yields the iron sulfate + citric acid premix. Adding 10.046 g zinc oxide (CAS Number 1314-13-2, containing 80.35% zinc) to 89.954 g of the 50% citric acid solution, and stirring until the oxide dissolves, produces the zinc premix. The components can now be mixed in a 250 ml beaker with stirring.

Ingredient	**Weight Added (grams)**	**Description**
Potassium Glyphosate Salt Concentrate	84.2	58% K salt of glyphosate acid in water, containing 47.387% a.e. glyphosate, 0.1974% PMIDA
Etheramine surfactant	7.48	Proprietary Surfactant
Agnique DFM 111S	0.01	A silicone defoamer from Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio
Sethness P212	0.01	Caramel dye from Sethness-Roquette Company, Chicago IL
Premix of Iron (III) Sulfate Citric Acid Water	1.128 Added drop-wise	Amounts by component: 0.284 g iron sulfate hydrate 0.422 g citric acid 0.422 g water
Premix of Zinc Oxide Citric acid Water	1.431 Added drop-wise	Amounts by component: 0.149 g zinc oxide 0.641 citric acid 0.641 water
De-ionized Water	5.741	
Total weight	100.00	

[00296] The preparation used the same potassium glyphosate salt concentrate as Example M5, so the finished

formulation contains 39.9% a.e. glyphosate and 0.1663% PMIDA. The iron content is 0.06134 %, and the zinc content is 0.1197%.

[00297] These values are obtained from the salt amount and metal assays of same.

0.284 g iron sulfate/100g * 21.6% iron in salt = 0.06134% iron

0.149 g zinc oxide /100g * 80.35% zinc in oxide = 0.1197% zinc

Moles of iron/100g = 0.06134g / (55.847 g/mole) = 1.098×10^{-3} moles

Moles of zinc/100g = 0.1197g / (65.38 g/mole) = 1.831×10^{-3} moles

The moles of PMIDA is the same as in Example M5, 0.7327×10^{-3} moles PMIDA.

The mole ratio of iron to PMIDA (1.098 / 0.7327) is 1.5.

The mole ratio of zinc to PMIDA (1.831 / 0.7327) is 2.5.

Example M7

[00298] The metal salts to be tested were first dissolved in water at a high concentration. This facilitates the handling and dilution required to make the spray solutions. For example 15.0 grams of aluminum chloride hexahydrate (CAS Number 7784-13-6, containing 11.17% Al) was first dissolved in 15 grams water to give a 50% solution in salt. To prepare the application mixture for the 2520 g (glyphosate acid)/ha, wherein the metal salt is to be applied 10 parts glyphosate acid to 1 part metal salt, one needs to use 252.0 g/ha aluminum chloride hexahydrate. The spray volume of water is usually 94liters/ha. A simple ratio is used to scale the batch size to the amount needed for a small greenhouse application of 0.03 liters. Using composition 270 as the source of glyphosate, containing 0.1890% PMIDA and 39.7% a.e. glyphosate, for the selected rate, (2520 g a.e./ha)/(94 l/ha) = "g needed"/0.03 l) is solved for "g needed", and one obtains 0.80425 g of glyphosate acid. Dividing by the glyphosate assay of composition 270, 0.80425 g a.e./(0.397 g a.e./ g of composition =) one determines that 2.026 g of composition 270 must be added to 0.03 liters. The

" grams needed" calculation is repeated for the 252.0 g/ha rate for the metal salt, and after dividing by the 50% assay of the premix, one determines that 0.1609 g of the 50% aqueous aluminum chloride hexahydrate premix must be added to the 0.03 liters. This completes the preparation of the spray solution, and the other materials are handled similarly.

Example M8

[00299] An isopropyl amine (IPA) glyphosate formulation with a metal salt added to mitigate the effects of PMIDA is prepared by mixing the following ingredients in a 250 ml beaker equipped with a stirrer. Before proceeding, in a separate beaker, 100 grams of an "aluminum and citric acid" premix is made; 16.338 g of citric acid (CAS Number 77-92-9) is dissolved in 49.172 g of de-ionized water, then, while stirring, 34.44 g of aluminum (III) sulfate octadecahydrate (CAS Number 7784-31-8, containing 8.1% aluminum) is added. Continue stirring until the aluminum salt dissolves completely. Once completed, the formulation can be prepared by adding the following.

Ingredient	Weight Added (grams)	Description
Isopropyl amine Glyphosate Salt Concentrate	66.13	62% IPA salt of glyphosate acid in water, containing 45.93% a.e. glyphosate, 0.09569% PMIDA
Ethoxylated tallow amine	8.0	Proprietary Surfactant
Premix of Al Sulfate 18Hydrate Citric Acid Water	0.810 Added drop-wise	Amounts by component: 0.279 g Al sulfate 18hydrate 0.133 g Citric acid 0.398 g Water
De-ionized Water	25.06	
Total weight	100.00	

[00300] The finished formulation contains 41% IPA salt of glyphosate, 30.37% a.e. glyphosate, 0.06346% PMIDA, 0.02260% aluminum, and an aluminum to PMIDA mole ratio of 3.

[00301] These values were calculated from the amounts and assays of the ingredients.

66.13g /100g * 62% IPA salt = 41.00 % IPA salt of glyphosate in formulation

66.13g/100g * 45.93% a.e. glyphosate = 30.37% a.e. glyphosate in formulation

66.13g/100g * 0.09596% PMIDA = 0.06346% PMIDA in formulation

0.279g/100g * 8.1% Al in salt = 0.02260% aluminum in formulation

Moles of PMIDA in formulation (0.06346g / 226.97 g/mole) are 0.2796×10^{-3} moles.

Moles of aluminum in formulation (0.02260g / 26.98 g/mole) are 0.8377×10^{-3} moles.

Example M9

[00302] Two spray solution sets (A and B) for glyphosate application to ROUNDUP READY FLEX COTTON were prepared from ROUNDUP WEATHERMAX (Monsanto Company), an aqueous glyphosate potassium salt concentrate. The concentrate used to prepare spray solution set A contained 0.2% PMIDA and the concentrate used to prepare a spray solution set B contained 0.4% PMIDA. For each spray set, six

spray solutions were prepared that varied with respect to the amount of added ferric sulfate content. Solution 1 of each spray set was prepared with no ferric sulfate addition and solutions 2 through 6 of each set were prepared with ferric sulfate additions at a molar ratio of metal ion to PMIDA of 0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1 and 1:1, respectively. Using the greenhouse testing protocol described above and an application volume of 94 L/hectare, spray solution set A was applied to ROUNDUP READY FLEX cotton at application rates of 1260, 2520 and 5040 grams acid equivalent per hectare and spray solution set B was applied at application rates of 2520 and 5040 grams acid equivalent per hectare.

[00303] The results for the evaluation of the two spray solution sets are presented in the following two tables.

%Necrosis 2 DAT for ROUNDUP WEATHERMAX containing 0.2% by weight PMIDA and ferric sulfate

Spray Solution	% necrosis (2 DAT)			
	Iron:PMIDA Molar Ratio	1260 g a.e./ha	2520 g a.e./ha	5040 g a.e./ha
1A	0	2	9	44
2A	0.2:1	0	4	34
3A	0.4:1	0	4	38
4A	0.6:1	0	2	19
5A	0.8:1	0	0	19
6A	1.0:1	0	1	24
LSD		0.4	7.2	10.8

%Necrosis 2 DAT for ROUNDUP WEATHERMAX containing 0.4% by weight PMIDA and ferric sulfate

Spray Solution	% necrosis (2 DAT)		
	Iron:PMIDA Molar Ratio	2520 g a.e./ha	5040 g a.e./ha
1B	0	28	66
2B	0.2:1	14	47
3B	0.4:1	11	49
4B	0.6:1	11	45
5B	0.8:1	3	38
6B	1.0:1	3	31
LSD		7.2	10.8

[00304] Iron to PMIDA ratios of 0.6:1 and higher significantly reduced necrosis at the two highest application rates with ROUNDUP WEATHERMAX containing 0.2% PMIDA. When the PMIDA level was raised to 0.4%, all iron to PMIDA ratios, including the lowest at 0.2:1, significantly reduced necrosis at both 2520 and 5040 g glyphosate a.e./ha application rates. This may be due to the greater magnitude of necrosis with 0.4% PMIDA allowing for a more clearly discernable decrease in necrosis with iron addition. It should be noted with the higher PMIDA levels that 0.8:1 and 1:1 ratios were the only ones to reduce necrosis below the commercially acceptable level of about 5% at the 2X normal application rate (2520 g/ha). The 1:1 ratio also reduced necrosis to a significantly greater degree than ratios of 0.2:1, 0.4:1, and 0.6:1 at the highest application rate. This would suggest that as PMIDA levels increase and necrosis potential increases, the iron to PMIDA ratio may need to increase to mitigate cotton necrosis, and certainly within the context of ratios of 1:1 and lower.

Example M10

[00305] A comparison was made between the standard greenhouse incubation conditions of 27°C/60% relative humidity day, 15°C/80% relative humidity night, 14 hour day, 48 hours before and after glyphosate application (as described in the greenhouse testing protocol and termed "low temp" conditions) versus higher temperature/higher humidity incubation conditions of 35°C/80% relative humidity day, 27°C/80% relative humidity night, 14 hour day, 48 hours before and after glyphosate application (termed "high temp" conditions).

[00306] Two spray solutions for glyphosate application to ROUNDUP READY FLEX COTTON were prepared from ROUNDUP WEATHERMAX (Monsanto Company) containing either 0.2% PMIDA or 0.4% PMIDA and without ferric sulfate addition. Using an application volume of 94 L/hectare, each spray solution was applied to ROUNDUP READY FLEX cotton at application rates of 1260, 2520 and 5040 grams acid equivalent per hectare. The greenhouse testing protocol described above was utilized with either the "low temp" incubation conditions or the "high temp" incubation conditions. The results are reported in the table below.

%Necrosis 2 DAT for ROUNDUP WEATHERMAX containing 0.2% and 0.4% by weight PMIDA

	% necrosis (2 DAT)		
	1260 g a.e./ha	2520 g a.e./ha	5040 g a.e./ha
0.2% PMIDA - low temp	1	9	44
0.2% PMIDA - high temp	0	1	8
0.4% PMIDA - low temp	0	28	65
0.4% PMIDA - high temp	0	0	8
LSD	0.4	7.2	10.8

[00307] The data show that high temperature, high humidity incubation conditions result in less PMIDA-induced necrosis than do comparable treatments evaluated under "low temp" incubation conditions.

Example 2 (Field Trials)

[00308] Field trials were conducted at Fredricksburg, TX, Leland, MS, and Loxley, AL, USA. Glyphosate formulations were applied to ROUNDUP READY FLEX cotton at the 5-6 leaf node stage of development or later and was dependent upon environmental conditions to maximize necrosis expression. Application rates were 1250, 1680, and 2520 g glyphosate a.e./ha, representing 1X, 1.5X, and 2X use rates. All treatments were replicated four times in each study. Cotton necrosis was evaluated 2 DAT. Eight trials were conducted for each example.

[00309] Commercial glyphosate formulations containing known amounts of PMIDA were fortified as necessary with PMIDA and iron to give the compositions listed below for use in the field trials. The iron was added as a solution of ferric sulfate including citric acid as a solubilizing ligand.

Composition	Formulation	PMIDA (wt %)	Fe:PMIDA Ratio (wt:wt)
539	ROUNDUP WEATHERMAX	0.06	No Fe Added
640	ROUNDUP WEATHERMAX	0.1	No Fe Added
922	ROUNDUP WEATHERMAX	0.2	No Fe Added
740	ROUNDUP WEATHERMAX	0.3	No Fe Added
825	ROUNDUP WEATHERMAX	0.4	No Fe Added
739	ROUNDUP WEATHERMAX	0.1	4:1
734	ROUNDUP WEATHERMAX	0.2	1.5:1
770	ROUNDUP WEATHERMAX	0.2	2:1
735	ROUNDUP WEATHERMAX	0.2	2.5:1
741	ROUNDUP WEATHERMAX	0.3	1.3:1
742	ROUNDUP WEATHERMAX	0.4	1:1
736	ROUNDUP WEATHERMAX	0.4	1.5:1
737	ROUNDUP WEATHERMAX	0.4	2:1
738	ROUNDUP WEATHERMAX	0.4	2.5:1
772	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.1	No Fe Added
807	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.2	No Fe Added

775	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.3	No Fe Added
902	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.4	No Fe Added
773	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.1	6:1
743	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.2	1.5:1
831	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.2	2:1
744	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.2	2.5:1
774	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.2	3:1
776	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.3	2:1
745	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.4	1.5:1
746	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.4	2:1
747	ROUNDUP ORIGINALMAX	0.4	2.5:1
817	ROUNDUP ORIGINAL	0.4	2:1

[00310] A number of trials were applied relatively early in the season when the cotton was at the 5-6 leaf node stage and environmental conditions were cool and dry. There was no necrosis evident in any of these early trials. Later trials sprayed over 8-12 leaf node stage cotton with hot temperatures, high relative humidity, and abundant soil moisture showed high levels of necrosis with compositions containing no iron. The analyses that follow include only trials where necrosis was observed. T-test analyses combine data across trials and application rates.

Example 2A

[00311] This example investigated ROUNDUP WEATHERMAX-type compositions with set levels of PMIDA (0.2% or 0.4%) and varying ratios of iron to PMIDA. Necrosis was evident in one trial and only at the higher level of PMIDA (composition 825, 0.4% PMIDA). All iron containing compositions with 0.4% PMIDA showed significantly less necrosis than the standard (Table 2A). Necrosis reduction was similar for all iron containing compositions regardless of the iron to PMIDA ratio (1.5:1, 2:1, or 2.5:1). An example of the degree of necrosis reduction is shown in Fig. 5.

Table 2A

T-Test Pairwise Mean Comparisons For 1 Experiment
Compositions compared to 825 as a Standard - Overall and by Species

ǂ Composition shows significantly less necrosis than Standard ($p < 0.05$)

Standard	Composition	% Difference In Necrosis	Significance	n
825	736	6.1	ǂ	12
825	737	6.1	ǂ	12
825	738	6.1	ǂ	12

Example 2B

[00312] This example investigated ROUNDUP WEATHERMAX-type compositions with constant levels of iron and varying levels of PMIDA. Necrosis was evident in two of the eight trials. Due to the low levels of necrosis with compositions containing 0.1% and 0.2% PMIDA, differences between compositions with and without iron were not evident. When the level of PMIDA was 0.3% or 0.4%, compositions containing iron showed significantly less necrosis than compositions with no iron (Table 2B). Fig. 6 graphically represents the data.

Table 2B

T-Test Pairwise Mean Comparisons For 2 Experiments
Compositions compared to 640, 922, 740, or 825 as a Standard

\- Composition can not be distinguished from Standard ($p \geq 0.05$)
ǂ Composition shows significantly less necrosis than Standard ($p < 0.05$)
\+ Composition shows significantly less necrosis than Standard ($p < 0.01$)

Standard	Composition	% Difference In Necrosis	Significance	N
640	739	1.3	-	24
922	770	1.9	-	24
740	741	6.0	ǂ	24
825	742	11.1	+	24

Example 2C

[00313] This example investigated the ability of iron to mitigate necrosis in ROUNDUP ORIGINALMAX-type compositions with set levels of PMIDA (0.2 or 0.4%) and varying ratios of iron to PMIDA (1.5:1, 2:1, or 2.5:1). Necrosis was evident in three of the eight trials. All compositions containing iron showed significantly less necrosis than the relevant standards, composition 807 (0.2% PMIDA) and composition 902 (0.4% PMIDA) (Table 2C). The decrease in necrosis was similar for all ratios of iron to PMIDA (1.5:1, 2:1 or 2.5:1) and necrosis was essentially eliminated (Fig. 7).

Table 2C

T-Test Pairwise Mean Comparisons For 3 Experiments
Compositions compared to 807 or 902 as a Standard

‡ Composition shows significantly less necrosis than Standard ($p < 0.05$)
+ Composition shows significantly less necrosis than Standard ($p < 0.01$)

Standard	Composition	% Difference In Necrosis	Significance	*n*
807	831	2.1	‡	35
807	744	2.3	+	36
807	743	2.4	+	36
902	745	10.1	+	36
902	746	10.4	+	36
902	747	10.4	+	36

Example 2D

[00314] This example investigated ROUNDUP ORIGINALMAX-type compositions with constant levels of iron and varying levels of PMIDA. Necrosis was evident in three of the eight trials. The lack of necrosis with composition 772 (0.1% PMIDA) resulted in no significant differences with composition 773 (Table 2D). The iron containing compositions with higher levels of PMIDA all showed significantly less necrosis than their corresponding compositions without iron. Fig. 8 graphically represents the data

Table 2D

T-Test Pairwise Mean Comparisons For 3 Experiments
Compositions compared to 772, 807, 775, or 902 as a Standard

- Composition can not be distinguished from Standard ($p \geq 0.05$)
† Composition is significantly less efficacious than Standard ($p < 0.01$)

Standard	Composition	% Difference In Necrosis	Significance	*n*
772	773	0.2	-	36
807	774	4.7	†	36
775	776	10.3	†	36
902	745	17.9	†	36

Example 2E

[00315] All compositions contained 0.4% PMIDA, except composition 539 (0.06% PMIDA), and varying levels of iron. Those compositions containing iron showed significantly less necrosis than composition 902 (ROUNDUP ORIGINALMAX, 0.4% PMIDA) and composition 825 (ROUNDUP WEATHERMAX, 0.4% PMIDA) (Table 2E). Composition 539, the 0.06% PMIDA and no iron composition, also was effective in minimizing necrosis. A graphical representation of the data is shown in Fig. 9.

Table 2E

T-Test Pairwise Mean Comparisons For 5 Experiments
Compositions compared to 902 as a Standard

‡ Composition shows significantly more necrosis than Standard ($p < 0.01$)
+ Composition shows significantly less necrosis than Standard ($p < 0.01$)

Standard	Composition	% Difference In Necrosis	Significance	n
902	825	-1.4	‡	60
902	742	11.4	+	60
902	817	12.0	+	60
902	737	12.4	+	60
902	745	13.4	+	60
902	539	13.9	+	60
902	747	14.2	+	60

Example 3 (Analytical Procedure)

[00316] N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) levels were determined using a high-pressure liquid chromatography (HPLC) procedure. Separation was performed on a precolumn (5μm, Zorbax SB-C18 Analytical Guard Column, 4.6 x 12.5 mm) and analytical column (5μm, Zorbax SAX-300, 150 mm x 4.6 mm ID) with an isocratic solvent system of 100 mM KH_2PO_4 with the pH adjusted to 2.0 with concentrated phosphoric acid or an alternative isocratic solvent system of 54.4 g KH_2PO_4, 4 g concentrated sulfuric acid and 22 mL concentrated phosphoric acid diluted to 4 L with HPLC grade water. Flow rate was 0.70 mL/min. Post-column reagent (3.2 mM $CuSO_4$, 0.70 mL/min) was added to the column eluate just prior to an in-line reaction coil [PTFE tubing, 8 ft. x 1/32 in. ID (1/16 in. OD)] installed before the UV detector which produced a copper-PMIDA chromophore that was quantified at 250 nm.

[00317] A stock solution of 0.2000 wt.% PMIDA was prepared in HPLC grade water. The working solutions of 0.0020, 0.0050, 0.0080, and 0.0100 wt.% PMIDA were prepared by appropriate dilution of the stock solution in HPLC grade water, were stored at 4°C and replaced with fresh working solutions every 2 months. A calibration curve was constructed from the working solutions for each set of samples analyzed.

Samples were prepared by weighing to four significant figures and diluted with HPLC grade water to give a sample solution containing between 0.0020 to 0.0100 wt.% PMIDA. For both the working solutions and the sample solutions, 50 μL was injected in the chromatographic system.

[00318] First Isocratic Solvent System: The chromatogram for an iron-containing glyphosate formulation concentrate sample diluted 20 fold with deionized water is shown in Fig. 10. The concentration of PMIDA in the analyzed sample solution was 0.0021 wt.% PMIDA, which corresponded to a concentration of 0.0437 wt.% PMIDA in the glyphosate formulation concentrate.

[00319] Alternative Isocratic Solvent System: The chromatogram for an iron-containing formulation concentrate sample diluted 20 fold with HPLC grade water is shown in Fig. 11. The concentration of PMIDA in the analyzed sample solution was 0.0025 wt.% PMIDA, which corresponded to a concentration of 0.0519 wt.% PMIDA in the glyphosate formulation concentrate.

[00320] The analytical method set forth in this Example is particularly advantageous in that it can accurately assess PMIDA content of materials containing appreciable quantities of one or more metal ions such as iron used as a safening agent in accordance with the present invention.

[00321] In view of the above, it will be seen that the several objects of the invention are achieved and other advantageous results attained.

[00322] As various changes could be made in the above methods without departing from the scope of the invention, it is intended that all matter contained in the above description or shown in the accompanying drawings shall be interpreted as illustrative and not in a limiting sense.

[00323] When introducing elements of the present invention or the preferred embodiments thereof, the articles

"a", "an", "the", and "said" are intended to mean that there are one or more of the elements. The terms "comprising", "including," and "having" are intended to be inclusive and mean that there may be additional elements other than the listed elements.

What is claimed:

1. A method for selectively controlling weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants having increased glyphosate tolerance in vegetative and reproductive tissues, the method comprising:

when at least five leaf nodes are present on a cotton plant of said crop, applying to foliage of said crop and weeds a sufficient amount of a herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof to control growth of said weeds without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury to said plant of said crop; and

controlling the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and salts thereof present in the herbicidal glyphosate formulation and the application rate of the herbicidal glyphosate formulation to said crop and weeds in said field so as to not induce significant leaf necrosis in said cotton plants of said crop.

2. A method for selectively controlling weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants, the method comprising:

applying to the foliage of said crop and weeds a sufficient amount of a herbicidal glyphosate formulation to control growth of said weeds, the herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof and a safening agent in a concentration sufficient to inhibit significant leaf necrosis in said crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present

in the herbicidal glyphosate formulation.

3. The method of claim 2 wherein said herbicidal glyphosate formulation is applied to said plant of said crop at a specified developmental age without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury to said plant of said crop.

4. The method of claim 3 wherein the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants has increased glyphosate tolerance in vegetative and reproductive tissues such that said herbicidal glyphosate formulation is applied to said crop and weeds in said field when at least five leaf nodes are present on a cotton plant of said crop without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury to said plant of said crop.

5. The method of claim 1 or 4 wherein the herbicidal glyphosate formulation is applied to said crop and weeds in said field when at least one reproductive node is present on the plant of said crop.

6. The method of claim 1 or 4 wherein the herbicidal glyphosate formulation is applied to said crop and weeds in said field when six or more leaf nodes are present on the plant of said crop; or when ten or more leaf nodes are present on the plant of said crop; or when twelve or more leaf nodes are present on the plant of said crop; or when fourteen or more leaf nodes are present on the plant of said crop.

7. The method of claim 1 or 4 wherein the herbicidal glyphosate formulation is applied to said crop and weeds in said field up to and including layby of said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants.

8. The method of claim 1 or 4 wherein the herbicidal glyphosate formulation is applied to said crop and weeds in said field when six or more leaf nodes and no more than ten, twelve, fourteen, sixteen, eighteen, twenty or twenty-five leaf nodes are present on the plant of said crop.

9. The method of any one of claims 1 or 4 wherein glyphosate-mediated reproductive injury to said plant of said crop is quantified by flower pollen shed and/or lint yield.

10. The method of claim 9 wherein said plant of said crop exhibits a flower pollen shed comparable to that of a transgenic glyphosate-tolerant cotton plant in the absence of foliar application of a herbicidal glyphosate formulation after the four leaf node stage.

11. The method of claim 9 wherein said plant of said crop exhibits a lint yield comparable to that of a transgenic glyphosate-tolerant cotton plant in the absence of foliar application of a herbicidal glyphosate formulation after the four leaf node stage.

12. The method of any one of claims 1 through 11 wherein leaf necrosis in said crop is quantified by the area of necrotic lesions on the surface of the leaves of said plants of said crop and wherein necrotic lesions on the surface of the leaves of said plants of said crop on average account for no more than about 25% of the total

leaf area of said plants of said crop; or no more than about 20% of the total leaf area of said plants of said crop; or no more than about 15% of the total leaf area of said plants of said crop; or no more than about 10% of the total leaf area of said plants of said crop; or no more than about 5% of the total leaf area of said plants of said crop.

13. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent inhibits significant leaf necrosis in said crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the herbicidal glyphosate formulation by inhibiting buildup of phytotoxic free radicals in said plants of said crop.

14. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent comprises an adjuvant in a concentration selected such that the rate of transfer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof into the foliar tissues of said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants is sufficiently slow to inhibit significant leaf necrosis in said crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the herbicidal glyphosate formulation.

15. The method of claim 14 wherein said adjuvant comprises an alkyl polyglucoside, a diol, a triol, a polyol, a dialkanolamine, a trialkanolamine, a polyalkylene glycol, a dialkylene glycol, a trialkylene glycol, a polyhydric alcohol ester, an alkoxylated amide, an

alkoxylated alkylphenol, an alkoxylated arylphenol, a fatty alcohol alkoxylate, or an alcohol alkoxylate.

16. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent is selected from the group consisting of metal ions, antioxidants, humectants, light absorbing compounds, and mixtures thereof.

17. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent comprises a metal ion that is subject to formation of a complex or salt with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof, the formation of such complex or salt being effective to inhibit significant leaf necrosis in said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in said herbicidal glyphosate formulation.

18. The method of claim 17 wherein the metal ion is polyvalent.

19. The method of claim 17 or 18 wherein the metal ion is a transition metal ion.

20. The method of claim 17 or 18 wherein the metal ion is selected from the group consisting of aluminum, antimony, iron, chromium, nickel, manganese, cobalt, copper, zinc, vanadium, titanium, molybdenum, tin, barium and mixtures thereof.

21. The method of claim 20 wherein the metal ion is selected from the group consisting of aluminum, copper, iron, zinc and mixtures thereof.

22. The method of claim 21 wherein the safening agent comprises a mixture of iron and zinc metal ions or a mixture of iron and copper metal ions.

23. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent comprises an antioxidant.

24. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent comprises a humectant.

25. The method of any one of claims 2 through 12 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and said safening agent comprises a light absorbing compound.

26. The method of any one of claims 2 through 25 wherein said herbicidal glyphosate formulation comprises said safening agent and the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and salts thereof present in the herbicidal glyphosate formulation and the application rate of the herbicidal glyphosate formulation to said crop and weeds in said field is such that the application rate of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and salts thereof is greater than about 2.5 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare.

27. The method of any one of claims 1 through 25 wherein the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and salts thereof present in the herbicidal glyphosate formulation and the application rate of the herbicidal glyphosate formulation to said crop and weeds in said field are controlled such that the application rate of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and salts thereof is no more than about 2.5 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 2.2 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 2 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 1.7 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 1.5 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 1.2 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 1 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 0.7 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 0.5 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare; or no more than about 0.25 g of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent/hectare.

28. A method for selectively controlling weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants having increased glyphosate tolerance in vegetative and reproductive tissues, the method comprising:

when at least five leaf nodes are present on a cotton plant of said crop, applying to foliage of said crop and weeds a sufficient amount of a herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine or an

agronomically acceptable salt thereof to control growth of said weeds without incurring significant glyphosate-mediated reproductive injury to said plant of said crop, wherein the herbicidal glyphosate formulation further comprises N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof and an adjuvant other than an alkoxylated alkylamine, said adjuvant being present in an amount effective to decrease cell membrane permeability within said crop to decrease cellular uptake of said N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof in said crop treated with said formulation as compared to crops treated with an application mixture having the same composition as said formulation except that an alkoxylated alkylamine is substituted for said adjuvant.

29. A method for selectively controlling weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants, the method comprising:

applying to the foliage of said crop and weeds a sufficient amount of a herbicidal glyphosate formulation to control growth of said weeds, the herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine, predominantly in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of alkali metal salts, alkylamine salts and alkanolamine salts of N-(phosphonomethyl)glycine, N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof and a safening agent comprising an adjuvant, wherein the concentration of said adjuvant in the herbicidal glyphosate formulation is selected such that the rate of transfer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof into the foliar tissues of said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants is sufficiently slow to inhibit significant leaf necrosis in said crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid

or salt thereof present in the herbicidal glyphosate formulation.

30. The method of claim 29 wherein said adjuvant comprises an alkyl polyglucoside, a diol, a triol, a polyol, a dialkanolamine, a trialkanolamine, a polyalkylene glycol, a dialkylene glycol, a trialkylene glycol, a polyhydric alcohol ester, an alkoxylated amide, an alkoxylated alkylphenol, an alkoxylated arylphenol, a fatty alcohol alkoxylate, or an alcohol alkoxylate.

31. The method of claim 29 or 30 further comprising a salt of N-(phosphonomethyl)glycine other than ammonium or diammonium.

32. The method of any one of claims 1 through 31 wherein the genome of the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprises one or more DNA molecules selected from the group consisting of SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, and SEQ ID NO:4; or

the genome of the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants in a DNA amplification method produces an amplicon comprising SEQ ID NO:1 or SEQ ID NO:2; or

the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprise a glyphosate tolerant trait that is genetically linked to a complement of a marker polynucleic acid, and the marker polynucleic acid molecule is homologous or complementary to a DNA molecule selected from the group consisting of SEQ ID NO:1 and SEQ ID NO:2.

33. The method of any one of claims 1 through 32 wherein the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprises cotton plants grown from seed of cotton event designated MON 88913 and having representative seed deposited with American Type Culture Collection (ATCC) with Accession No. PTA-4854 or glyphosate-tolerant progeny thereof.

34. The method of claim 3 or 29 wherein the crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprises cotton plants grown from seed of cotton event designated 1445 or glyphosate-tolerant progeny thereof and the specified developmental age occurs when four or fewer leaf nodes are present on the plant of said crop.

35. A herbicidal glyphosate composition useful for killing or controlling the growth of weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants, comprising:

N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof;

N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof; and

a safening agent in a concentration sufficient to inhibit significant leaf necrosis in said crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the herbicidal glyphosate composition, said safening agent selected from the group consisting of metal ions, antioxidants, humectants, light absorbing compounds, and mixtures thereof.

36. The herbicidal glyphosate composition of claim 35 wherein the safening agent comprises a metal ion that is subject to formation of a complex or salt with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof, the formation of such complex or salt being effective to inhibit significant leaf necrosis in said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in said herbicidal glyphosate composition.

37. The composition of claim 36 wherein said metal ion is polyvalent.

38. The composition of claim 36 wherein said metal ion is a transition metal ion.

39. The composition of claim 36 or 37 wherein the metal ion is selected from the group consisting of aluminum, antimony, iron, chromium, nickel, manganese, cobalt, copper, zinc, vanadium, titanium, molybdenum, tin, barium and mixtures thereof.

40. The composition of claim 39 wherein the metal ion is selected from the group consisting of aluminum, copper, iron, zinc and mixtures thereof.

41. The composition of claim 42 wherein the safening agent comprises a mixture of iron and zinc metal ions or a mixture of iron and copper metal ions.

42. The composition of any one of claims 36 through 41 wherein the metal ion safening agent comprises a

polyvalent metal ion selected from iron, aluminum, zinc and copper polyvalent metal ions and mixtures thereof.

43. The composition of claim 42 wherein the metal ion safening agent comprises polyvalent iron ions.

44. The composition of claim 43 wherein the metal ion safening agent is derived from a compound selected from the group consisting of ferric sulfate, ferric chloride, iron salts of di-, tri- and other polycarboxylic acids and mixtures thereof.

45. The composition of any one of claims 36 through 44 wherein the molar ratio of metal ions to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is at least about 0.15:1, at least about 0.2:1, at least about 0.25:1, at least about 0.3:1, at least about 0.35:1, at least about 0.4:1, at least about 0.45:1, at least about 0.5:1, at least about 0.55:1, at least about 0.6:1, at least about 0.65:1, at least about 0.7:1, at least about 0.75:1, at least about 0.8:1, at least about 0.85:1, at least about 0.9:1 or at least about 0.95:1.

46. The composition of any one of claims 36 through 45 wherein the molar ratio of metal ions to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is no greater than about 25:1, no greater than about 20:1, no greater than about 15:1, no greater than about 10:1, no greater than about 5:1, no greater than about 4:1, no greater than about 3:1 or no greater than about 2.5:1.

47. The composition of any one of claims 36 through 46 wherein the molar ratio of metal ions to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is from about 0.5:1 to about 25:1, from about 0.5:1 to about 20:1, from about 1:1 to about 25:1, from about 1:1 to about 20:1, from about 1:1 to about 15:1, from about 1:1 to about 10:1, from about 1:1 to about 9:1, from about 1:1 to about 8:1, from about 1:1 to about 7:1, from about 1:1 to about 6:1, from about 1:1 to about 5:1, from about 1:1 to about 4:1, from about 1:1 to about 3:1, from about 1:1 to about 2.5:1 or from about 1:1 to about 2:1.

48. The composition of any one of claims 36 through 47 wherein the composition is in the form of a concentrate and the composition further comprises a solubilizing ligand to assist in maintaining the metal ion in solution during preparation of the concentrate composition so that the metal ion is available to form a complex or salt with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof.

49. The composition of claim 48 wherein the metal ion comprises polyvalent iron derived from ferric sulfate, ferric chloride or iron oxide and the composition comprises the potassium salt of N-(phosphonomethyl)glycine.

50. The composition of claim 48 or 49 wherein the solubilizing ligand is selected from the group consisting of polyacids, hydroxyl acids, an anhydride, ester, amide, halide salt or precursor thereof, polyhydroxy compounds, amino acids, proteins, polysaccharides and mixtures thereof.

51. The composition of claim 50 wherein the solubilizing ligand comprises a polycarboxylic acid.

52. The composition of claim 51 wherein the solubilizing ligand comprises citric acid.

53. The composition of any one of claims 48 through 52 wherein the solubilizing ligand is present in the composition in molar excess relative to the metal ion.

54. The composition of claim 53 wherein the molar ratio of solubilizing ligand to metal ion is from about 1.5:1 to about 4:1.

55. The herbicidal glyphosate composition of claim 35 wherein the safening agent comprises an antioxidant selected to inhibit significant leaf necrosis in said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in said herbicidal glyphosate composition.

56. The composition of claim 55 wherein the antioxidant is selected from the group consisting of hydroquinone, resorcinol, BHA, BHT and mixtures thereof.

57. The composition of claim 55 or 56 wherein the molar ratio of antioxidant to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is from about 50:1 to about 1:1, from about 40:1 to about 1:1, from about 30:1 to about 1:1, from about 20:1 to about 1:1, from about 15:1 to about 1:1, from about 10:1 to about 1:1, from about 5:1 to about 1:1, from about 3:1 to about 1:1, or from about 2:1 to about 1:1.

58. The herbicidal glyphosate composition of claim 35 wherein the safening agent comprises a humectant selected to inhibit significant leaf necrosis in said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in said herbicidal glyphosate composition.

59. The composition of claim 58 wherein the humectant is hygroscopic and substantially non-ionizable in water.

60. The composition of claim 58 or 59 wherein the humectant comprises a polyhydroxy alcohol.

61. The composition of claim 60 wherein the humectant is selected from the group consisting of sorbitol, xylitol, inositol, mannitol, pantothenol, glycerol and derivatives and mixtures thereof.

62. The composition of any one of claims 58 through 61 wherein the molar ratio of humectant to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is from about 1000:1 to about 1:1, from about 500:1 to about 1:1, from about 250:1 to about 1:1, from about 100:1 to about 1:1, from about 50:1 to about 1:1, from about 40:1 to about 1:1, from about 30:1 to about 1:1, from about 20:1 to about 1:1, from about 15:1 to about 1:1, from about 10:1 to about 1:1, from about 5:1 to about 1:1, from about 3:1 to about 1:1, or from about 2:1 to about 1:1.

63. The herbicidal glyphosate composition of claim 35 wherein the safening agent comprises a light absorbing compound selected to inhibit significant leaf necrosis in said crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants

induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in said herbicidal glyphosate composition.

64. The composition of claim 63 wherein the light absorbing compound comprises a dye.

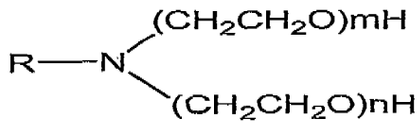
65. The composition of claim 64 wherein the light absorbing compound comprises 3-carboxy-5-hydroxy-1-p-sulfophenyl-4-p-sulfophenylazopyrazole trisodium salt.

66. The composition of any one of claims 35 through 65 wherein the composition further comprises a surfactant component.

67. The composition of claim 66 wherein the surfactant comprises at least one surfactant selected from cationic surfactants, nonionic surfactants, anionic surfactants, amphoteric surfactants, zwitterionic surfactants and mixtures thereof.

68. The composition of claim 67 wherein the surfactant component comprises a cationic surfactant selected from the group comprising alkylamines, alkyletheramines, alkylamine alkoxylates, alkyletheramine alkoxylates, quaternary alkylamines, quaternary alkyletheramines, alkoxylated quaternary alkylamines, alkoxylated quaternary alkyletheramines, alkylamine acetates, amine oxides, alkoxylated amine oxides, alkoxylated etheramine oxides, and salts and mixtures thereof.

69. The composition of claim 68 wherein the surfactant component comprises and ethoxylated alkylamine of formula (3)



(3)

wherein m + n is between about 2 and about 25 and R is a branched or straight chain alkyl group having from about 12 to about 22 carbon atoms.

70. The composition of claim 67 wherein the surfactant component comprises a nonionic surfactant selected from the group comprising alkylpolyglucosides, glycerol esters, ethoxylated glycerol esters, ethoxylated castor oil, ethoxylated reduced sugar esters, polyhydric alcohol esters, ethoxylated amides, ethoxylated polyethylene glycol esters, ethoxylated alkyl phenols, ethoxylated arylphenols, fatty alcohol ethoxylates, ethylene oxide copolymers, propylene oxide copolymers, organosilicones, fluoro-organics and mixtures thereof.

71. The composition of claim 67 wherein the surfactant component comprises an anionic surfactant selected from the group comprising fatty acids, fatty soaps, alkyl sulfates, sulfated oils, ether sulfates, sulfonates, alkylnapthalene sulfonates, alkyl sulfonates, sulfosucinnates, sulfonated amides, isethionates, sarcosinates, phosphates, and mixtures thereof.

72. The composition of claim 67 wherein the surfactant component comprises an amphoteric surfactant selected from the group comprising betaines, imidazoliniums, alkyl hydroxyethylglycines and alkylaminedipropionates.

73. The composition of any one of claims 35 through 72 wherein the composition is an aqueous concentrate and the amount of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof is less than 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4 or 5 grams per liter of the composition on an acid equivalent basis.

74. The composition of any one of claims 35 through 73 wherein the composition further comprises an alkylglucoside surfactant wherein the alkyl has from 4 to 18 carbon atoms and said surfactant contains from 1 to 3 glucoside units per alkyl unit.

75. The composition of claim 74 wherein the composition further comprises an alkoxylated alkylamine surfactant wherein the alkoxy group is ethoxy or propoxy, the degree of alkoxylation is from 1 to 15 and the alkyl group has from 8 to 22 carbon atoms.

76. The composition of any one of claims 35 through 75 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the sodium salt, potassium salt, ammonium salt, di-ammonium salt, isopropylamine salt, ethanolamine salt, trimethylsulfonium salt, sulfoxonium salt, and mixtures or combinations thereof.

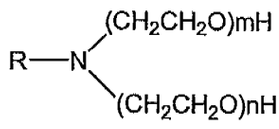
77. The composition of claim 76 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the potassium salt.

78. The composition of any one of claims 35 through 77 wherein the composition is an aqueous concentrate and the concentration of said N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof is at least about

360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams per liter on an acid equivalent basis.

79. The composition of claims 35 wherein the concentration of said N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof is not more than about 2 wt.% and the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof is less than 0.0012 wt.%.

80. The composition of any one of claims 35 through 79 wherein the glyphosate is predominantly in the form of the potassium salt of N-(phosphonomethyl)glycine and the composition further comprises a surfactant component comprising an ethoxylated alkylamine surfactant of formula (3)



(3)

wherein m + n is between about 2 and about 25 and R is a branched or straight chain alkyl group having from about 12 to about 22 carbon atoms.

81. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof and less than 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, wherein:

the composition further comprises aminomethylphosphonic acid and the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid is not more than 0.25:1; or

the composition further comprises at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester; or

the N-(phosphonomethyl)glycine is present predominantly in the form of the potassium, dipotassium, monoammonium, diammonium, sodium, monoethanolamine, n-propylamine, ethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine or trimethylsulfonium salt thereof; or

the composition further comprises a surfactant component comprising an alkoxylated alkylamine and an alkoxylated phosphate ester; or

the N-(phosphonomethyl)glycine is present predominantly in the form of the isopropylamine salt thereof.

82. The composition of claim 81 wherein the amount of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof is less than 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3 or 4 grams per liter of the composition on an acid equivalent basis.

83. The composition of claim 81 or 82 wherein the concentration of said N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof is at least about 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams per liter on an acid equivalent basis.

84. The composition of claim 81 wherein the composition comprises at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester or the composition comprises a surfactant component comprising an alkoxylated alkylamine and an alkoxylated phosphate ester and N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the sodium salt, potassium salt, ammonium salt, di-ammonium salt, isopropylamine salt, ethanolamine salt, trimethylsulfonium salt, sulfoxonium salt, and mixtures or combinations thereof.

85. The composition of claim 84 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the potassium salt.

86. The composition of claim 85 further comprising another salt of N-(phosphonomethyl)glycine.

87. A herbicidal glyphosate composition useful for killing or controlling the growth of weeds in a field containing a crop of transgenic glyphosate-tolerant cotton plants, comprising:

N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of alkali metal salts, alkylamine salts and alkanolamine salts of N-(phosphonomethyl)glycine;

N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof; and

a safening agent comprising an adjuvant in a concentration selected such that the rate of transfer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof into the foliar tissues of said crop of transgenic glyphosate-

tolerant cotton plants is sufficiently slow to inhibit significant leaf necrosis in said crop induced by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof present in the herbicidal glyphosate formulation.

88. The composition of claim 87 wherein said adjuvant is selected from the group consisting of an alkyl polyglucoside, a diol, a triol, a polyol, a dialkanolamine, a trialkanolamine, a polyalkylene glycol, a dialkylene glycol, a trialkylene glycol, a polyhydric alcohol ester, an alkoxylated amide, an alkoxylated alkylphenol, an alkoxylated arylphenol, a fatty alcohol alkoxylate, an alcohol alkoxylate and mixtures thereof.

89. The composition of claim 88 further comprising a salt of N-(phosphonomethyl)glycine other than ammonium or diammonium.

90. A herbicidal glyphosate composition useful for killing or controlling the growth of unwanted vegetation, the herbicidal glyphosate composition in the form of an aqueous concentrate and comprising:

N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, the concentration of said N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof being at least about 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams per liter on an acid equivalent basis;

N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof;

a metal ion that is subject to formation of a complex or salt with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof, wherein the molar ratio of metal ions to N-

(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is at least about 0.4:1, at least about 0.45:1, at least about 0.5:1, at least about 0.55:1, at least about 0.6:1, at least about 0.65:1, at least about 0.7:1, at least about 0.75:1, at least about 0.8:1, at least about 0.85:1, at least about 0.9:1 or at least about 0.95:1; and

a surfactant component comprising at least one cationic surfactant.

91. The composition of claim 90 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of alkali metal salts, ammonium salt, di-ammonium salt, alkylamine salts, alkanolamine salts, alkylsulfonium salts, sulfoxonium salts and mixtures and combinations thereof.

92. The composition of claim 91 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of sodium salt, potassium salt, isopropylamine salt, ethanolamine salt, trimethylsulfonium salt, and mixtures or combinations thereof.

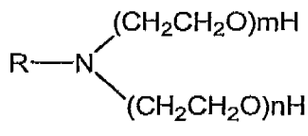
93. The composition of claim 91 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of an agronomically acceptable salt thereof selected from the group consisting of alkali metal salts, alkylamine salts, and mixtures or combinations thereof.

94. The composition of claim 93 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the isopropylamine salt.

95. The composition of claim 93 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the potassium salt.

96. The composition of any one of claims 90 through 95 wherein the surfactant component comprises a cationic surfactant selected from the group comprising alkylamines, alkyletheramines, alkylamine alkoxylates, alkyletheramine alkoxylates, quaternary alkylamines, quaternary alkyletheramines, alkoxylated quaternary alkylamines, alkoxylated quaternary alkyletheramines, alkylamine acetates, amine oxides, alkoxylated amine oxides, alkoxylated etheramine oxides, and salts and mixtures thereof.

97. The composition of any one of claims 90 through 95 wherein the surfactant component comprises a surfactant of formula (3)



(3)

wherein m + n is between about 2 and about 25 and R is a branched or straight chain alkyl group having from about 12 to about 22 carbon atoms.

98. The composition of claim 97 wherein the surfactant component comprises a blend of alkoxylated coco and tallow amines.

99. The composition of any one of claims 90 through 98 wherein said metal ion is polyvalent.

100. The composition of any one of claims 90 through 99 wherein the metal ion safening agent comprises a polyvalent metal ion selected from iron, aluminum, zinc and copper polyvalent metal ions and mixtures thereof.

101. The composition of claim 100 wherein the metal ion safening agent comprises polyvalent iron ions.

102. The composition of claim 101 wherein the metal ion safening agent is derived from a compound selected from the group consisting of ferric sulfate, ferric chloride, iron salts of di-, tri- and other polycarboxylic acids and mixtures thereof.

103. The composition of any one of claims 90 through 102 wherein the molar ratio of metal ions to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is no greater than about 25:1, no greater than about 20:1, no greater than about 15:1, no greater than about 10:1, no greater than about 5:1, no greater than about 4:1, no greater than about 3:1 or no greater than about 2.5:1.

104. The composition of any one of claims 90 through 103 wherein the molar ratio of metal ions to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid equivalent is from about 0.5:1 to about 25:1, from about 0.5:1 to about 20:1, from about 1:1 to about 25:1, from about 1:1 to about 20:1, from about 1:1 to about 15:1, from about 1:1 to about 10:1, from about 1:1 to about 9:1, from about 1:1 to about 8:1, from about 1:1 to about 7:1, from about 1:1 to about 6:1, from about 1:1 to about 5:1, from about 1:1 to about 4:1, from about 1:1 to about 3:1, from about 1:1 to about 2.5:1 or from about 1:1 to about 2:1.

105. The composition of any one of claims 90 through 104 wherein the composition further comprises a solubilizing ligand to assist in maintaining the metal ion in solution during preparation of the concentrate composition so that the metal ion is available to form a complex or salt with N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or an anion formed by deprotonation or partial deprotonation thereof.

106. The composition of claim 105 wherein the metal ion comprises polyvalent iron derived from ferric sulfate, ferric chloride or iron oxide and the composition comprises the potassium salt of N-(phosphonomethyl)glycine.

107. The composition of claim 105 or 106 wherein the solubilizing ligand is selected from the group consisting of polyacids, hydroxyl acids, an anhydride, ester, amide, halide salt or precursor thereof, polyhydroxy compounds, amino acids, proteins, polysaccharides and mixtures thereof.

108. The composition of claim 107 wherein the solubilizing ligand comprises a polycarboxylic acid.

109. The composition of claim 108 wherein the solubilizing ligand comprises citric acid.

110. The composition of any one of claims 105 through 109 wherein the solubilizing ligand is present in the composition in molar excess relative to the metal ion.

111. The composition of claim 110 wherein the molar ratio of solubilizing ligand to metal ion is from about 1.5:1 to about 4:1.

112. A technical grade glyphosate composition comprising at least 95 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent, less than 0.15 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and a byproduct selected from not more than 0.7 wt.% N-formyl-N-(phosphonomethyl)glycine or not more than 0.03 wt.% N-methyliminodiacetic acid, the weight percentages being on a dry basis.

113. The composition of claim 112 wherein the composition comprises not more than 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 or 0.6 wt.% N-formyl-N-(phosphonomethyl)glycine.

114. The composition of claim 112 or 113 wherein the composition comprises not more than 0.01 or 0.02 wt.% N-methyliminodiacetic acid.

115. The composition of any one of claims 112 through 114 wherein the composition comprises at least 96, 97, 98 or 99 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent.

116. A technical grade glyphosate composition comprising at least 90 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent, less than 0.6 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and aminomethylphosphonic acid, wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid is not more than 0.18:1, 0.19:1, 0.20:1, 0.21:1, 0.22:1, 0.23:1, 0.24:1 or 0.25:1, the weight percentages being on a dry basis.

117. The composition of claim 116 wherein the composition comprises less than 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.20, 0.30, or 0.40 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to N-(phosphonomethyl)glycine, a.e.

118. The composition of claim 116 or 117 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine content is at least about 95 wt.% on an acid equivalent basis.

119. A technical grade glyphosate composition comprising at least 90 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid or salt thereof, less than 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and at least 0.02 wt.% glycine or salt thereof, the weight percentages being on a dry acid equivalent basis.

120. The composition of claim 119 containing not more than about 0.010 wt.% glyphosine on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

121. The composition of claims 119 or 120 comprising a by-product or impurity selected from the group consisting of: iminodiacetic acid or salt thereof in a concentration of at least about 0.02 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-methyl glyphosate or a salt thereof in a concentration of at least about 0.01 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-formyl glyphosate or a salt thereof in a concentration of at least about 0.010 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; iminobis(methylenephosphonic

acid) or a salt thereof in a concentration of at least about 0.010 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof in a concentration of at least about 0.010 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; and combinations of any of said by-products and impurities with any other of said by-products and impurities, or with more than one other of said by-products and impurities, in the aforesaid minimum concentrations.

122. The composition of any of claims 119 through 121 comprising between about 0.02 wt.% and about 1.5 wt.% iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

123. The composition of claim 122 comprising between about 0.05 wt.% and about 1.0 wt.% iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

124. The composition of claim 123 wherein the iminodiacetic acid or iminodiacetic acid salt content is not greater than about 0.58 wt.%, not greater than about 0.55 wt.%, or not greater than about 0.50 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

125. The composition of claim 123 comprising between about 0.1 and about 0.58 wt.%, about 0.1 and about 0.55 wt.% or between about 0.1 and about 0.50 wt.% iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

126. The composition of any of claims 119 through 123 comprising between about 0.02 and about 1.5 wt.% N-methyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

127. The composition of claim 126 comprising between about 0.02 and about 1.0 wt.% N-methyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

128. The composition of claim 127 comprising not greater than about 0.55 wt.% or not greater than about 0.50 wt.%, N-methyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

129. The composition of any of claims 119 through 127 comprising between about 0.15 and about 2 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

130. The composition of claim 129 comprising between about 0.2 and about 1.5 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

131. The composition of claim 130 comprising at least about 0.30 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

132. The composition of any of claims 119 through 130 comprising between about 0.02 and about 1.5 wt.% N-formyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

133. The composition of claim 132 comprising between about 0.03 and about 1.0 wt.% N-formyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

134. The composition of claim 133 comprising not greater than about 0.70 wt.%, not greater than about 0.60 wt.%, not greater than about 0.50 wt.%, not greater than about 0.40 wt.%, or not greater than about 0.30 wt.% N-formyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

135. The composition of any of claims 119 through 133 comprising between about 0.1 and about 1.5 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

136. The composition of claim 135 comprising between about 0.2 and about 1.0 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof, on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

137. The composition of claim 136 comprising not greater than about 0.8 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

138. The composition of claim 136 comprising between about 0.2 and about 0.8 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

139. The composition of any of claims 119 through 136 comprising between 0.1 about and about 2 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

140. The composition of claim 139 comprising between 0.15 about and about 1.0 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

141. The composition of claim 140 comprising at least about 0.25 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

142. The composition of claim 141 comprising between about 0.25 and about 0.6 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

143. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply comprising at least about 1500 metric tons of a glyphosate product selected from the group consisting of glyphosate acid having an average composition as defined in any of claims 119 through 142 and a concentrated aqueous solution of an agronomically acceptable salt of glyphosate produced by combining said glyphosate acid with a base.

144. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claim 143 comprising at least 3000 metric tons of said glyphosate product on a glyphosate a.e., basis.

145. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claims 143 or 144 comprising at least 1500 metric tons of solid state glyphosate on an acid equivalent basis.

146. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claim 145 comprising at least 3000 metric tons of solid state glyphosate on an acid equivalent basis.

147. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claims 143 or 144 comprising at least 1500 metric tons of said concentrated aqueous solution on an acid equivalent basis.

148. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claim 147 comprising at least 3000 metric tons of said concentrated aqueous solution on an acid equivalent basis.

149. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claims 147 or 148 wherein glyphosate contained in said concentrated aqueous solution is predominantly in the form of a monoammonium, diammonium, isopropylamine, potassium, dipotassium, sodium, monoethanolamine, ethylamine, ethylenediamine, n-propylamine, hexamethylenediamine, or trimethylsulfonium salt, or a combination thereof.

150. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in any of claims 143, 144 or 147 through 149 comprising an aqueous solution comprising an agronomically acceptable salt of glyphosate and having an average glyphosate content of at least about 360 gram per liter, a.e.

151. A technical glyphosate product, aqueous concentrate, lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in any of claims 119 through 150 wherein the acid equivalent N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content or average acid equivalent N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content is less than 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 or 0.40 wt.%, basis glyphosate a.e.

152. A technical glyphosate product, aqueous concentrate, lot, run, shipment, segregate or supply as set forth in any of claims 119 through 151 wherein the acid equivalent N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content or average acid equivalent N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content is at least about 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 or 0.05, 0.06, 0.07 0.08, 0.10, 0.12, 0.15, or 0.18 wt.%

153. A technical glyphosate product, lot, run, shipment, segregate or supply as set forth in any of claims 119 through 152 comprising at least 95 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent.

154. A technical glyphosate composition comprising at least 90 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent, between about 0.02 wt.% and about 0.25 wt.% N-

(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, and a byproduct selected from not more than 0.6 wt.% N-formyl-N-(phosphonomethyl)glycine, the weight percentages being on a dry acid equivalent basis.

155. The composition of claim 154 wherein the composition comprises not more than 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 or 0.6 wt.% N-formyl- N-(phosphonomethyl)glycine on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

156. The composition of claims 154 or 155 comprising not more than 0.03 wt.% NMIDA on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

157. The composition of claim 156 wherein the composition comprises not more than 0.01 or 0.02 wt.% NMIDA on an acid equivalent basis relative to glyphosate a.e.

158. The composition of any of claims 154 through 157 wherein the concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof is not greater than 0.15 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

159. The composition of any one of claims 116 through 157 wherein the composition comprises at least 95, 96, 97, 98 or 99 wt.% N-(phosphonomethyl)glycine acid equivalent.

160. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof; less than 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-

(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof; and aminomethylphosphonic acid (acid equivalent), wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid is not more than 0.25:1.

161. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, and at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

162. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the potassium, dipotassium, monoammonium, diammonium, sodium, monoethanolamine, n-propylamine, ethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine or trimethylsulfonium salt thereof, and less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof.

163. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof, and at least one surfactant component comprising an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

164. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the isopropylamine salt thereof, and less than about 5 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof.

165. The composition of any of claims 160 through 164 wherein the proportion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof is less than about 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3 or 4 grams per liter of the composition on an acid equivalent basis.

166. The composition of any one of claims 160 through 165 wherein the concentration of said N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof is at least about 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 or 600 or more grams per liter on an acid equivalent basis.

167. The composition of claims 161 or 163 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the sodium salt, potassium salt, ammonium salt, di-ammonium salt, isopropylamine salt, ethanolamine salt, trimethylsulfonium salt, sulfoxonium salt, and mixtures or combinations thereof.

168. The composition of claim 167 wherein the N-(phosphonomethyl)glycine is predominantly present in the form of the potassium salt.

169. The composition of claim 168 further comprising another salt of N-(phosphonomethyl)glycine.

170. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof; less than 0.45 wt.% of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on a glyphosate, a.e., basis; and aminomethylphosphonic acid, wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof (acid equivalent) to aminomethylphosphonic acid (acid equivalent) is not more than 0.25:1.

171. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 0.45 wt.% of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on an N-(phosphonomethyl)glycine, a.e., basis, and at least one surfactant other than an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

172. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the potassium, dipotassium, monoammonium, diammonium, sodium, monoethanolamine, n-propylamine, ethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine or trimethylsulfonium salt thereof, and less than about 0.45 wt.% (phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on an N-(phosphonomethyl)glycine, a.e., basis.

173. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine or an agronomically acceptable salt thereof, less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof on an N-(phosphonomethyl)glycine basis, and at least one surfactant component comprising an alkoxylated alkyl amine or an alkoxylated phosphate ester.

174. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of the isopropylamine salt thereof, and less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof (acid equivalent) on an N-(phosphonomethyl)glycine, a.e., basis.

175. An aqueous herbicidal concentrate composition as set forth in any of claims 170 through 174 wherein the composition comprises less than 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.20, 0.30, or 0.40 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

176. The composition of claim 170 wherein the weight ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof to aminomethylphosphonic acid on an acid equivalent basis is not more than 0.18:1, 0.19:1, 0.20:1, 0.21:1, 0.22:1, 0.23:1, or 0.24:1.

177. The composition as set forth in any of claims 170 through 176 containing not more than about 0.010 wt.% glyphosine on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

178. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of a salt thereof, less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt (acid equivalent), and at least about 0.02 wt.% glycine or a salt thereof (acid equivalent), the weight percentages being on an acid equivalent basis relative to N-(phosphonomethyl)glycine, a.e.

179. An aqueous herbicidal concentrate composition as set forth in claim 178 wherein the composition comprises less than 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.20, 0.30, or 0.40 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

180. The composition of any of claims 170 through 179 comprising a by-product or impurity selected from the group consisting of: iminodiacetic acid or salt thereof in a concentration of at least about 0.02 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-methyl glyphosate or a salt thereof in a concentration of at least about 0.01 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-formyl glyphosate or a salt thereof in a concentration of at least about 0.010 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; iminobis (methylenephosphonic acid) or a salt thereof in a

concentration of at least about 0.010 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof in a concentration of at least about 0.010 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; and combinations of any of said by-products and impurities with any other of said by-products and impurities, or with more than one other of said by-products and impurities, in the aforesaid minimum concentrations.

181. The composition of any of claims 170 through 177 comprising a by-product or impurity selected from the group consisting of: iminodiacetic acid or salt thereof in a concentration between about 0.02 and about 0.55 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-methyl glyphosate or a salt thereof in a concentration between about 0.070 wt.% and about 1.5 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; aminomethylphosphonic acid or a salt thereof in a concentration of at least about 0.30 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-formyl glyphosate or a salt thereof in a concentration of between about 0.010 wt.% and about 0.70 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; iminobis (methylenephosphonic acid) or a salt thereof in a concentration between about 0.02 and about 0.8 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof in a concentration between about 0.25 and about 0.6 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.; and combinations of any of said by-products and impurities with any other of said by-products and impurities, or with more than one other of said by-products and impurities, in the aforesaid minimum concentrations.

182. The composition of claim 180 comprising between about 0.02 wt.% and about 1.5 wt.% iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

183. The composition of claim 182 comprising between about 0.05 wt.% and about 1.0 wt.% iminodiacetic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

184. The composition of claim 183 wherein the iminodiacetic acid or iminodiacetic acid salt content is not greater than about 0.58 wt.%, not greater than about 0.55 wt.%, or not greater than about 0.50 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

185. The composition of claim 183 comprising between about 0.1 and about 0.58 wt.%, between about 0.1 and about 0.55 wt.% or between about 0.1 and about 0.50 wt.% iminodiacetic acid or salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

186. The composition of any of claims 180 through 183 comprising between about 0.02 and about 1.5 wt.% N-methyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

187. The composition of claim 186 comprising between about 0.02 and about 1.0 wt.% N-methyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

188. The composition of claim 127 comprising not greater than about 0.55 wt.% or not greater than about 0.50

wt.%, N-methyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

189. The composition of any of claims 180 through 187 comprising between about 0.15 and about 2 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

190. The composition of claim 189 comprising between about 0.2 and about 1.5 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

191. The composition of claim 190 comprising at least about 0.30 wt.% aminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

192. The composition of any of claims 180 through 190 comprising between about 0.02 and about 1.5 wt.% N-formyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

193. The composition of claim 192 comprising between about 0.03 and about 1.0 wt.% N-formyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

194. The composition of claim 182 comprising not greater than about 0.70 wt.%, not greater than about 0.60 wt.%, not greater than about 0.50 wt.%, not greater than about 0.40 wt.%, or not greater than about 0.30 wt.% N-formyl glyphosate or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

195. The composition of claim 193 comprising not greater than about 0.60 wt.% N-formyl glyphosate on an acid equivalent basis relative to glyphosate a.e.

196. The composition of any of claims 180 through 193 comprising between about 0.1 and about 1.5 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

197. The composition of claim 196 comprising between about 0.2 and about 1.0 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof, on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

198. The composition of claim 197 comprising not greater than about 0.8 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

199. The composition of claim 197 comprising between about 0.2 and about 0.8 wt.% imino bis(methylenephosphonic acid) or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

200. The composition of any of claims 180 through 197 comprising between 0.1 about and about 2 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

201. The composition of claim 200 comprising between 0.15 about and about 1.0 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

202. The composition of claim 201 comprising at least about 0.25 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

203. The composition of claim 202 comprising between about 0.25 and about 0.6 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

204. The composition of claim 201 comprising between about 0.25 and about 0.6 wt.% N-methylaminomethylphosphonic acid or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

205. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply of the aqueous herbicidal concentrate of any of claims 170 through 204 and comprising at least about 1500 metric tons of said glyphosate salt on a glyphosate, a.e., basis.

206. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claim 205 comprising at least 3000 metric tons of said glyphosate salt on a glyphosate a.e. basis.

207. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in claims 205 or 206 wherein glyphosate contained in said concentrate is predominantly in the form of a monoammonium, diammonium, isopropylamine, potassium, dipotassium, sodium, monoethanolamine, ethylamine, ethylenediamine, n-propylamine, hexamethylenediamine, or trimethylsulfonium salt of glyphosate, or a combination thereof.

208. A technical glyphosate product, aqueous concentrate, lot, run, shipment, campaign, segregate or supply as set forth in any of claims 170 through 207 wherein the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content (acid equivalent) or average N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content (acid equivalent) is less than 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 or 0.40 wt.%, basis glyphosate a.e.

209. A technical glyphosate product, lot, run, shipment, segregate or supply as set forth in any of claims 170 through 208 wherein the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content (acid equivalent) or average N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt content (acid equivalent) is at least about 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 or 0.05, 0.06, 0.07 0.08, 0.10, 0.12, 0.15, or 0.18 wt.%.

210. An aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of a salt thereof, the preparation of said composition comprising hydrolyzing a dialkyl phosphonate intermediate, said intermediate comprising a carboxylic acid salt of dialkyl N-(phosphonomethyl)glycine or otherwise derived from reaction of a dialkylphosphite with N-methylolglycine.

211. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in claim 210 wherein preparation of said dialkyl intermediate comprises reaction of glycine or a glycinate salt with a source of formaldehyde.

212. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in claim 211 wherein said reaction is carried out in the presence of an alkylamine.

213. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in claim 212 wherein said alkylamine is selected from the group consisting of triethylamine and tributylamine.

214. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in claim 213 wherein said dialkyl intermediate is hydrolyzed in the presence of a base.

215. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in claim 214 wherein said base is selected from the group consisting of KOH and NaOH.

216. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in any of claims 210 through 215 wherein glyphosate contained in said concentrate is predominantly in the form of a monoammonium, diammonium, isopropylamine, potassium, dipotassium, sodium, monoethanolamine, ethylamine, ethylenediamine, n-propylamine, hexamethylenediamine, or trimethylsulfonium salt of glyphosate, or a combination thereof.

217. An aqueous herbicidal concentrate as set forth in any of claims 212 through 216 wherein said alkylamine comprises tributylamine.

218. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply comprising at least about 1500 metric tons of an aqueous herbicidal concentrate prepared in accordance with the process defined in any of claims 212 through 217.

219. A lot, run, campaign, shipment, supply or segregate as set forth in claim 218 comprising at least 3000 metric tons of an aqueous herbicidal concentrate prepared in accordance with the process defined in any of claims 212 through 217.

220. A glyphosate product selected from the group consisting of a technical grade glyphosate composition comprising at least about 90 wt.% glyphosate acid and a concentrated aqueous solution comprising at least about 360 grams per liter a.e. of an agronomically acceptable salt of glyphosate, said product comprising less than about 0.45 wt.% N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof (acid equivalent), and between about 0.05 and about 2 wt.% glyphosine or a salt thereof (acid equivalent), on a glyphosate, a.e., basis.

221. A glyphosate product as set forth in claim in claim 220 comprising between about 0.05 and about 0.8 wt.% glyphosine or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

222. A glyphosate product as set forth in claim 220 or 221 wherein the concentration of glyphosine or a salt thereof is about 0.05 to about 0.8 wt.%, about 0.05 to about 0.6 wt.%, about 0.05 to about 0.5 wt.% or about 0.05 to about 0.4 wt.%, 0.1 to 0.6 wt.%, 0.1 to 0.5 wt.%, 0.1 to 0.4 wt.% and 0.1 to 0.3 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

223. A glyphosate product as set forth in claim 222 comprising between about 0.05 and about 0.5 wt.% glyphosine or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

224. A glyphosate product as set forth in claim 220 comprising between about 0.1 and about 0.8 wt.% glyphosine or a salt thereof on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

225. A glyphosate product as set forth in any of claims 220 through 224 wherein the glycine content is between about 0.05 and about 4 wt.% on an acid equivalent basis relative to glyphosate, a.e.

226. A glyphosate product as set forth in any of claims 170 through 225 comprising an aqueous concentrate predominantly in the form of a monoammonium, diammonium, isopropylamine, potassium, dipotassium, sodium, monoethanolamine, ethylamine, ethylenediamine, n-propylamine, hexamethylenediamine, or trimethylsulfonium salt of glyphosate, or a combination thereof.

227. A glyphosate product as set forth in claim 226 predominantly comprising the potassium salt of glyphosate.

228. A glyphosate product as set forth in claim 226 predominantly comprising the isopropylamine salt of glyphosate.

229. A glyphosate product as set forth in claim 226 comprising a concentrate comprising a mixture of isopropylamine and potassium salts of glyphosate.

230. A glyphosate product as set forth in claim 229 comprising a concentrate comprising potassium in a mole ratio to glyphosate between about 0.1 and about 0.9 and isopropylamine in a mole ratio to glyphosate between about

0.1 to 0.9.

231. A glyphosate product as set forth in claim 229 wherein the mole ratio of isopropylamine to potassium is between about 0.1 and about 0.9.

232. A glyphosate product as set forth in claim 231 wherein the mole ratio of the sum of isopropylamine and potassium to glyphosate is between about 0.7 and about 1.2.

233. A glyphosate product as set forth in claim 226 predominantly comprising the monoammonium or diammonium salt of glyphosate.

234. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply comprising at least about 1500 metric tons of a glyphosate product having an average composition as defined in any of claims 220 through 233.

235. A lot, run, shipment, campaign, segregate or supply comprising at least about 3000 metric tons of a glyphosate product having an average composition as defined in any of claims 220 through 233.

236. A glyphosate product as set forth in any of claims 220 through 225, or a lot, run, campaign, shipment, supply or segregate as set forth in claim 234 or 235 comprising a technical grade glyphosate composition comprising at least 95 wt.% glyphosate acid equivalent on a dry basis.

237. An aqueous herbicidal concentrate, lot, run, campaign, shipment, supply or segregate as set forth in any of claims 178 through 219 or 220 through 235 further

comprising a surfactant.

238. An aqueous herbicidal concentrate, lot, run, campaign, shipment, supply or segregate as set forth in claim 237 comprising a cationic surfactant.

239. An aqueous herbicidal concentrate, lot, run, campaign, shipment, supply or segregate as set forth in claim 237 wherein said surfactant is selected from the group consisting of an alkoxylated alkylamine, an alkoxylated etheramine, an alkoxylated phosphate ester and combinations thereof.

240. An aqueous concentrate, lot, run, campaign, shipment, supply or segregate as set forth in claim 237 comprising an alkyl polyglycoside.

241. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process comprising:

contacting an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a catalyst for the oxidation;

recovering a glyphosate product from glyphosate obtained in the resulting product reaction solution,

the recovery of said glyphosate product comprising separating such product from an aqueous mixture wherein the ratio of total N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content to total glyphosate content is at least 25% greater than the corresponding ratio in said product reaction solution, oxygen having been caused to flow through said

aqueous reaction medium in the presence of said catalyst to an extent sufficient to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said product reaction solution to a level such that said recovered glyphosate product has an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 600 ppm, basis glyphosate; and

removing said glyphosate product from the process.

242. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process comprising:

contacting an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a catalyst for the oxidation;

recovering a glyphosate product from glyphosate obtained in the resulting product reaction solution, oxygen having been caused to flow through said aqueous reaction medium in the presence of said catalyst to an extent sufficient to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said product reaction solution to a level such that said recovered glyphosate product has an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 600 ppm, basis glyphosate; and

removing said glyphosate product from the process.

243. A process as set forth in claim 241 or 242 comprising:

continuously or intermittently introducing an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and a particulate catalyst into the first of a series of continuous stirred tank reactors;

introducing a gas comprising molecular oxygen into each of said series of reactors;

continuously or intermittently transferring the aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid to each succeeding reactor from its immediately preceding reactor in said series; and

continuously withdrawing a product reaction solution containing glyphosate from the last of said series of reactors;

the flow of said gas into one or more of said reactors being maintained at a ratio to the flow of said aqueous medium sufficient such that the concentration of unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the product reaction solution is not greater than about 250 ppm.

244. A process as set forth in claim 243 wherein the ratio of the sum of the rates of oxygen flow to said series of reactors to the rate at which N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid is introduced into the first of said series is increased by at least 5% relative to the oxygen flow in an otherwise identical process wherein the concentration of unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the product reaction solution is 800 ppm.

245. A process as set forth in claim 244 wherein the ratio of oxygen flow to the last of said series of reactors to the rate at which N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid is introduced into the first of said series is increased by between about 10% and about 30% relative to the oxygen flow in said otherwise identical process.

246. A process as set forth in any of claims 243 through 245 wherein the ratio to said N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid rate of the oxygen flow to at least one of the reactors other than the last of said series of reactors is increased by at least 5% relative to the oxygen flow in said otherwise identical process.

247. A process as set forth in claim 246 wherein the ratio to said N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid rate of oxygen flow to the third last of said series of reactors is increased by at least 5% relative to the oxygen flow in said otherwise identical process.

248. A process as set forth in claim 247 wherein the ratio to said N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid rate of oxygen flow to each of said third last reactor and the penultimate reactor of said series is increased by at least 5% relative to the oxygen flow in said otherwise identical process.

249. A process as set forth in any of claims 243 through 248 wherein said catalyst comprises a particulate noble metal on carbon catalyst.

250. A process as set forth in claim 249 wherein the catalyst present in the last of said series of reaction zones further comprises activated carbon.

251. A process as set forth in any of claims 241 through 250 wherein oxidation is conducted at a temperature of at least about 115°C.

252. A process as set forth in any of claims 241 through 251 wherein the conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the reaction solution exiting one or more of said reactors and/or the composition of such solution is estimated by monitoring oxygen consumption, carbon dioxide generation, heat generation, or a function of the power consumed in maintaining a select current density, or a select potential difference between electrodes immersed in the reaction solution.

253. A process as set forth in claim 252 wherein the conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the reaction solution exiting one or more of said reactors other than the last reactor of said series and/or the composition of such solution is estimated by monitoring oxygen consumption, carbon dioxide generation, heat generation, or a function of the power consumed in maintaining a select current density or a select potential difference between electrodes immersed in the reaction solution.

254. A process as set forth in claim 253 wherein the oxygen flow to one or more of said other reactors is adjusted in response to the estimated conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in and/or composition of the reaction solution exiting said other reactor(s) to maintain such conversion or composition at a target level effective so that the recovered glyphosate product comprises less than about 600 ppm N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid on a glyphosate basis.

255. A process as set forth in claim 254 comprising estimating the conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in and/or the composition of the reaction solution exiting the third last of said series of reactors and adjusting the oxygen flow to said third last reactor, the penultimate reactor, or both the third last reactor and the penultimate reactor of said series in response to said estimate.

256. A process as set forth in claim 254 or 255 comprising estimating the conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in and/or the composition of the reaction solution exiting the penultimate reactor of said series of reactors and adjusting the oxygen flow to said third last reactor, said penultimate reactor or both said third last reactor and penultimate reactor in response to said estimate.

257. A process as set forth in claim 255 or 256 further comprising comprising adjusting the flow of oxygen to the last of said series of reactors in response to said estimate.

258. A process as set forth in claim 241 wherein a gas comprising molecular oxygen is introduced into said aqueous reaction medium in a batch reaction zone, the cycle during which oxygen is introduced into said reaction zone being sufficient to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid concentration of the batch reaction mass to not greater than 150 ppm.

259. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process comprising:

oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous reaction medium to produce a product reaction solution containing glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid; and

recovering glyphosate from said product reaction solution in a product form having a N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content not greater than 600 ppm on a glyphosate basis, the recovery of said product form comprising contacting an aqueous solution comprising said product reaction solution, or a solution comprising N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid derived from said product reaction solution, with an anion exchange resin which has a selective affinity for N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in preference to glyphosate.

260. A process as set forth in claim 259 wherein recovery of glyphosate comprises:

crystallizing glyphosate from an aqueous crystallization feed solution comprising, or derived from, said product reaction solution and containing glyphosate and N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid;

subjecting the resulting crystallization slurry to solids/liquid separation for separating crystallized glyphosate from the crystallization mother liquor;

recovering additional glyphosate from said mother liquor; and

contacting said mother liquor with an anion exchange

resin for separation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid therefrom prior to said further recovery of glyphosate therefrom.

261. A process as set forth in claim 260 wherein recovering additional glyphosate comprises subjecting said mother liquor to further crystallization.

262. A process asset forth in any of claims 259 through 261 wherein said mother liquor is contacted in a chloride ion exchange zone with a anion exchange resin that is selective for chloride in preference to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, and in a PMIDA ion exchange zone with an anion exchange resin that is selective for N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in preference to glyphosate.

263. A process as set forth in claim 260 wherein mother liquor exiting said PMIDA ion exchange zone is contacted in a glyphosate ion exchange zone with an anion exchange resin for separation of glyphosate from said mother liquor.

264. A process as set forth in claim 262 or 263 wherein the effluent from said PMIDA ion exchange zone is monitored by measuring a function of the power consumed in maintaining a select current density, or a select potential difference between electrodes immersed in said effluent.

265. A process as set forth in any of claims 260 through 263 wherein recovery of glyphosate comprises crystallizing glyphosate from said product reaction solution, or a solution derived therefrom in an evaporative crystallizer and said mother liquor is recycled to said

evaporative crystallizer after contact with said anion exchange resin in said PMIDA ion exchange zone.

266. A process as set forth in claim 265 wherein glyphosate is crystallized from said reaction solution in a vacuum crystallizer, crystallized glyphosate is separated from the vacuum crystallizer mother liquor, additional glyphosate is crystallized from said vacuum crystallizer mother liquor in an evaporative crystallizer, crystallized glyphosate is separated from the evaporative crystallizer mother liquor, and the evaporative crystallizer mother liquor is contacted with an anion exchange resin for removal of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid therefrom.

267. A process as set forth in claim 265 or 266 wherein said evaporative crystallizer comprises a vapor liquid separator, an external heat exchanger a circulating line between said vapor/liquid separator and said heat exchanger, and circulating pump in said circulating line.

268. A process as set forth in claim 267 wherein water is introduced into the crystallization slurry in said evaporative crystallizer to reduce the solids concentration in the crystallizer slurry circulated through said heat exchanger.

269. A process as set forth in claim 268 wherein said evaporative crystallizer further comprises a vapor exit and a mist eliminator below the level of said vapor exit, the introduction of water into said slurry comprising introducing water above said mist eliminator, thereby controlling accumulation of crystalline glyphosate in said mist eliminator from liquid and/or solids entrained in said vapor.

270. A process as set forth in claim 259 wherein said product reaction solution is contacted with said anion exchange resin.

271. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process comprising:

oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous reaction medium to produce a product reaction solution containing glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid;

crystallizing glyphosate from a crystallizer feed solution comprising or derived from said product reaction solution;

subjecting the resulting slurry of glyphosate crystals in mother liquor to solid/liquid separation;

purging a fraction of said mother liquor for removal of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid from the process; and

recycling another fraction of said mother liquor to a crystallizer in which glyphosate is crystallized from said feed solution, the volume of said purge fraction relative to the volume of said recycle fraction being sufficient that the solid glyphosate crystals separated in said solid/liquid separation step have an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content lower than 600 ppm or can be contacted with an aqueous wash medium to produce a solid glyphosate product having such lower N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content.

272. A process a set forth in claim 271 wherein, prior to purging a fraction of said mother liquor, the mother liquor is contacted with an anion exchange resin having a selective affinity for N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid greater than for glyphosate.

273. A process asset forth in any of claims 259 or 272 wherein said mother liquor is contacted in a chloride ion exchange zone with a anion exchange resin that is selective for chloride in preference to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, and in a PMIDA ion exchange zone with an anion exchange resin that is selective N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in preference to glyphosate.

274. A process as set forth in claim 273 wherein mother liquor exiting said PMIDA ion exchange zone is contacted in a glyphosate ion exchange zone with an anion exchange resin in a second ion exchange zone for separation of glyphosate from said mother liquor.

275. A process as set forth in any of claims 271 through 273 wherein mother liquor exiting said PMIDA ion exchange zone is divided into a purge fraction and a recycle fraction said recycle fraction being recycled to a crystallizer in which said crystallizer feed solution is crystallized.

276. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process

comprising:

contacting an aqueous medium containing N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid in a primary reaction system with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a particulate catalyst for the oxidation to produce a product slurry comprising a product reaction solution comprising glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, and having said particulate catalyst suspended therein;

separating said catalyst from said reaction product solution to produce a filtered product reaction solution; and

contacting an aqueous solution comprising said filtered product reaction solution, or derived therefrom, with an oxidizing agent in a polishing reaction zone for further conversion of N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid to glyphosate.

277. A process as set forth in claim 276 wherein said aqueous solution comprising said filtered product reaction solution, or derived therefrom, is contacted with molecular oxygen in the presence of a catalyst for further conversion of N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid to glyphosate.

278. A process as set forth in claim 277 comprising:

crystallizing glyphosate from a crystallizer feed solution comprising said filtered product reaction solution or a fraction thereof;

subjecting the resulting slurry of glyphosate crystals in mother liquor to solid/liquid separation; and

contacting the separated mother liquor or a fraction thereof with molecular oxygen in a mother liquor polishing reaction zone in the presence of a catalyst for the

oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid contained in the mother liquor.

279. A process as set forth in claim 278 wherein said mother liquor polishing reaction zone comprises a fixed bed comprising said catalyst into which a gas comprising molecular oxygen is introduced, and through which said mother liquor or mother liquor fraction is caused to flow.

280. A process as set forth in any of claims 277 through 279 wherein a finishing reaction solution comprising said filtered product reaction solution or a portion thereof is contacted with molecular oxygen in a pre-recovery polishing reaction zone in the presence of a catalyst for the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid contained in said filtered reaction solution.

281. A process as set forth in any of claims 276 through 280 wherein said pre-recovery polishing reaction zone comprises a fixed bed comprising said catalyst into which a gas comprising molecular oxygen is introduced, and through which said finishing reaction solution is caused to flow.

282. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process comprising:

contacting an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with a gas comprising molecular oxygen in the presence of a noble metal on carbon

catalyst, and in the absence of a concentration of a non-noble metal promoter that would be effective to either retard the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or causes the rate of consumption of oxygen in the oxidation of formaldehyde or formic acid to be materially increased relative to the rate of consumption of oxygen in the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid; and

maintaining contact of said reaction medium with gas comprising molecular oxygen for a time sufficient to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the resulting product reaction solution to not greater than 250 ppm.

283. A process for the preparation of glyphosate by oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid wherein the glyphosate product has a low N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content, the process comprising:

oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous reaction medium to produce a product reaction solution containing glyphosate and unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid;

transferring said product reaction solution to a product recovery process by which a plurality of glyphosate products are produced; and

operating said product recovery process to produce at least two separate glyphosate salt products of differing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content wherein the glyphosate basis N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of one of said products is less than about 1000 ppm and at least 25% lower than the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of another of said plurality of glyphosate products.

284. A process as set forth in claim 283 wherein the glyphosate basis N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said one glyphosate product is less than about 600 ppm.

285. A process as set forth in claim 283 or 284 wherein said product recovery process comprises:

in a first crystallizer, crystallizing a first glyphosate product or source thereof from a first crystallizer charge solution comprising or derived from said product reaction solution, thereby producing a first slurry of glyphosate crystals in a first mother liquor;

in a second crystallizer, crystallizing a second glyphosate product or source thereof from a second crystallizer charge solution comprising or derived from said product reaction solution, thereby producing a second slurry of glyphosate crystals in a second mother liquor;

subjecting said first slurry to solid/liquid separation to separate a first solid glyphosate fraction;

subjecting said second slurry to solid/liquid separation to separate a second solid glyphosate fraction; and

recovering glyphosate values from a crystallization mother liquor fraction that also contains unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, the recovery of said values comprising selectively allocating unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid contained in said mother liquor to a glyphosate product comprising or derived from one of said solid fractions preferentially to a product comprising or derived from the other of said solid fractions.

286. A prcess as set forth in claim 285 comprising recycling a mother liquor fraction containing N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid to said second crystallizer in such proportion that the ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid to glyphosate in the charge solution to said second crystallizer is higher than the ratio of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid to glyphosate in the charge solution to said first crystallizer.

287. A process as set forth in claim 285 wherein said recycle mother liquor fraction comprises mother liquor from said second crystallizer.

288. A process as set forth in claim 287 wherein said recycle mother liquor further comprises mother liquor from said first crystallizer.

289. A process as set forth in any of claims 285 through 288 wherein a purge fraction containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid is removed from the process, said purge fraction being selected from the group consisting of the mother liquor from said first crystallizer or a fraction thereof, the mother liquor from the second crystallizer or a fraction thereof, or mixtures of said first and second crystallizer mother liquor or fractions thereof.

290. A process as set forth in any of claims 285 through 289 wherein mother liquor from said first crystallizer or a fraction thereof is recycled to said oxidation reactor.

291. A process as set forth in any of claims 285 through 290 wherein at least two-thirds of the mother liquor recycled to said second crystallizer is derived from said second crystallizer mother liquor and not more than one-third of said recycle mother liquor is derived from said first crystallizer mother liquor.

292. A process as set forth in claim 285 comprising combining said mother liquor fraction or a portion thereof with one of said solid products and a base in an aqueous medium to produce a glyphosate salt concentrate.

293. A process as set forth in any of claims 283 through 291 wherein the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said one product is at least 50%, or at least 75%, lower than the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said another product.

294. A process for the preparation of glyphosate according to any one of claims 241 through 293 or any combination thereof, further comprising:

measuring select process variables which affect the N-(methylphosphonic)iminodiacetic acid content of one or more glyphosate products as produced by the process;

controlling said select process variables via automated control loops to conform to set points respectively established in said control loops;

transmitting signals to said programmed controller conveying the values of said measurements and said set points;

computing adjustments to said set points in response to said signals in accordance with an algorithm inscribed in software with which said controller is programmed; and

transmitting signals from said programmed controller

to said control loops for adjustment of said set point to conform operation of said process to said algorithm.

295. A process for the preparation of an aqueous herbicidal concentrate composition comprising at least about 360 grams per liter (on an acid equivalent basis) of N-(phosphonomethyl)glycine predominantly in the form of a salt thereof, the process comprising:

hydrolyzing a dialkyl intermediate comprising dialkyl N-(phosphonomethyl)glycine, a carboxylate salt of dialkyl N-(phosphonomethyl)glycine or other ester intermediate produced by reaction of a dialkyl phosphite with N-methylolglycine, to yield a solution comprising glyphosate or an agronomically acceptable salt of glyphosate; and

recovering solid glyphosate acid or an aqueous concentrate comprising an agronomically acceptable salt of glyphosate in a concentration of at least about 360 grams per liter a.e.

296. A process as set forth in claim 295 wherein preparation of said dialkyl intermediate comprises reaction of glycine or a glycinate salt with a source of formaldehyde to yield N-methylolglycine and reaction of N-methylolglycine with said dialkylphosphite.

297. A process as set forth in claim 296 wherein the reaction of said source of formaldehyde and glycine or glycinate salt is carried out in the presence of an alkylamine.

298. A process as set forth in claim 297 wherein said alkylamine is selected from the group consisting of triethylamine and tributylamine.

299. A process as set forth in claim 298 wherein said dialkyl intermediate is hydrolyzed in the presence of a base.

300. A process as set forth in claim 299 wherein said base comprises KOH.

301. A process as set forth in any of claims 295 through 300 wherein glyphosate contained in said concentrate is predominantly in the form of a monoammonium, diammonium, isopropylamine, potassium, dipotassium, sodium, monoethanolamine, ethylamine, ethylenediamine, n-propylamine, hexamethylenediamine, or trimethylsulfonium salt of glyphosate, or a combination thereof.

302. A process as set forth in any of claims 295 through 301 wherein said alkylamine comprises tributylamine.

303. A process for the preparation of glyphosate comprising oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof, the process comprising:

contacting N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with an oxidizing agent in an aqueous reaction medium within an oxidation reaction zone in the presence of a catalyst for the oxidation, thereby effecting oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and producing a reaction solution comprising glyphosate or another intermediate which can be converted to glyphosate; and

further processing said reaction solution to produce a glyphosate product containing not more than about 600 ppm N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or salt thereof;

the oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in said aqueous reaction medium being continued until the

concentration of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in said reaction medium has been reduced to a terminal concentration such that said further processing yields a not greater than about 600 ppm, basis glyphosate.

304. A process as set forth in claim 303 wherein reaction is continued until the terminal N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said reaction is not greater than the sum of: (i) about 60 ppm, basis glyphosate or said other intermediate; and (ii) an increment, if any, corresponding to recycle of unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid from said further processing to said oxidation reaction zone.

305. A process as set forth in claim 303 or 304 comprising:

introducing an oxidizing agent into an aqueous reaction medium containing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in the presence of a catalyst for the oxidation; and

continuing to introduce said oxidizing agent into said medium until the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the reaction medium has been reduced to said terminal concentration.

306. A process as set forth in claim 303 or 305 further comprising monitoring the conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic.

307. A campaign for the manufacture of glyphosate comprising operation of the process of any of claims 303 through 306 over a period of time necessary to produce at least 1500 metric tons of glyphosate.

308. A method of supplying a glyphosate product for applications in which it is desirable to maintain the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the product at consistently less than about 0.06 wt.% on a glyphosate basis, the method comprising:

producing glyphosate in a manufacturing facility, the production of glyphosate in such facility comprising catalytic oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid in an aqueous medium in the presence of a catalyst for the oxidation;

during designated operations within said facility, conducting the process under conditions effective to consistently produce a glyphosate product having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 0.06 wt.%, basis glyphosate; and

segregating the glyphosate produced during said designated operations from other glyphosate product produced during other operations wherein said other glyphosate product has an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content greater than about 0.06 wt.%, basis glyphosate.

309. A process as set forth in claim 308 comprising:

catalytically oxidizing N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid to produce a reaction solution comprising glyphosate or another intermediate which can be converted to glyphosate;

conducting the catalytic oxidation during said designated operations under conditions effective to reduce the residual N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of the aqueous reaction medium to a target N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content in said product reaction solution; and

further processing the product reaction solution to produce a glyphosate product having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content not greater than about 0.06 wt.%, basis glyphosate;

said target N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said product reaction solution being not greater than the sum of: (i) about 60 ppm, basis glyphosate or said other intermediate; and (ii) an increment, if any, corresponding to any recycle of unreacted N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid from said further processing of said product reaction solution.

310. A method as set forth in claim 308 or 309 wherein said designated operations comprises a campaign during which all glyphosate produced is produced under conditions effective to reduce the N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of said glyphosate product to less than about 0.06 wt.%, glyphosate basis.

311. A method as set forth in any of claims 308 through 310 wherein a quantity of at least 1500 metric tons glyphosate having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 0.06 wt.% is produced and segregated during said designated operations.

312. A method as set forth in any of claims 310 or 311 wherein said manufacturing facility comprises a plurality of reactors for the conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic to glyphosate, said method comprising dedicating one or more of said plurality of reactors for a select period of time to operation under conditions effective to produce a product reaction solution having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content not greater than about 250 ppm by weight, basis glyphosate or

said other intermediate for glyphosate.

313. A method as set forth in claim 312 wherein said facility comprises a plurality of batch reactors, at least one of which is dedicated to producing a product reaction solution containing not greater than about 60 ppm by weight N-(phosphonomethyl)-iminodiacetic acid, basis glyphosate or said other intermediate.

314. A method as set forth in any of claims 308 through 313 wherein said facility comprises at least one continuous finishing reactor wherein a product reaction mixture having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content of less than about 250 ppm by weight on a glyphosate basis is produced; the process further comprising operating at least one such finishing reactor under conditions effective to produce a product reaction mixture containing less than about 250 ppm by weight N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, basis glyphosate or said other intermediate, over a select period of time.

315. A method as set forth in claim 314 wherein said at least one finishing reactor is dedicated to operation under said conditions during a campaign that is conducted for a period of time necessary to produce a select amount of glyphosate product having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 0.06 wt.%.

316. A method as set forth in claim 315 wherein said manufacturing facility comprises a plurality of continuous reaction trains, each comprising a plurality of continuous stirred tank reactors in series, at least one of said plurality of continuous reaction trains being dedicated

during said campaign to operation under conditions necessary to produce a select amount of recovered glyphosate product having an N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid content less than about 0.06 wt.%.

317. A method as set forth in any of claims 308 through 316 comprising catalytic oxidation of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid to glyphosate.

318. A method as set forth in any of claims 308 through 316 comprising conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid to N-(phosphonomethyl)iminodiacetic N-oxide by reaction with a peroxide compound in the presence of a metal catalyst.

319. A method as set forth in claim 318 comprising conversion of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid N-oxide to glyphosate in the presence of a metal ion catalyst.

320. A method for screening a herbicidal glyphosate formulation for use in foliar application to a crop of transgenic glyphosate-tolerant plants subject to leaf necrosis caused by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof present in herbicidal glyphosate formulations, the method comprising:

(a) growing a plant of said crop until a predetermined developmental age or for a predetermined interval of time;

(b) applying the herbicidal glyphosate formulation comprising N-(phosphonomethyl)glycine or a salt thereof to the plant;

(c) maintaining the treated plant for a predetermined interval of time under predetermined temperature and humidity conditions selected to illicit a leaf necrosis

injury response in the plant caused by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof present in the herbicidal glyphosate formulation; and

(d) determining extent of leaf necrosis injury to the plant.

321. The method of claim 320 further comprising correlating the extent of said leaf necrosis injury to the amount of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid or a salt thereof in the tested herbicidal glyphosate formulation.

322. The method of claim 320 or 321 wherein in step (c) the treated plant is maintained in a growth chamber for at least about two days at a maximum temperature of not more than about 27°C for about 14 continuous hours per day and at a lower temperature for the remainder of the day.

323. The method of any one of claims 320 through 322 wherein after step (a) and before step (b) the plant is maintained in a growth chamber for at least about two days at a maximum temperature of not more than about 27°C for about 14 continuous hours per day and at a lower temperature for the remainder of the day.

324. The method of claims 322 or 323 wherein the lower temperature is about 15°C.

325. The method of any one of claims 322 through 324 wherein the plant is maintained at a relative humidity of about 60% for said 14 hour period and a relative humidity of about 80% for said remainder of the day.

326. The method of any one of claims 320 through 325 wherein the plant is a transgenic glyphosate-tolerant cotton plant.

327. The method of claim 326 wherein the genome of the transgenic glyphosate-tolerant cotton plant comprises one or more DNA molecules selected from the group consisting of SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, and SEQ ID NO:4; or

the genome of the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants in a DNA amplification method produces an amplicon comprising SEQ ID NO:1 or SEQ ID NO:2; or

the transgenic glyphosate-tolerant cotton plants comprise a glyphosate tolerant trait that is genetically linked to a complement of a marker polynucleic acid, and the marker polynucleic acid molecule is homologous or complementary to a DNA molecule selected from the group consisting of SEQ ID NO:1 and SEQ ID NO:2.

328. The method of claim 327 wherein the transgenic glyphosate-tolerant cotton plant is grown from seed of cotton event designated MON 88913 and having representative seed deposited with American Type Culture Collection (ATCC) with Accession No. PTA-4854 or glyphosate-tolerant progeny thereof.

329. The method of claim 326 wherein the transgenic glyphosate-tolerant cotton plant is grown from seed of cotton event designated 1445 or glyphosate-tolerant progeny thereof.

FIG. 1

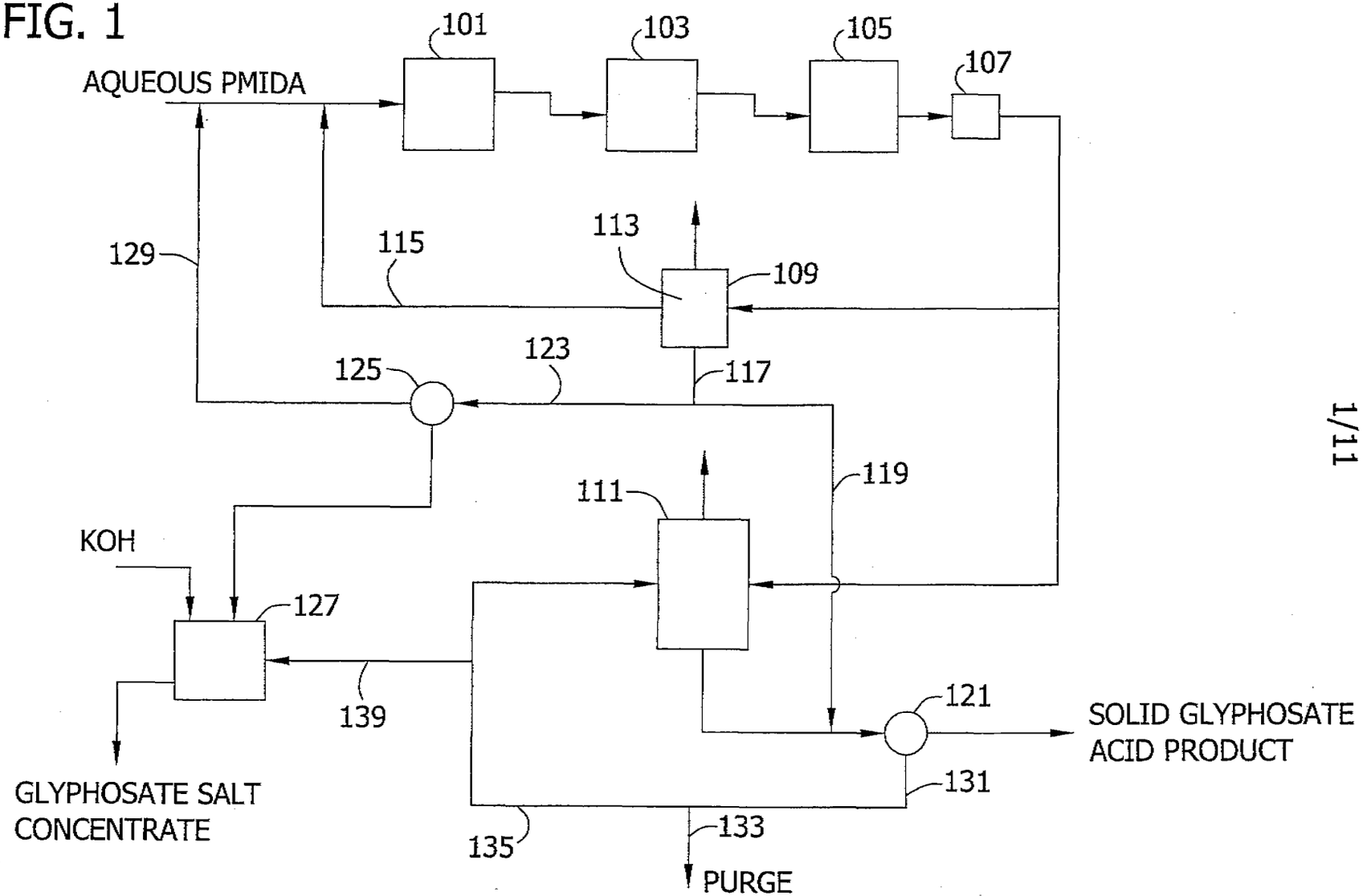
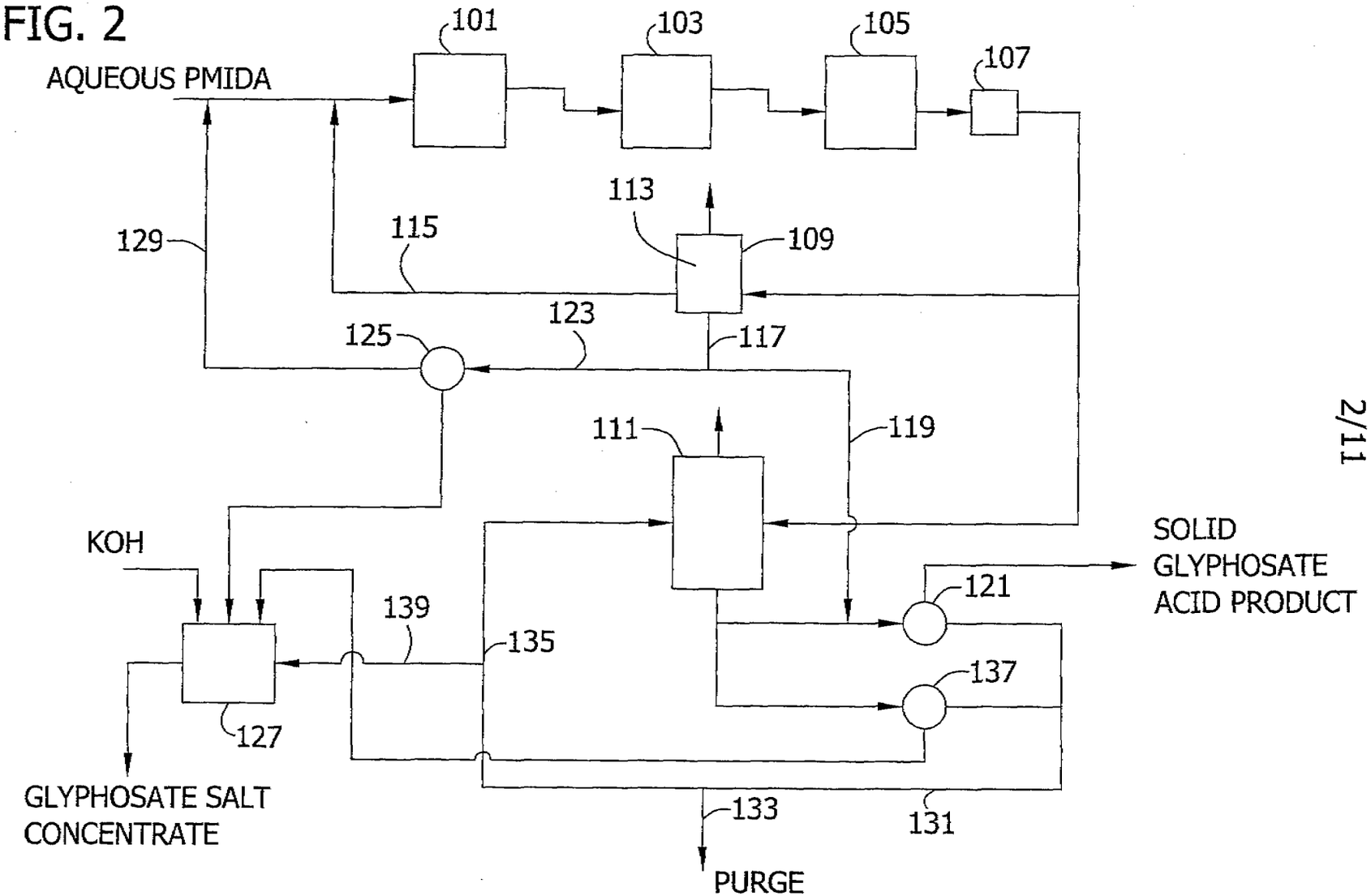

AQUEOUS PMIDA
101
103
105
107
129
115
113
109
123
125
117
119
111
KOH
127
139
121
SOLID GLYPHOSATE ACID PRODUCT
131
GLYPHOSATE SALT CONCENTRATE
135
133
PURGE

FIG. 2


AQUEOUS PMIDA
101
103
105
107
113
109
115
129
123
125
117
119
111
KOH
SOLID
GLYPHOSATE
ACID PRODUCT
121
139
135
137
127
GLYPHOSATE SALT
CONCENTRATE
133
131
PURGE

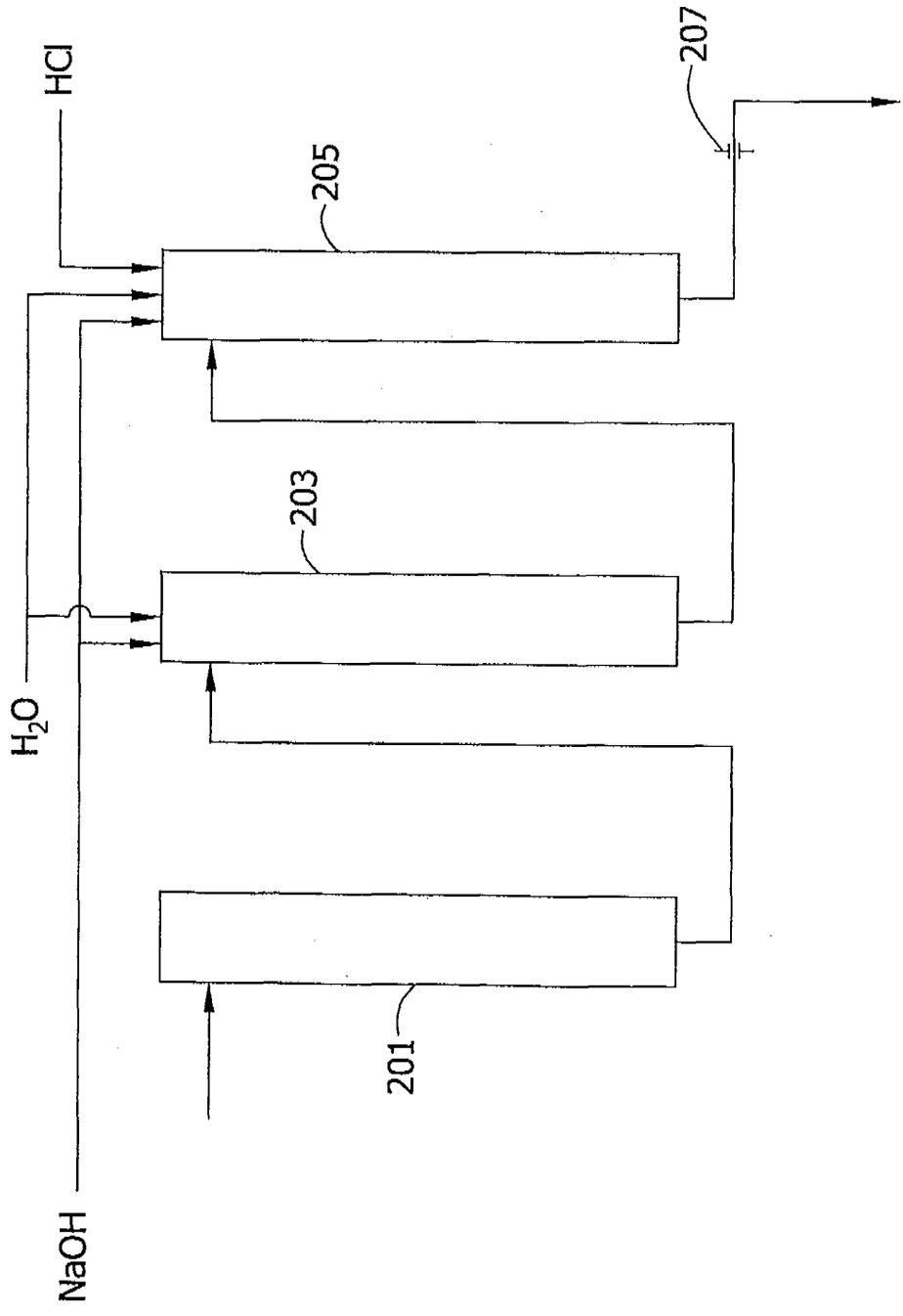


FIG. 3

FIG. 4

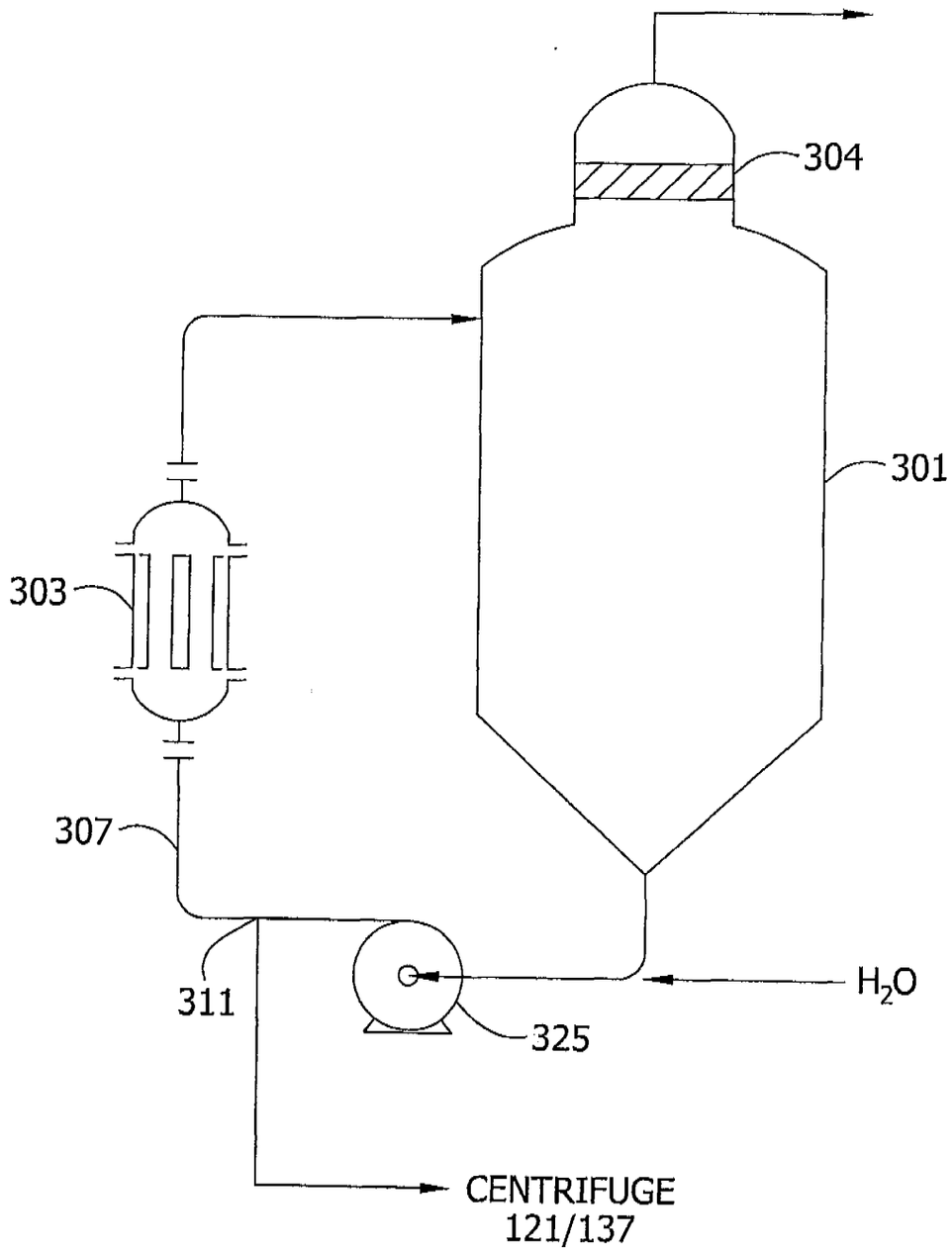


FIG. 5

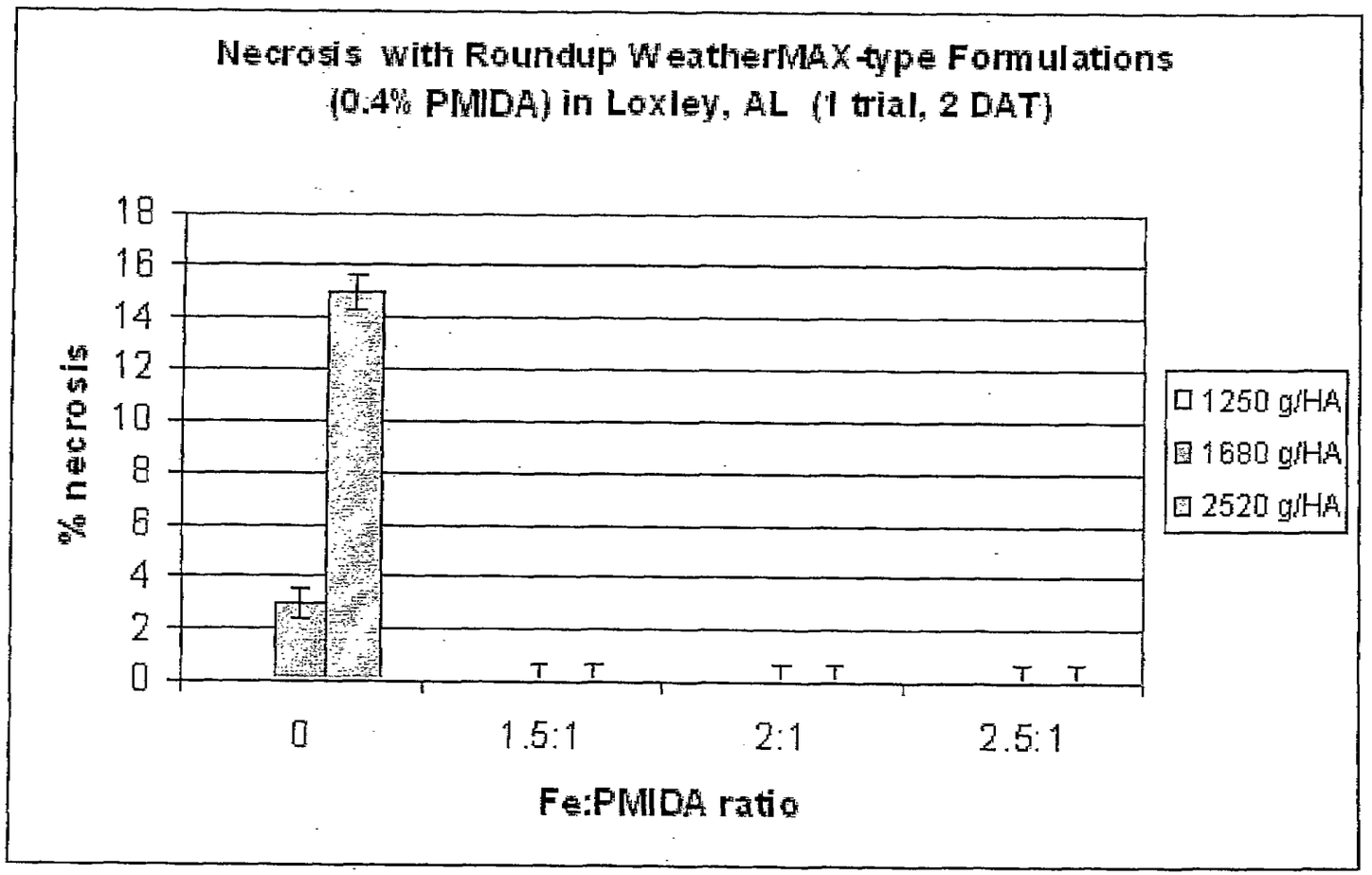

Necrosis with Roundup WeatherMAX-type Formulations
(0.4% PMIDA) in Loxley, AL (1 trial, 2 DAT)
% necrosis
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
1.5:1
2:1
2.5:1
Fe:PMIDA ratio
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 6

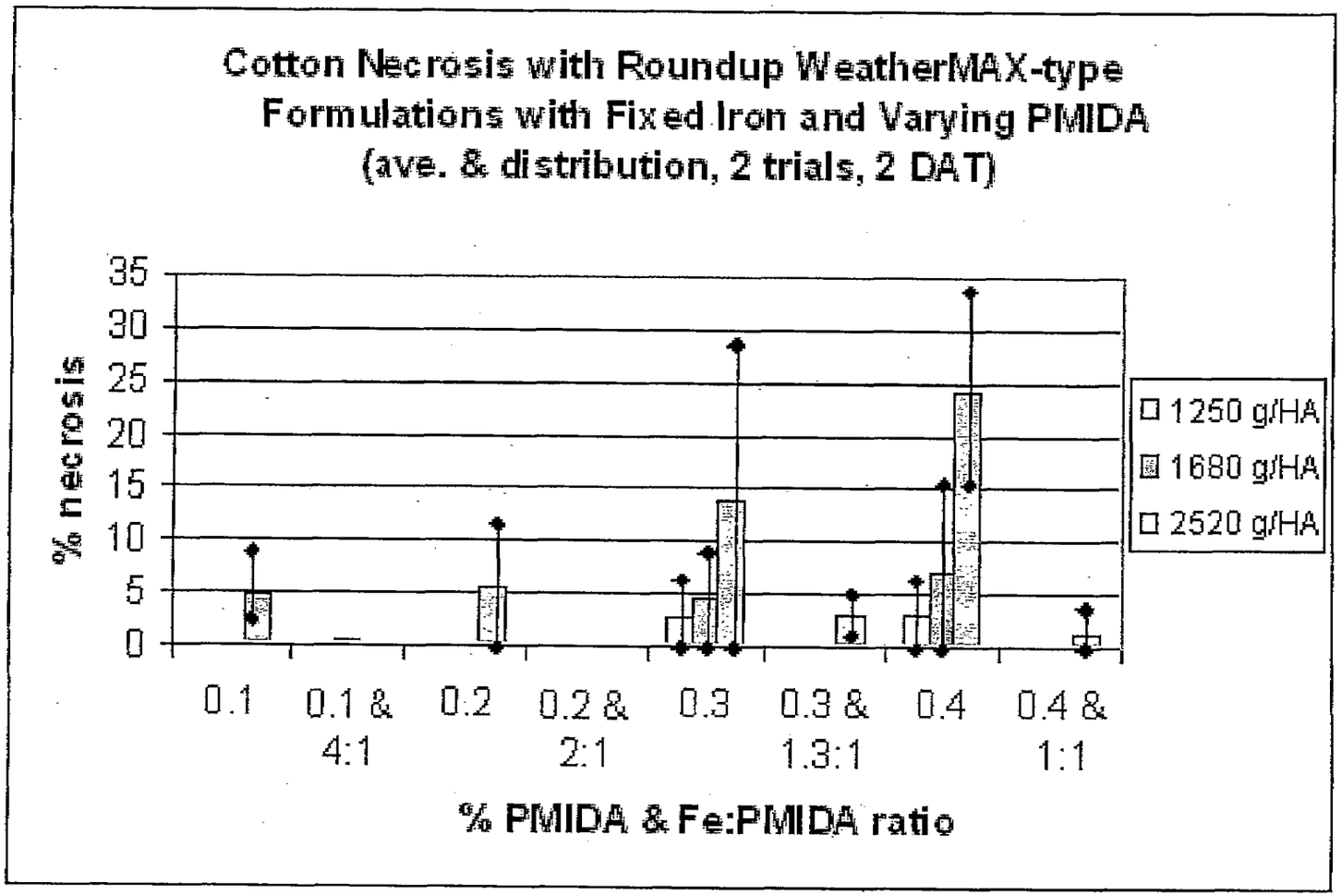

Cotton Necrosis with Roundup WeatherMAX-type Formulations with Fixed Iron and Varying PMIDA (ave. & distribution, 2 trials, 2 DAT)
% necrosis
35
30
25
20
15
10
5
0
0.1
0.1 & 4:1
0.2
0.2 & 2:1
0.3
0.3 & 1.3:1
0.4
0.4 & 1:1
% PMIDA & Fe:PMIDA ratio
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 7

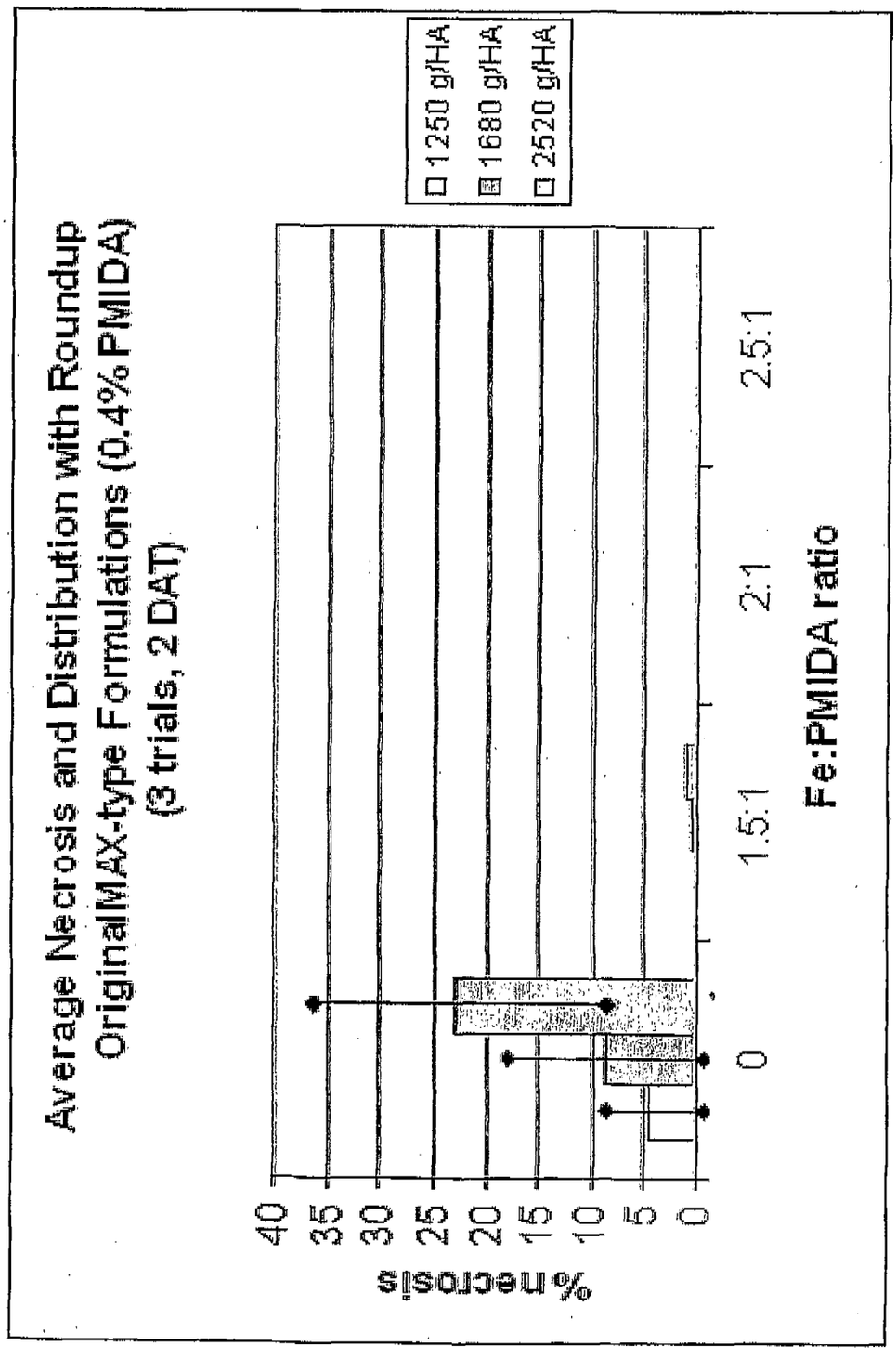

Average Necrosis and Distribution with Roundup
OriginalMAX-type Formulations (0.4% PMIDA)
(3 trials, 2 DAT)
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA
% necrosis
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
1.5:1
2:1
2.5:1
Fe:PMIDA ratio

FIG. 8

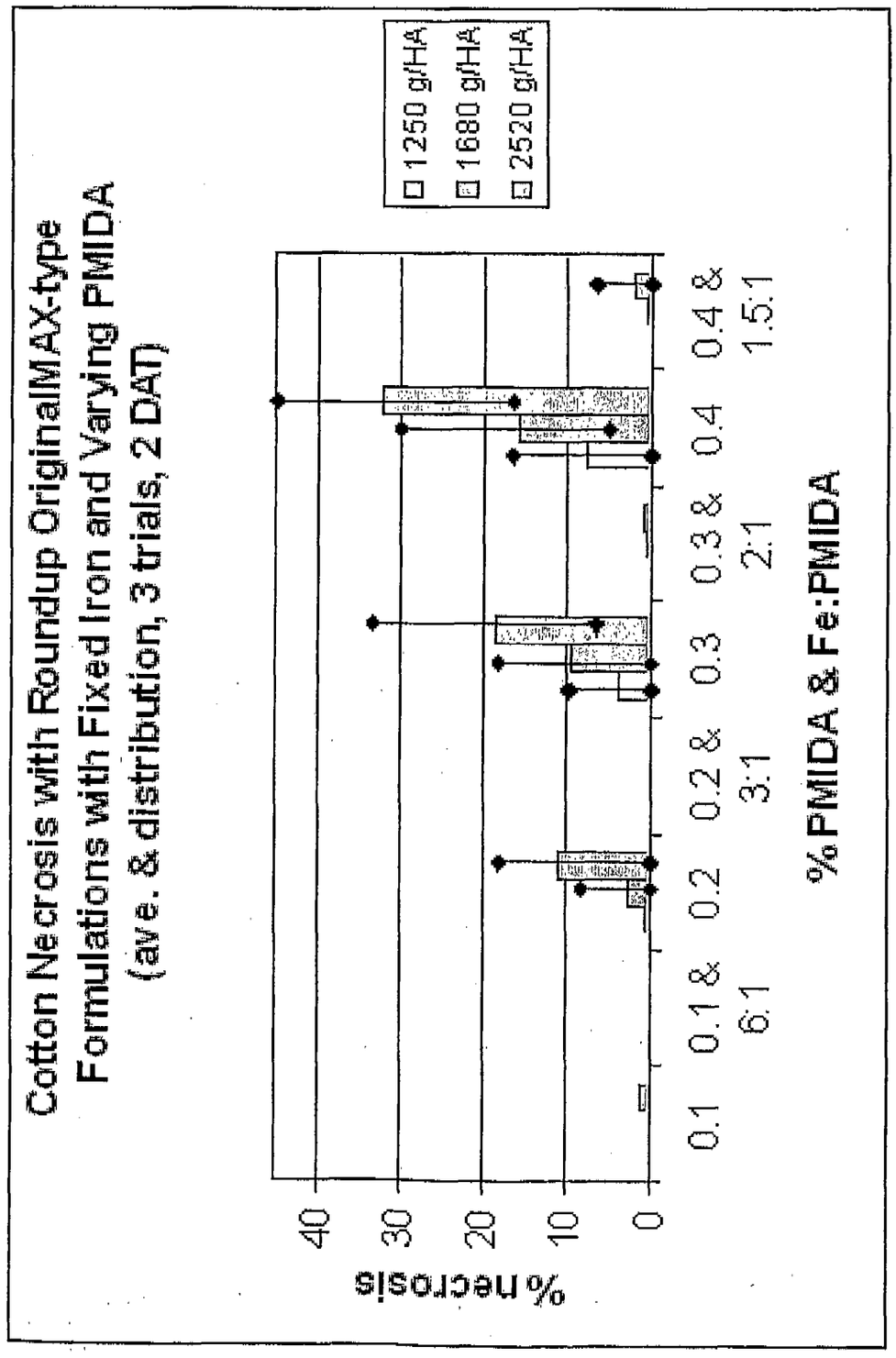
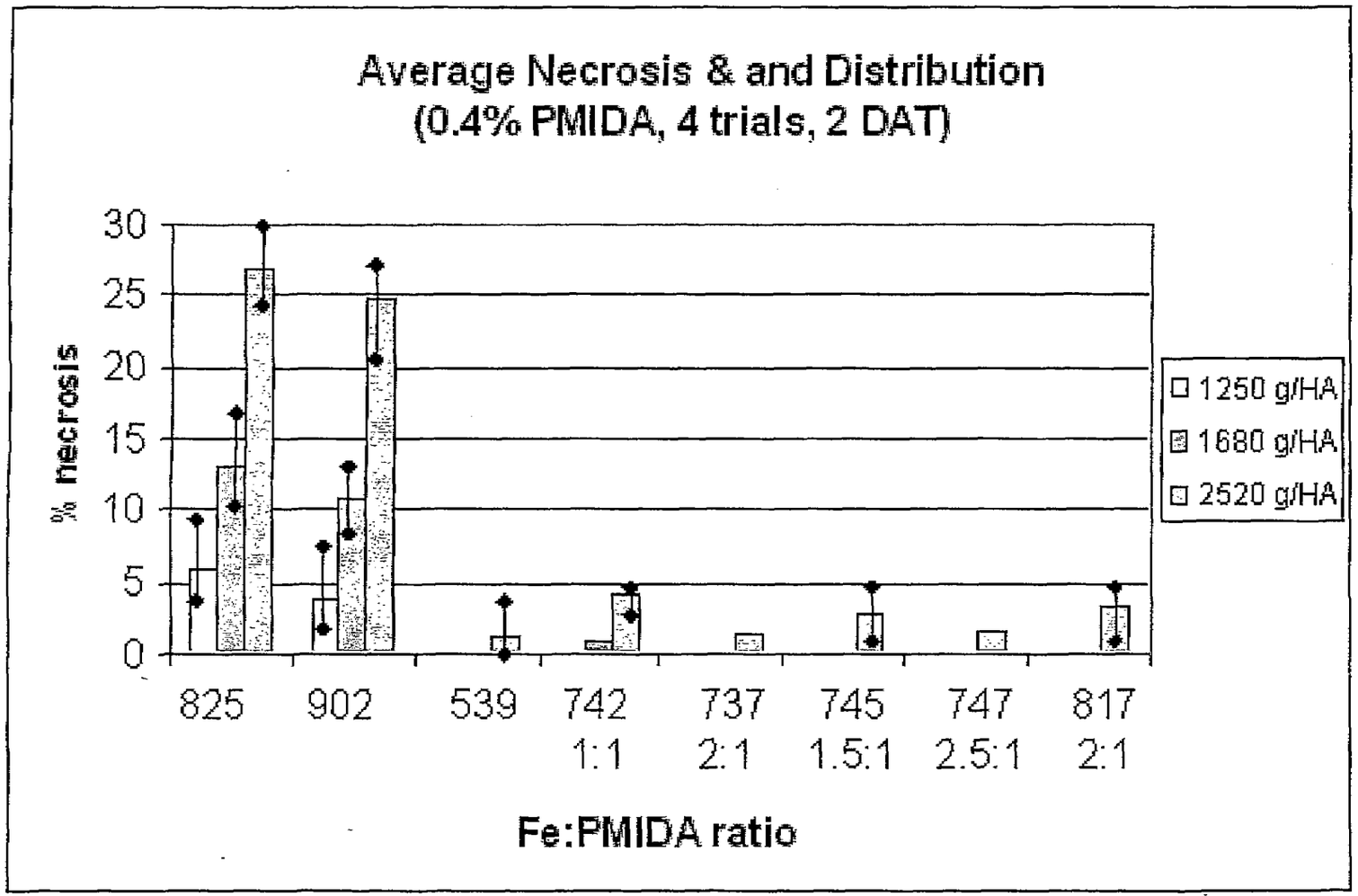

Cotton Necrosis with Roundup OriginalMAX-type
Formulations with Fixed Iron and Varying PMIDA
(ave. & distribution, 3 trials, 2 DAT)
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA
% necrosis
0
10
20
30
40
0.1
0.1 & 0.2
0.2
0.2 & 0.3
0.3
0.3 & 0.4
0.4
0.4 & 1.5:1
6:1
3:1
2:1
% PMIDA & Fe:PMIDA

FIG. 9


Average Necrosis & and Distribution
(0.4% PMIDA, 4 trials, 2 DAT)
% necrosis
30
25
20
15
10
5
0
825
902
539
742
1:1
737
2:1
745
1.5:1
747
2.5:1
817
2:1
Fe:PMIDA ratio
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

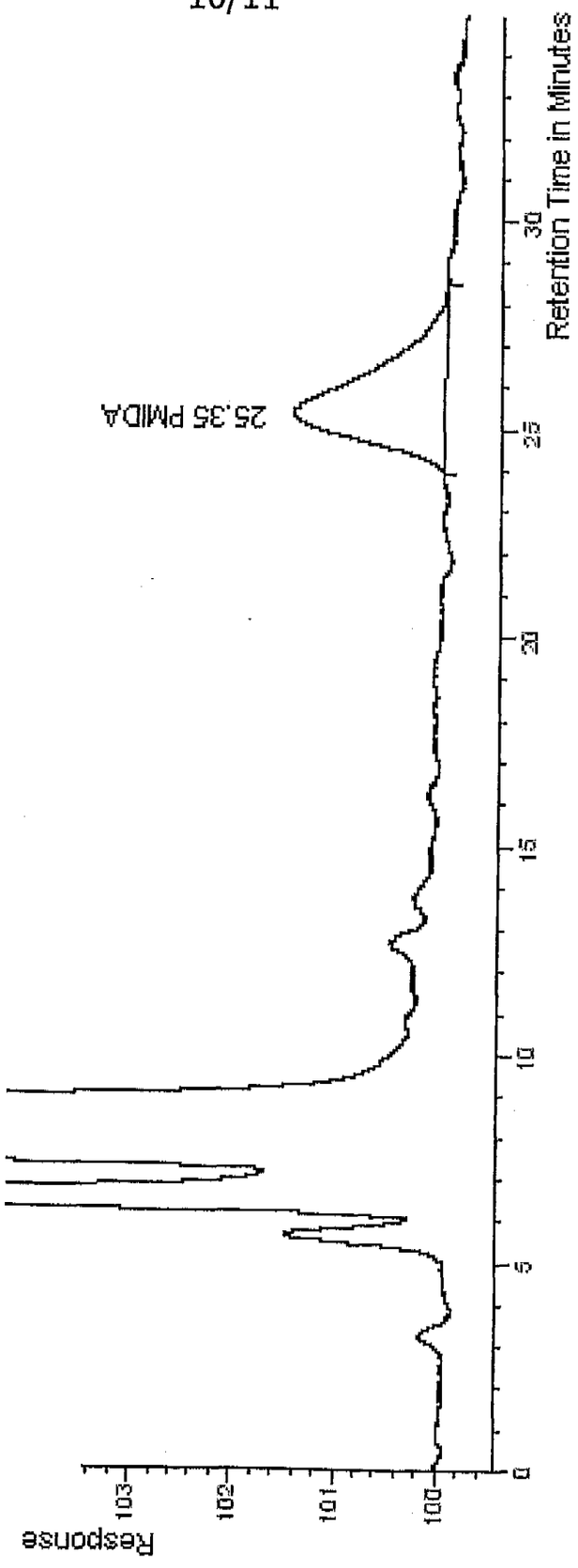

25.35 PMIDA
Response
100
101
102
103
0
5
10
15
20
25
30
Retention Time in Minutes

FIG. 10

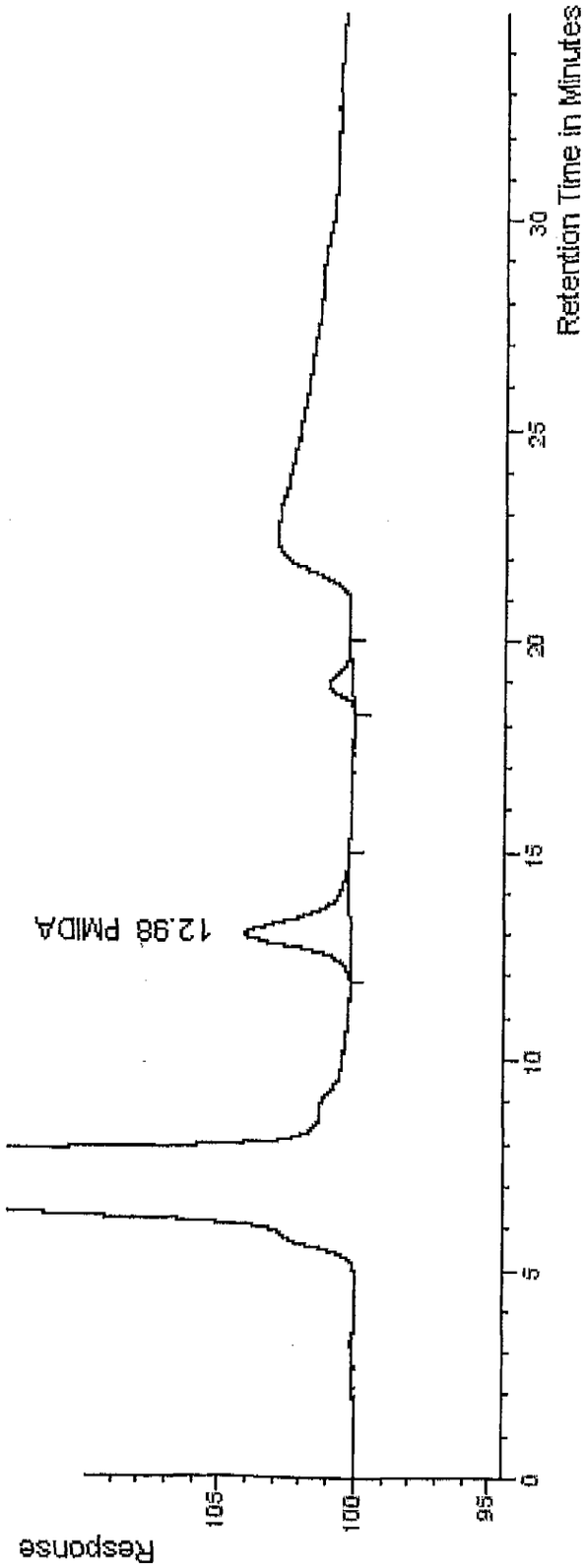

12.98 PMIDA
Response
105
100
95
0
5
10
15
20
25
30
Retention Time in Minutes

FIG. 11

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

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional
14 de Septiembre de 2006 (14.09.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/096617 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
No clasificado

(21) Numero de Solicitud Internacional:
PCT/US2006/007871

(22) Fecha de Presentación Internacional:
3 de Marzo de 2006 (03.03.2006)

(25) Lenguaje de entrega: Inglés

(26) Lenguaje de Publicación: Inglés

(30) Datos de la Prioridad:
60/659,001 4 de Marzo de 2005 (04.03.2005) EU
60/713,948 1 de Septiembre de 2005 (01.09.2005) EU

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados menos los Estados Unidos)*: **MONSANTO TECHNOLOGY LLC** [EU/EU]; 800 North Lindbergh Boulevard, San Luís, MO 63167 EU.

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(solo para los Estados Unidos)*: **PROSCH, Steven, D.** [EU/EU]; 1717 Carman Valley Drive, Ballwin, MO 63021 (EU). **SEITZ, Michael, E.** [EU/EU]; 3275 Dublin Boulevard, Dublin, CA 94555 (EU). **HAUPFEAR, Eric, A.** [EU/EU]; 5452 Legend Court, St. Charles, MO 63304 (EU). **CASANOVA, Eduardo** [EU/EU]; 15680 Coventry Farm Drive, Chesterfield, MO 63131 (EU). **EATON, David, R.** [EU/EU]; 421 Central Place, San Luís, MO 63122 (EU). **BECHER, David, Z.** [EU/EU]; 12829 Mariners Point Court, San Luis, MO 63141 (EU).

(74) Agente: **KEIL, Vincent, M.**; Senniger Powers, 1 Metropolitan Square, 16th Floor, San Luis, MO 63141 (EU).

(81) Estados Designados (*a menos que se indique lo contrario, para todo tipo de protección nacional disponible*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN ,IS, JP, KE, KG, KM, KM, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

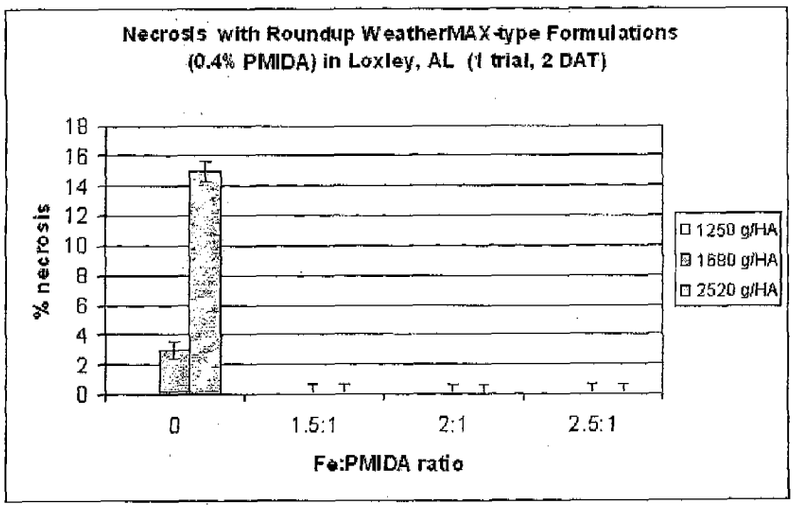
(84) Estados Designados (*a menos que se indique lo contrario, para todo tipo de protección regional disponible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— *Sin el Informe de búsqueda internacional y a ser publicado nuevamente al recibir dicho informe.*

Para códigos de dos letras y otras abreviaciones, referirse a las "Notas de guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada edición de la Gaceta del PCT.

(54) Título: MITIGACIÓN DE LA NECROSIS EN PLANTAS DE ALGODÓN TRANSGÉNICAS TOLERANTES AL GLIFOSATO CON FORMULACIONES HERBICIDAS DE GLIFOSATO.



(57) Resumen: La invención está relacionada en general con métodos mejorados y composiciones de glifosato herbicida para ser utilizadas en el control del crecimiento de hierbas y vegetación no deseada, y particularmente para uso en el control de hierbas en un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato a través de la aplicación foliar, por encima, de una formulación de glifosato herbicida.

MITIGACIÓN DE LA NECROSIS EN PLANTAS DE ALGODÓN TRANSGÉNICAS TOLERANTES AL GLIFOSATO TRATADAS CON FORMULACIONES HERBICIDAS DE GLIFOSATO

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

[0001] Esta invención se relaciona en general con métodos mejorados para el control de malezas en un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato mediante la aplicación foliar, superficial, de una formulación herbicida de glifosato. La presente invención está dirigida además a composiciones herbicidas de glifosato de utilidad en la práctica de los métodos de control de malezas descritas en la presente.

[0002] El algodón (es decir, *Gossypium hirsutum*) provee una fibra ideal para la fabricación de textiles así como aceite para consumo humano, alimento para ganado y sustancias químicas básicas para diversos productos industriales. La producción de algodón está bien establecida en los EE.UU. y muchas otras áreas del mundo. Al igual que en otros cultivos, las malezas pueden causar pérdidas significativas en el rendimiento y requieren de un cuidadoso manejo por parte del criador dado que interfieren a través de la competencia por los recursos disponibles, incluyendo agua, nutrientes y luz. En el caso del algodón, las malezas también pueden afectar la cosecha y tener un impacto económico negativo para el criador no sólo porque reduce el rendimiento de hilachas de algodón, sino porque también afecta la calidad de las hilachas. Las prácticas de control de malezas en el algodón han incluido métodos culturales, mecánicos, biológicos y químicos. Entre los mismos, el control químico de las malezas ha sido ampliamente adoptado junto con el uso de métodos de labranza (por ejemplo, preparación del lecho de semillas,

labranza) y culturales (por ejemplo, rotación de cultivos, selección a campo).

[0003] La N-(fosfonometil)glicina, conocida en el arte de la química agronómica como glifosato, es un fitotóxico de amplio espectro muy eficaz y de gran importancia comercial de utilidad en el control del crecimiento de semillas en germinación, plántulas emergentes, vegetación herbácea y leñosa en maduración y ya establecida, y de plantas acuáticas. El glifosato se usa como un herbicida de post-emergencia para controlar el crecimiento de una amplia variedad de especies de malezas de hojas anchas y de pastos anuales y perennes en campos de cultivo, incluyendo la producción de algodón, y es el ingrediente activo de la familia de herbicidas ROUNDUP disponibles de Monsanto Company (Saint Louis, MO).

[0004] El glifosato y las sales del mismo se aplican convenientemente en formulaciones herbicidas acuosas, que habitualmente contienen uno o más agentes tensioactivos, a los tejidos foliares (es decir, las hojas u otros órganos fotosintetizadores) de la planta de interés. Después de la aplicación, el glifosato es absorbido por los tejidos foliares y traslocado por toda la planta. El glifosato bloquea de manera no competitiva una importante vía bioquímica que es común a prácticamente todas las plantas. Más específicamente, el glifosato inhibe la vía del ácido shiquímico que conduce a la biosíntesis de aminoácidos aromáticos. El glifosato inhibe la conversión de ácido fosfoenolpirúvico y ácido 3-fosfoshiquímico en ácido 5-enolpiruvil-3-fosfoshiquímico por inhibición de la enzima ácido 5-enolpiruvil-3-fosfoshiquímico sintetasa (EPSP sintetasa o EPSPS) presente en plantas.

[0005] Los avances en la ingeniería genética han provisto las herramientas necesarias para transformar el algodón y otras plantas de cultivo

para que contengan genes extraños que permiten mejorar determinadas características agronómicas y la calidad del producto. Una de dichas características que es de particular importancia agronómica y ambiental es la tolerancia a herbicidas, en particular, la tolerancia al herbicida glifosato. Las plantas de cultivo que son resistentes o tolerantes al glifosato pueden reducir la necesidad de laboreo para controlar las malezas, reduciendo así eficazmente la erosión del suelo. Además, las plantas de cultivo tolerantes a glifosato proveen una mayor simplicidad y flexibilidad para adquirir un control de malezas apropiado.

[0006] El algodón tolerante a glifosato se puede producir, por ejemplo, introduciendo en el genoma de la planta, la capacidad para expresar diversas enzimas EPSPS nativas y variantes de plantas o bacterias que presentan una menor afinidad por el glifosato y que por ello retienen su actividad catalítica en presencia de glifosato (Véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. Nº: 5.633.435, 5.094.945, 4.535.060, 6.040.497 y 6.740.488). Se ha introducido tolerancia a glifosato en plantas de algodón y actualmente es un producto exitoso de uso generalizado en la producción de algodón. El evento de algodón comercial usado actualmente ROUNDUP READY denominado 1445 disponible de Monsanto Company provee una excelente resistencia al glifosato. El glifosato es aplicado típicamente de forma superficial (OTT) al algodón ROUNDUP READY desde la emergencia hasta la etapa del desarrollo de cuatro nudos foliares (por ejemplo, a dosis de hasta aproximadamente 0,75 libras de equivalente ácido de glifosato por acre (lb de e.a./A o aproximadamente 0,84 kg e.a./ha). Las variedades de algodón ROUNDUP READY, usadas en combinación con las formulaciones herbicidas de glifosato

ROUNDUP, constituyen el programa estándar para el manejo de malezas en la producción de algodón en los EE.UU.. La ventaja primaria para los agricultores con el uso del sistema de algodón ROUNDUP READY es que permite con una aplicación simple y conveniente de glifosato, un herbicida de amplio espectro, de post-emergencia, el control eficaz de malezas y pastos con una excelente seguridad para el cultivo y menos dependencia de aplicaciones de herbicida pre-planta. Otros beneficios incluyen un mejor ajuste a los sistemas de labranza cero y labranza reducida. El algodón ROUNDUP READY ha ampliado las opciones para el manejo de malezas y ha permitido que el control de malezas sea mucho más sencillo, menos costoso y más flexible. Los agricultores han informado que realizan menos recorridos en los campos para aplicar herbicidas, así como menos recorridos de cultivo, lo cual permite ahorrar combustible y reducir la erosión del suelo. Por ello, el algodón tolerante a glifosato disminuye los riesgos ambientales que presentan los herbicidas al mismo tiempo que incrementa la eficacia de un control de malezas químico por lo demás necesario.

[0007] Sin embargo, aunque son aceptadas ampliamente como estándar en la producción de algodón, las variedades de algodón ROUNDUP READY impone algunas limitaciones para el agricultor. Las variedades de algodón ROUNDUP READY poseen cuerpos reproductores que son susceptibles a lesiones mediadas por glifosato que, el algunos casos, pueden dar como resultado en un retardo de la madurez o lesiones reproductivas medidos por el desprendimiento de polen de las flores, la caída de flores, la caída de capullos y/o la pérdida de rendimiento de hilachas. Por lo tanto, con el fin de evitar o minimizar dichas lesiones reproductivas, las aplicaciones superficiales de

herbicidas a las plantas de algodón cultivadas a partir de semillas del evento de algodón ROUNDUP READY 1445, y la progenie del mismo, generalmente se discontinúa hacia la etapa del quinto nudo foliar y etapas posteriores (por ejemplo, hasta la etapa de latencia [*layby*]) y en su lugar el glifosato se aplica habitualmente como un aerosol post-dirigido entre las filas del cultivo durante este período de crecimiento con el fin de minimizar el contacto con las plantas de algodón. La aplicación dirigida del herbicida requiere de un equipo especial que a menudo es susceptible a un mal uso, debe ser operada a velocidades menores y requiere de un mayor número de recorridos por acre en comparación con los aplicadores generales.

[0008] Se cree que la falta de tolerancia reproductiva al glifosato, que limita la aplicación foliar de glifosato a plantas de algodón correspondientes al evento de algodón ROUNDUP READY denominado 1445 a etapas posteriores, es el resultado de una expresión insuficiente de CP4 EPSPS en tejidos críticos, de una mayor sensibilidad de estos tejidos al glifosato y de la acumulación de grandes cantidades de glifosato en los tejidos de gran reserva. Recientemente, como se describe en la publicación de Patente Internacional Nº: WO 2004/072235, Monsanto Company, se ha desarrollado un nuevo evento de algodón tolerante al glifosato (denominado MON 88913, que recibirá el nombre comercial de algodón ROUNDUP READY FLEX y cuyas semillas fueron depositadas en *American Type Culture Collection* con el Nº Acceso PTA-4854) para suministrarles a los agricultores de algodón un producto mejorado para el manejo de malezas económicamente dañinas. El algodón ROUNDUP READY FLEX provee un mayor margen de retención de frutos y seguridad de cultivo, debido a una mayor tolerancia al glifosato en los tejidos reproductores. Esto

permite una ventana más amplia para la aplicación superficial al suelo de herbicidas agronómicos a base de glifosato (por ejemplo, a dosis de hasta aproximadamente 1,125 libras de equivalente ácido de glifosato por acre (lb de e.a./A o aproximadamente 1,26 kg e.a./ha) desde la emergencia del algodón hasta la etapa de latencia, que es el momento crítico para el control de malezas en el algodón. Con estas mayores oportunidades de tratamiento, el agricultor puede manejar más eficazmente el control de malezas en algodón usando aplicaciones superficiales del herbicida en comparación con las aplicaciones post-dirigidas o con un pulverizador encapuchado.

[0009] A pesar de las ventajas ampliamente reconocidas del control de malezas provistas por el algodón ROUNDUP READY y ROUNDUP READY FLEX, se ha observado que estas variedades transgénicas de algodón, bajo determinadas condiciones ambientales, exhiben susceptibilidad a una necrosis del tejido foliar después de la aplicación superficial de herbicidas de glifosato. En el caso de una aplicación superficial de herbicidas de glifosato al algodón ROUNDUP READY FLEX en etapas posteriores del desarrollo, el aspecto de las lesiones necróticas en las plantas de algodón tratadas pueden parecer más pronunciado debido al mayor desarrollo del follaje y mayor área foliar disponible. Este fenómeno es raro y dichas lesiones foliares, si aparecen, en general son limitadas con poca o ninguna expresión adicional de lesiones y las plantas de algodón se recuperan esencialmente sin pérdida para el rendimiento o efectos nocivos sobre la fertilidad bajo los protocolos de tratamiento con ROUNDUP estándar o recomendados. En particular, el punto de crecimiento apical y las hojas subsiguientes del algodón no están afectados.

[0010] Por lo tanto, persiste la necesidad de métodos y formulaciones

herbicidas de glifosato de utilidad para una aplicación foliar, superficial, a plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, que sean eficaces para el control de las malezas y que permitan evitar de manera consistente la inducción de una necrosis foliar significativa en las plantas tratadas bajo las condiciones ambientales variables que existen durante la estación de crecimiento.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

[0011] Como se describirá con mayor detalle más adelante, de acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que el fenómeno de necrosis foliar que a veces se observa en las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato después de una aplicación superficial de herbicidas de glifosato y bajo determinadas condiciones de crecimiento es inducido, al menos en parte, por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético (PMIDA) y/o sales del mismo que a menudo están presentes a concentraciones relativamente bajas en las formulaciones herbicidas de glifosato. La presente invención abarca diversos aspectos y realizaciones dirigidos a estrategias para mitigar la necrosis inducida por PMIDA en plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato tratadas con formulaciones herbicidas de glifosato, incluyendo métodos de control de malezas, composiciones y formulaciones herbicidas de glifosato para usar en la práctica de dichos métodos de control de malezas, así como métodos de elaboración de un producto de glifosato de grado técnico para su uso en la preparación de dichas composiciones y formulaciones herbicidas de glifosato. Aunque la presente invención tiene una aplicación específica para mitigar la necrosis inducida por PMIDA en plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, muchos aspectos y realizaciones de la invención descrita en la

presente tienen una aplicación más amplia.

[0012] Por lo tanto, en numerosas realizaciones, se proveen métodos para controlar selectivamente las malezas en un campo de un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato. Los métodos comprenden aplicar una cantidad suficiente de una formulación herbicida de glifosato que comprende N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, al follaje y las malezas del cultivo para controlar el crecimiento de dichas malezas. En algunas realizaciones, el cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato presentan una mayor tolerancia al glifosato en los tejidos vegetativos y reproductores de modo tal que la aplicación de dicha formulación herbicida de glifosato, cuando ya hay al menos cinco nudos foliares en la planta de algodón del cultivo, no produce lesiones reproductivas mediadas por glifosato significativas en dicha planta. En una realización, la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, y sales del mismo, presente en la formulación de glifosato y la dosis de aplicación de la formulación herbicida de glifosato son controladas de modo tal que no inducen una necrosis foliar significativa en las plantas de algodón.

[0013] En otra realización, la formulación de glifosato comprende ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un agente protector a una concentración suficiente como para inhibir una necrosis foliar significativa en el cultivo inducida por ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación de glifosato.

[0014] En otra realización, la formulación herbicida de glifosato aplicada al cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprende ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un adyuvante

distinto de una alquilamina alcoxilada. El adyuvante está presente en una cantidad eficaz para disminuir la permeabilidad de la membrana celular en el cultivo para así disminuir la captación celular de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o de una sal del mismo en el cultivo tratado con la formulación en comparación con cultivos tratados con una mezcla de aplicación que tiene la misma composición que la formulación excepto que el adyuvante está sustituido por una alquilamina alcoxilada.

[0015] Como alternativa, la formulación herbicida de glifosato comprende N-(fosfonometil)glicina, predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sales de alquilamina y sales de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina, ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un agente protector que comprende un adyuvante. La concentración del adyuvante en la formulación herbicida de glifosato se selecciona de modo tal que la dosis de transferencia de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, hacia los tejidos foliares del cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato es suficientemente lenta como para inhibir una necrosis foliar significativa en el cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación de glifosato.

[0016] La presente invención provee además composiciones herbicidas de glifosato (por ejemplo, soluciones para rociar, mezclas para tanque y concentrados) que son de utilidad para matar o controlar el crecimiento de malezas en un campo que comprende un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, así como en otras aplicaciones de control

de malezas. En una realización, la composición comprende N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un agente protector a una concentración suficiente como para inhibir una necrosis foliar significativa en el cultivo inducido por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la composición de glifosato. Los agentes protectores adecuados se pueden seleccionar del grupo formado por iones de metales, antioxidantes, humectantes, compuestos que absorben luz y mezclas de los mismos.

[0017] En otra realización, la composición herbicida concentrada acuosa comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, y menos que 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo. La composición comprende además ácido aminometilfosfónico y la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico no es mayor que 0,25:1; o la composición comprende además al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado; o la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de potasio, dipotasio, monoamonio, diamonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio del mismo; o la composición comprende además un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada y un éster de fosfato alcoxilado; o la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de

isopropilamina del mismo.

[0018] En otra realización, la composición herbicida de glifosato comprende N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sales de alquilamina y sales de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina; ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo; y un agente protector que comprende un adyuvante a una concentración seleccionada de modo tal que la dosis de transferencia de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, hacia los tejidos foliares del cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato sea suficientemente baja como para inhibir una necrosis foliar significativa en el cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación de glifosato.

[0019] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, donde la concentración de la N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, es de al menos 360 aproximadamente o más gramos por litro sobre una base de equivalente ácido; ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo; un agente protector de iones metálicos que es sometido a la formación de un complejo o una sal con el ácido N-(fosfonometil)imindiacético o un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo, donde la relación molar de iones de metales a equivalente del ácido N-(fosfonometil)imindiacético es de al menos 0,4:1 aproximadamente; y un componente de agente tensioactivo que comprende al menos un agente tensioactivo catiónico.

[0020] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma; menos que 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo; y ácido aminometilfosfónico (equivalente ácido), donde la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico no es mayor que 0,25:1.

[0021] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, y al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

[0022] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal de potasio, dipotasio, monoamonio, diamonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio del mismo, y menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo.

[0023] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida

de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, y al menos un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

[0024] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de la sal de isopropilamina del mismo, y menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo.

[0025] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma; menos que 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de glifosato, equivalente ácido (e.a.); y ácido aminometilfosfónico, donde la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) a ácido aminometilfosfónico (equivalente ácido) no es mayor que 0,25:1.

[0026] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable

para uso agronómico de la misma, menos que aproximadamente 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, e.a., y al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

[0027] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal de potasio, dipotasio, monoamonio, diamonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio del mismo, y menos que aproximadamente 0,45% en peso de ácido (fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, e.a..

[0028] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que aproximadamente 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de N-(fosfonometil)glicina y al menos un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

[0029] En otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de la sal de isopropilamina del mismo, y menos que

aproximadamente 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, e.a..

[0030] En una realización adicional, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal del mismo, menos que aproximadamente 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal (equivalente ácido) y al menos 0,02% en peso aproximadamente de glicina o una sal del mismo (equivalente ácido), siendo los porcentajes en peso sobre una base de equivalente ácido relativo a la N-(fosfonometil)glicina, e.a.

[0031] En aún otra realización, la composición concentrada acuosa herbicida de glifosato comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal del mismo, donde la preparación de dicha composición comprende hidrolizar un fosfonato de dialquilo intermediario, donde dicho intermediario comprende una sal de un ácido carboxílico de dialquil-N-(fosfonometil)glicina o que deriva de otra manera de la reacción de un dialquilfosfito con N-metilolglicina.

[0032] La presente invención también provee diversas composiciones de glifosato de grado técnico que son de utilidad en la preparación de composiciones y formulaciones herbicidas de glifosato. En una realización la composición de glifosato de grado técnico comprende, sobre una base seca, al menos un 95% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos

que 0,15% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un subproducto seleccionado entre no más que un 0,7% en peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina o no más que un 0,03% en peso de ácido N-metilimindiacético.

[0033] De acuerdo con otra realización, la composición de glifosato de grado técnico comprende al menos un 90% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos que un 0,6% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, y ácido aminometilfosfónico, donde la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico no es mayor que 0,25:1, siendo los porcentajes en peso sobre una base seca.

[0034] De acuerdo con otra realización, la composición de glifosato de grado técnico comprende al menos un 90% en peso de N-(fosfonometil)glicina ácida o una sal de la misma, menos que un 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y al menos 0,02% en peso de glicina o una sal de la misma, siendo los porcentajes en peso sobre una base de equivalente ácido seco.

[0035] De acuerdo con una realización adicional, la composición de glifosato técnico comprende al menos un 90% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, entre 0,02% en peso aproximadamente y aproximadamente 0,25% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un subproducto seleccionado entre no más que 0,6% en peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina, siendo los porcentajes en peso sobre una base de equivalente ácido seco.

[0036] En otra realización, el producto de glifosato se selecciona del

grupo formado por una composición de glifosato de grado técnico que comprende al menos un 90% en peso aproximadamente de glifosato ácido y una solución acuosa concentrada que comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente e.a. de una sal de glifosato aceptable para uso agronómico. La composición comprende menos que 0,45% en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) y entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 2% en peso de glifosina, o una sal de la misma, (equivalente ácido), sobre una base de glifosato, e.a..

[0037] La presente invención también provee numerosos procesos de preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético. En una realización, el proceso comprende poner un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador para la oxidación; recuperar un producto de glifosato a partir del glifosato obtenido en la solución de reacción de producto resultante, donde la recuperación del producto de glifosato comprende separar dicho producto de una mezcla acuosa, donde la relación de contenido total de ácido N-(fosfonometil)imindiacético a contenido total de glifosato es al menos un 25% mayor que la relación correspondiente en la solución de reacción de producto, donde se ha hecho pasar oxígeno a través del medio de reacción acuoso en presencia del catalizador hasta un grado suficiente como para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en la solución de reacción de producto hasta un nivel tal que el producto de glifosato recuperado tiene un

contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 600 ppm aproximadamente, en base glifosato; y retirar el producto de glifosato del proceso.

[0038] En otra realización, el proceso comprende poner un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador para la oxidación; recuperar un producto de glifosato a partir del glifosato obtenido en la solución de reacción de producto resultante, donde se ha hecho pasar oxígeno a través del medio de reacción acuoso en presencia del catalizador hasta un grado suficiente como para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de la solución de reacción de producto hasta un nivel tal que el producto de glifosato recuperado tiene un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 600 ppm aproximadamente, en base glifosato; y retirar el producto de glifosato del proceso.

[0039] De acuerdo con otra realización, el proceso comprende oxidar ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio de reacción acuoso para producir una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar; recuperar el glifosato de la solución de reacción de producto en una forma de producto con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético no mayor que 600 ppm sobre una base de glifosato, donde la recuperación del producto comprende poner una solución acuosa que comprende la solución de reacción de producto, o una solución que comprende ácido N-(fosfonometil)imindiacético derivada de la solución de reacción de producto, en contacto con una resina de intercambio aniónico que tiene una afinidad selectiva por ácido N-(fosfonometil)imindiacético frente a

glifosato.

[0040] En otra realización, el proceso comprende oxidar ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio de reacción acuoso para producir una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar; cristalizar el glifosato a partir de la alimentación de la solución del cristalizador que comprende o deriva de la solución de reacción de producto; someter la lechada resultante de cristales de glifosato en un licor madre para una separación de sólido/líquido; purgar una fracción del licor madre para eliminar el ácido N-(fosfonometil)imindiacético del proceso; y reciclar otra fracción del licor madre a un cristalizador en el cual el glifosato es cristalizado a partir de la solución de alimentación, donde el volumen de la fracción de purga con relación al volumen de la fracción de reciclaje es suficiente como para que los cristales sólidos de glifosato separados en el paso de separación de sólido/líquido tengan un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 600 ppm o se puede poner en contacto con un medio de lavado acuoso para producir un producto de glifosato sólido con dicho menor contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético.

[0041] En una realización adicional, el proceso comprende poner un medio acuoso que contiene ácido N-fosfonometil-imindiacético en un sistema de reacción primario en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador particulado para la oxidación a fin de producir una lechada de producto que comprende una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar, y en la cual está suspendido el catalizador particulado; separar el catalizador de la solución de producto de reacción para producir una solución de reacción de

producto filtrado; y poner la solución acuosa que comprende la solución de reacción de producto filtrada, o derivada de la misma, en contacto con un agente oxidante en una zona de reacción de acabado para una conversión adicional de ácido N-fosfonometil-imindiacético en glifosato.

[0042] En una realización adicional, el proceso comprende poner un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador de un metal noble sobre carbón, y en ausencia de una concentración de un promotor que no es de un metal noble que sería eficaz ya sea para demorar la oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o para incrementar materialmente un incremento en la velocidad de consumo de oxígeno en la oxidación de formaldehído o ácido fórmico con relación a la velocidad de consumo de oxígeno en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)imindiacético; y mantener el contacto del medio de reacción con el gas que comprende oxígeno molecular por un tiempo suficiente como para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en la solución de reacción de producto resultante hasta no más que 250 ppm.

[0043] En una realización adicional, el proceso comprende oxidar ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio de reacción acuoso para producir una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar; transferir la solución de reacción de producto a un proceso de recuperación de producto por el cual se obtiene una pluralidad de productos de glifosato; y operar el proceso de recuperación de producto para producir al menos dos productos de sales de glifosato separados de diferente contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, donde el

contenido en base glifosato de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de uno de los productos es menor que aproximadamente 1000 ppm, un contenido al menos 25% menor que el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de otro de dicha pluralidad de productos de glifosato.

[0044] En aún otra realización, el proceso comprende poner ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un agente oxidante en un medio de reacción acuoso dentro de una zona de reacción de oxidación en presencia de un catalizador para la oxidación, con lo cual se efectúa la oxidación del ácido N-(fosfonometil)imindiacético y se produce una solución de reacción que comprende glifosato u otro intermediario que pueda ser convertido en glifosato; y procesar aún más la solución de reacción para obtener un producto de glifosato que contiene no más que 600 ppm aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, donde la oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el medio de reacción acuoso continúa hasta que la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el medio de reacción se ha reducido hasta una concentración terminal de modo tal que un procesamiento adicional no da como resultado más que 600 ppm aproximadamente, en base glifosato.

[0045] La presente invención provee además un esquema de control programado para su uso junto con los diversos procesos de preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético. Dichos procesos comprenden además medir determinadas variables de proceso que afectan al contenido de ácido N-(metilfosfónico)imindiacético de uno o más de los productos de glifosato obtenidos por el proceso; controlar dichas variables de proceso selectas a través de bucles de control automáticos para ajustarlas a

puntos de referencia establecidos respectivamente en los bucles de control; transmitir señales al controlador programado transfiriendo los valores de las mediciones y los puntos de referencia; calcular ajustes para los puntos de referencia como respuesta a las señales de acuerdo con un algoritmo grabado en el software con el cual se programó el controlador; y transmitir señales desde el controlador programado hacia los bucles de control a fin de ajustar el punto de referencia de la operación del proceso al algoritmo.

[0046] La presente invención provee además un proceso para la preparación de una composición herbicida concentrada acuosa que comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal del mismo. El proceso comprende hidrolizar un intermediario dialquilo que comprende dialquil-N-(fosfonometil)glicina, una sal carboxilato de dialquil-N-(fosfonometil)glicina u otro intermediario éster producido por reacción de un fosfito de dialquilo con N-metilolglicina, para obtener una solución que comprende glifosato o una sal de glifosato aceptable para uso agronómico; y recuperar el glifosato ácido sólido o un concentrado acuoso que comprende una sal de glifosato aceptable para uso agronómico a una concentración de al menos 360 gramos por litro aproximadamente de e.a.

[0047] La presente invención provee además un método para suministrar un producto de glifosato para aplicaciones en las cuales resulta deseable mantener el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético del producto por debajo consistentemente de un 0,06% en peso aproximadamente sobre una base de glifosato. El método comprende producir glifosato en una planta de elaboración, donde la producción de glifosato en dicha planta comprende una

oxidación catalítica de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio acuoso en presencia de un catalizador para la oxidación; durante las operaciones en la planta, conducir el proceso bajo condiciones eficaces para producir consistentemente un producto de glifosato con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 0,06% en peso aproximadamente, en base glifosato; y segregar el glifosato producido durante las operaciones designadas de otro producto de glifosato producido durante otras operaciones, donde dicho otro producto de glifosato tiene un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético mayor que un 0,06% en peso aproximadamente, en base glifosato.

[0048] En un aspecto adicional de la invención, se provee un método para examinar una formulación herbicida de glifosato para su uso en una aplicación foliar a un cultivo de plantas transgénicas tolerantes a glifosato sujetas a una necrosis foliar causada por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en las formulaciones herbicidas de glifosato. El método comprende (a) cultivar una planta de cultivo hasta una etapa predeterminada del desarrollo o por un intervalo de tiempo predeterminado; (b) aplicar la formulación herbicida de glifosato que comprende N-(fosfonometil)glicina o una sal del mismo a la planta; (c) mantener la planta tratada por un intervalo de tiempo predeterminado bajo condiciones predeterminadas de temperatura y humedad seleccionadas para generar una respuesta de lesiones por necrosis en la planta causada por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato; y (d) determinar el grado de lesiones de necrosis foliar en la planta.

[0049] Otros aspectos y realizaciones de la invención se describirán en la siguiente memoria descriptiva y con mayor detalle en las reivindicaciones definidas más adelante.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

[0050] La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un proceso continuo para elaborar glifosato a partir de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, en el cual se pueden implementar las modificaciones de la presente invención para producir un producto de glifosato con bajo contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético;

[0051] La Figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización alternativa del proceso de la Figura 1 en el cual se puede eliminar el ácido N-(fosfonometil)imindiacético que se acumula en el área de recuperación de producto del proceso de una manera controlada, más particularmente de una manera que asigna la eliminación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético entre un producto de glifosato ácido sólido, una solución concentrada de una sal de glifosato y un flujo de purga;

[0052] La Figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un ejemplo de sistema de intercambio iónico, que se puede usar junto con el proceso para elaborar de glifosato ilustrado en las Figuras 1 ó 2;

[0053] La Figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de cristalización por vaporización modificado para obtener un bajo contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético (PMIDA) en la solución de alimentación sin provocar incrustaciones excesivas sobre las superficies de intercambio de calor y que se puede usar junto con el proceso para elaborar glifosato ilustrado en las Figuras 1 ó 2;

[0054] La Figura 5 es una representación gráfica del grado de reducción de necrosis en el algodón ROUNDUP READY FLEX 2 días después del tratamiento (2 DAT) y después de una aplicación al campo de formulaciones herbicidas de glifosato de tipo ROUNDUP WEATHERMAX (0,4% PMIDA) protegidas con la adición de sulfato férrico en el Ejemplo 2A.

[0055] La Figura 6 es una representación gráfica del grado de reducción de necrosis en algodón ROUNDUP READY FLEX 2 días después del tratamiento (2 DAT) y después de una aplicación al campo de formulaciones herbicidas de glifosato de tipo ROUNDUP WEATHERMAX con niveles variables de PMIDA y protegidas con niveles fijos de hierro en el Ejemplo 2B.

[0056] La Figura 7 es una representación gráfica de la necrosis promedio y su distribución en algodón ROUNDUP READY FLEX 2 días después del tratamiento (2 DAT) y después de una aplicación al campo de formulaciones herbicidas de glifosato de tipo ROUNDUP ORIGINALMAX (0,4% PMIDA) y relaciones variables de hierro a PMIDA en el Ejemplo 2C.

[0057] La Figura 8 es una representación gráfica del grado de reducción de necrosis en algodón ROUNDUP READY FLEX 2 días después del tratamiento (2 DAT) y después de una aplicación al campo de formulaciones herbicidas de glifosato de tipo ROUNDUP ORIGINALMAX con niveles variables de PMIDA y protegidas con niveles fijos de hierro en el Ejemplo 2D.

[0058] La Figura 9 es una representación gráfica de la necrosis promedio y su distribución en algodón ROUNDUP READY FLEX 2 días después del tratamiento (2 DAT) y después de una aplicación al campo de: ROUNDUP WEATHERMAX o formulaciones herbicidas de glifosato de tipo ROUNDUP ORIGINALMAX (0,4% PMIDA) y relaciones variables de hierro a PMIDA; o

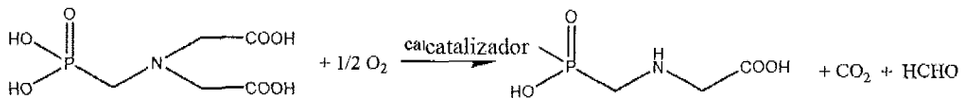
formulaciones herbicidas de glifosato de tipo ROUNDUP WEATHERMAX de bajo contenido de PMIDA (PMIDA 0,06%) sin la adición de sulfato férrico en el Ejemplo 2E.

[0059] La Figura 10 es el cromatograma (primer sistema de solventes isocráticos) para una formulación concentrada de glifosato que contiene hierro sometida al procedimiento analítico de cromatografía líquida de alta presión del Ejemplo 3 para determinar la concentración de PMIDA en la formulación concentrada; y

[0060] La Figura 11 es el cromatograma (sistema de solventes isocráticos alternativo) para una formulación concentrada que contiene hierro sometida al procedimiento analítico de cromatografía líquida de alta presión del Ejemplo 3 para determinar la concentración de PMIDA en la formulación concentrada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

[0061] De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que el fenómeno de necrosis foliar que a veces se observa en las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, después de una aplicación superficial de herbicidas de glifosato y bajo determinadas condiciones de crecimiento, es inducido, al menos en parte, por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético (PMIDA) y/o sales del mismo que a menudo están presentes a concentraciones relativamente bajas en las formulaciones herbicidas de glifosato. Uno de los métodos convencionales de elaboración de glifosato, descrito con mayor detalle más adelante, incluye un clivaje oxidativo catalítico en fase líquida de un sustituyente carboximetilo del PMIDA (fórmula (1)) para producir N-(fosfonometil)glicina (fórmula (2)) de acuerdo con la siguiente reacción:



(1) (2)

[0062] Bajo condiciones de escala comercial, se logra fácilmente una gran conversión de PMIDA en el producto de N-(fosfonometil)glicina. Sin embargo, típicamente permanecen concentraciones bajas (por ejemplo, entre aproximadamente 0,15% y aproximadamente 0,6% en peso base seca) de PMIDA sin reaccionar en el producto elaborado de grado técnico de N-(fosfonometil)glicina aislado de la mezcla de reacción de oxidación. Más aún, el PMIDA también puede encontrarse como un producto secundario o como un contaminante en la N-(fosfonometil)glicina elaborada mediante otros métodos convencionales conocidos en el arte. El PMIDA residual en el producto elaborado de N-(fosfonometil)glicinas a menudo está presente entonces en las composiciones herbicidas de glifosato formuladas con estos productos. Dada la solubilidad relativamente limitada en agua del ácido N-(fosfonometil)glicina orgánico, las composiciones acuosas de herbicidas de glifosato típicamente se formulan usando una o más de las sales de glifosato más solubles en agua y aceptables para uso agronómico y, en tales casos, el PMIDA también está presente en la composición predominantemente como la sal correspondiente, típicamente la correspondiente sal mono o dibásica. Tal como se utiliza en la presente, a menos que el contexto indique lo contrario, el término "PMIDA" incluye ácido N-(fosfonometil)imindiacético y/o sales y otros derivados del mismo y el término "glifosato" incluye cualquier forma eficaz como herbicida de N-(fosfonometil)glicina que da como resultado la producción del anión glifosato en plantas, incluyendo glifosato ácido y/o sales u otros derivados del mismo.

[0063] En la mayor parte de las aplicaciones, los niveles bajos de PMIDA

típicamente presentes en las formulaciones herbicidas de glifosato no constituyen un problema. Sin embargo, como se indicara precedentemente, el algodón, incluyendo las variedades transgénicas de algodón tolerantes a glifosato, es susceptible, bajo determinadas condiciones de crecimiento, al desarrollo de una necrosis foliar inducida por la presencia de niveles aún relativamente bajos del PMIDA que a menudo hay en las formulaciones herbicidas comerciales de glifosato. Dado que la susceptibilidad a la necrosis inducida por PMIDA es común tanto al algodón tolerante a glifosato (es decir, algodón transgénico) así como al algodón no transgénico, parecería que el fenómeno de necrosis foliar inducida por PMIDA en el algodón tolerante a glifosato no está relacionada con el transgen. La necrosis foliar inducida por PMIDA que a veces se observa en el algodón transgénico tolerante a glifosato tales como las variedades de algodón ROUNDUP READY y ROUNDUP READY FLEX se caracteriza por un inicio rápido de la sintomatología, típicamente dentro de los 2 días aproximadamente después de la aplicación superficial de herbicidas de glifosato. No se observa en general el desarrollo de síntomas adicionales después de este período, lo que indicaría que este fenómeno no representa un efecto sistémico. Aún más, la expresión de los síntomas sería activada por la luz.

[0064] Sin tener en cuenta una teoría particular, estas observaciones sugieren que la necrosis inducida por PMIDA puede funcionar a través de un mecanismo similar al observado con los herbicidas que funcionan por inhibición de la enzima protoporfirinógeno-oxidasa (PPO). La PPO es inhibida por un amplio rango de herbicidas, tales como difeniléteres, oxadiazoles, imidas cíclicas, fenilpirazoles y derivados de piridina. El PMIDA podría actuar a través

del mismo mecanismo que el de los herbicidas donde la ruptura de la membrana comienza por la inhibición de PPO en las últimas etapas de las vías de biosíntesis de clorofila y hemo que conducen a la acumulación de intermediarios fitotóxicos, tales como los radicales libres que dan como resultado necrosis tisular. Más particularmente, se cree que la PPO cataliza la oxidación del protoporfirinógeno IX (PPGIX) en protoporfirina IX (PPIX). La inhibición de la PPO conduce a la acumulación de PPGIX, el primer precursor de clorofila que absorbe luz. Aparentemente, la acumulación de PPGIX es transitoria ya que abandona su entorno normal en la membrana tilacoide y se oxida en PPIX. Esta oxidación puede ser catalizada por una enzima del plasmalema con actividad protox, pero que no es sensible, según se cree, a PMIDA. La PPIX formada fuera de su entorno nativo probablemente se separa de la Mg quelatasa y de otras enzimas de la vía que normalmente impiden la acumulación de PPIX. La absorción de luz por PPIX produce aparentemente PPIX en estado de triplete que interactúa con oxígeno en estado basal para formar oxígeno singulete. Tanto la PPIX triplete como el oxígeno singulete pueden secuestrar un hidrógeno de lípidos insaturados, lo que produce un radical de lípido e inicia una reacción en cadena de peroxidación de lípidos. Los lípidos y las proteínas son atacados y oxidados, lo que da como resultado una pérdida de clorofila y carotenoides y membranas permeable lo cual hace que las células y organelas celulares se sequen y desintegren rápidamente. Cita de *Herbicide Handbook* (William K. Vencill ed., Weed Science Society of America, 8ª edición, páginas 69 y 329-330, (2002)).

[0065] La expresión de necrosis foliar inducida por PMIDA y la severidad de las lesiones foliares resultantes dependen en gran parte de las condiciones

de crecimiento prevalecientes y de factores ambientales y generalmente son más severas a medida que aumenta la concentración de PMIDA en la composición herbicida de glifosato y la dosis de aplicación de la misma. Más particularmente, las condiciones que favorecen un metabolismo lento en la planta de algodón o el estrés metabólico que en general surge después de la aplicación de glifosato parecen ser factores clave que afectan el inicio y la severidad de la necrosis foliar. Por ejemplo, se ha observado que la exposición a temperaturas bajas constituye un factor importante para los daños foliares inducidos por PMIDA observados en invernaderos y cámaras de crecimiento. Se ha encontrado que las plantas de algodón tolerantes a glifosato sometidas a condiciones de crecimiento "frescas" (es decir, temperaturas máximas de aproximadamente 80°F (27°C) o menos) después de la aplicación foliar de herbicidas de glifosato presentan una tendencia significativamente mayor a exhibir lesiones foliares en comparación con las plantas sometidas a condiciones de crecimiento con "calor" (es decir, temperaturas máximas de aproximadamente 90°F (32°C). Las plantas de algodón sometidas a temperaturas máximas de aproximadamente 70°F (21°C) después de la aplicación de glifosato mostraron una cantidad similar de lesiones foliares en comparación con plantas cultivadas a 80°F. Se ha observado además que las condiciones de crecimiento frescas después de la aplicación de glifosato produjeron significativamente más lesiones foliares que las condiciones de crecimiento frescas previas al tratamiento con glifosato. Se cree que para el metabolismo de las plantas de algodón, temperaturas de crecimiento de al menos 90°F aproximadamente son suficientes para superar los efectos de los niveles de PMIDA que típicamente están presentes en la composición de

glifosato; pero a 80°F y temperaturas de crecimiento máximas más bajas, el metabolismo de la planta sería demasiado lenta como para superar estos efectos, con el resultante daño a las hojas.

[0066] Si se observa necrosis inducida por PMIDA, las lesiones pueden variar en un rango desde lesiones necróticas menores que en promedio afecta entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 5% de la superficie foliar total de la planta hasta lesiones necróticas más pronunciadas que en promedio afecta aproximadamente un 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% o más de la superficie foliar total de las plantas afectadas. Las lesiones necróticas menores generalmente aparecen como lesiones múltiples, muy pequeñas, de forma circular y uniformemente distribuidas sobre la superficie de la hoja de algodón tratada con un diámetro de menos de 0,5 cm aproximadamente y pueden coalescer en lesiones necróticas más grandes con la forma de áreas o parches circulares o de forma irregular sobre la superficie de la hoja de algodón tratada con una dimensión máxima mayor que 0,5 cm aproximadamente. En los casos severos, las lesiones necróticas se pueden volver suficientemente grandes como para dar como resultado daños foliares muy visibles o aún la pérdida de las hojas afectadas. La necrosis foliar inducida por PMIDA o la muerte tisular es visiblemente distinta de la "quemadura por agente tensioactivo" tal como las "ventanas" asociados comúnmente con el uso de determinados agentes tensioactivos en las formulaciones herbicidas aplicadas a los cultivos tolerantes a glifosato.

[0067] De acuerdo con la presente invención, se han ideado diversas estrategias para lograr un control eficaz de las malezas en la producción de algodón con plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato usando

composiciones herbicidas de glifosato, mitigando al mismo tiempo la necrosis inducida por PMIDA a fin de evitar un daño foliar significativo en el algodón cultivado bajo condiciones ambientales variables. Un enfoque general consiste en controlar o limitar la concentración de PMIDA en el producto elaborado de glifosato y a su vez en la composición herbicida de glifosato formulada usando dicho producto de modo tal que a la dosis de aplicación requerida necesaria para lograr un control de malezas adecuado en el cultivo de algodón, no se induce una necrosis foliar significativa en las plantas tratadas. Sin embargo, bajo algunas circunstancias, no es posible contar con una fuente de glifosato elaborado con una concentración suficientemente baja de PMIDA o puede ser prohibitiva en cuanto al costo o difícil de obtener o producir dicho producto de glifosato por otros motivos. Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención comprende incluir en una composición herbicida de glifosato que contiene niveles apreciables de PMIDA determinados agentes protectores que actúan mitigando o inhibiendo la necrosis inducida por PMIDA en el cultivo de algodón.

[0068] Aunque la susceptibilidad a la necrosis inducida por PMIDA es común al algodón en general, este potencial de daño foliar resulta particularmente problemático en plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato porque estas variedades están manipuladas para permitir una aplicación superficial de herbicidas de glifosato. Por lo tanto, las estrategias y los métodos descritos en la presente para mitigar la necrosis inducida por PMIDA están destinadas particularmente al control de malezas en la producción de algodón con plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato.

[0069] Tal como se utiliza en la presente, las plantas de algodón

transgénicas tolerantes al glifosato incluyen plantas cultivadas a partir de semillas de cualquier evento de algodón que confiera tolerancia a glifosato y la progenie tolerante a glifosato del mismo. Dichos eventos de algodón tolerantes a glifosato incluyen, en un sentido no limitativo, aquellos que confieren tolerancia a glifosato por inserción o introducción, en el genoma de la planta, de la capacidad para expresar diversas enzimas EPSPS nativas y variantes vegetales o bacterianas mediante cualquier medio de ingeniería genética conocido en el arte para introducir segmentos transformantes de ADN en las plantas para conferir resistencia a glifosato, así como los eventos de algodón tolerantes a glifosato que confieren tolerancia a glifosato por otros medios, tal como se describe en las Patentes de EE.UU. Nº: 5.463.175 y 6.448.476 y en las Publicaciones de Patente Internacional Nº: WO 2002/36782, WO 2003/092360 y WO 2005/012515.

[0070] Los ejemplos no limitativos de eventos de algodón transgénico tolerantes a glifosato incluyen el evento de algodón comercial actual ROUNDUP READY denominado 1445 y descrito en la Patente de EE.UU. Nº: 6.740.488. De particular interés en la práctica de la presente invención son los métodos para controlar malezas en un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato en los cuales la resistencia a glifosato es conferida de una manera que permite la aplicación en una etapa posterior de herbicidas de glifosato sin provocar lesiones reproductivas significativas mediadas por glifosato. Los ejemplos no limitativos de dichas plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato incluyen los que son cultivados a partir de semillas del evento de algodón ROUNDUP READY FLEX (denominado MON 88913 y cuyas semillas representativas están depositadas

en *American Type Culture Collection* (ATCC) con el Nº Acceso PTA-4854) y eventos similares de algodón, tolerantes a glifosato, y la progenie del mismo como se describe en la Publicación de Patente Internacional Nº: WO 2004/072235. El evento de algodón MON 88913 ROUNDUP READY FLEX y eventos similares de algodón, tolerantes a glifosato, se pueden caracterizar porque en el genoma comprenden una o más moléculas de ADN seleccionadas del grupo formado por las SEQ ID Nº: 1, SEQ ID Nº: 2, SEQ ID Nº: 3 y SEQ ID Nº: 4; o el genoma produce, utilizando un método de amplificación de ADN, un amplicón que comprende la SEQ ID Nº: 1 o la SEQ ID Nº: 2; o las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprenden una característica de tolerancia a glifosato que está ligada genéticamente a un complemento de un ácido polinucleico marcador y dicha molécula de ácido polinucleico marcador es homóloga o complementaria de una molécula de ADN seleccionada del grupo formado por la SEQ ID Nº: 1 y SEQ ID Nº: 2 como se describe en la Publicación de Patente Internacional Nº: WO 2004/072235, cuyos contenidos se incorporan por completo en la presente a modo de referencia.

[0071] Como se indicara precedentemente, el evento de algodón MON 88913 ROUNDUP READY FLEX permite una aplicación superficial de herbicidas de glifosato en etapas avanzadas del desarrollo de la planta sin provocar lesiones reproductivas significativa mediadas por glifosato (cuantificadas, por ejemplo, por el desprendimiento del polen de las flores y/o el rendimiento de hilachas). En comparación con el evento de algodón comercial anterior ROUNDUP READY denominado 1445, el evento de algodón MON 88913 ROUNDUP READY FLEX resulta particularmente ventajoso porque permite una aplicación foliar del herbicida glifosato para controlar las malezas

en una etapa del desarrollo caracterizado por la presencia de al menos cinco nudos foliares en una planta de cultivo de algodón. Tal como se utiliza en la presente, un nudo que tiene una rama foliar se conoce como nudo foliar de acuerdo con el método convencional de nudos usado para evaluar la edad de desarrollo de las plantas de algodón. Aún más, los cotiledones son hojas contenidas originalmente en la semilla y no se consideran como hojas o nudos de la planta a los efectos de determinar la etapa de desarrollo del algodón. Es decir, como es aceptado en general por los especialistas en el arte y tal como se utiliza en la presente, el punto de unión del cotiledón en el tallo se denomina Nudo 0. El quinto y todos los nudos foliares subsiguientes típicamente constituyen las primeras ramas reproductivas (es decir, frutales) y pueden desarrollar una yema frutal y la hoja asociada. Un nudo foliar que tiene una rama reproductiva se conoce como nudo reproductor. Las plantas de algodón pueden desarrollar tantas como 25 nudos foliares aproximadamente, donde los nudos 5-25 potencialmente pueden desarrollarse en nudos reproductores. En la práctica del control de malezas en un cultivo de algodón transgénico tolerante a glifosato cultivado a partir de semillas del evento de algodón MON 88913 ROUNDUP READY FLEX o de eventos de algodón similares y la progenie de los mismos, se pueden aplicar formulaciones herbicidas de glifosato a la superficie del cultivo en un momento más avanzado del desarrollo caracterizado, por ejemplo, por seis, diez, doce, catorce o más nudos foliares presentes en una planta del cultivo de algodón y hasta e incluyendo la etapa de latencia sin generar lesiones reproductivas mediadas por glifosato significativas en el cultivo. La formulación herbicida de glifosato puede aplicarse sobre la superficie del cultivo de algodón a diversos intervalos de desarrollo avanzado,

caracterizados, por ejemplo, por seis o más nudos foliares y no más de diez, doce, catorce, dieciséis, dieciocho, veinte o veinticinco nudos foliares en una planta del cultivo de algodón. Las estrategias y los métodos descritos en la presente para mitigar una necrosis inducida por PMIDA son particularmente ventajosos en los métodos de control de malezas usados para los cultivos de algodón ROUNDUP READY FLEX y eventos similares que permiten dicha aplicación superficial de herbicidas de glifosato en una etapa posterior dado que la aparición de lesiones necróticas sobre las plantas de algodón tratadas pueden parecer más pronunciadas debido al follaje más desarrollado y la mayor disponibilidad de área foliar.

[0072] Al emplear las diversas estrategias que se describirán con detalle más adelante, es posible evitar sustancialmente la necrosis foliar inducida por PMIDA en algodón transgénico tolerante a glifosato bajo las condiciones de crecimiento relevantes o al menos puede ser suficientemente mediada o inhibida. El grado de necrosis foliar puede ser cuantificado fácilmente por botánicos y técnicos en la materia a través de una evaluación visual del área de cualquiera de las lesiones necróticas con relación a la superficie foliar total de las plantas de algodón después del tratamiento con un herbicida de glifosato. En la práctica de los métodos de control de malezas de la presente invención, las lesiones necróticas inducidas por PMIDA sobre la superficie de las hojas de las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato en general son inhibidas de modo tal que en promedio no representan más que aproximadamente un 25% del área foliar total de las plantas del cultivo tratado. Preferentemente, las lesiones necróticas sobre la superficie de las hojas de las plantas de algodón tratadas de acuerdo con la presente invención representan

en promedio no más que un 20% aproximadamente y aún más preferentemente no más que un 15% aproximadamente del área foliar total de las plantas del cultivo tratado. Con la práctica de las realizaciones más preferidas de la presente invención descrita aquí, las lesiones necróticas inducidas por PMIDA sobre la superficie de las hojas de las plantas de algodón pueden ser inhibidas ventajosamente de modo tal que en promedio representan no más que un 10% aproximadamente o no más que un 5% aproximadamente del área foliar total de las plantas del cultivo tratado. De acuerdo con realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, el inicio de la necrosis inducida por PMIDA puede evitarse sustancialmente bajo todas las condiciones de crecimiento relevantes, incluyendo las indicadas precedentemente y descritas más adelante que de otra manera tenderían a aumentar el inicio y la severidad de una necrosis inducida por PMIDA.

[0073] Como se indicara precedentemente, el inicio y la severidad de una necrosis foliar inducida por PMIDA en plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato dependen de las condiciones de crecimiento prevalecientes así como de la concentración de PMIDA en el herbicida de glifosato aplicado a las plantas. De acuerdo con la presente invención, se ha determinado que bajo muchas condiciones de crecimiento y a las dosis típicas de aplicación de glifosato necesarias para un control de malezas adecuado (por ejemplo, a dosis entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 1,125 lb de e.a. de glifosato/A o entre aproximadamente 0,84 y aproximadamente 1,26 kg de e.a. de glifosato/ha) generalmente es posible evitar una necrosis foliar inducida por PMIDA significativa controlando la concentración de PMIDA en la composición herbicida de glifosato de modo tal que la dosis de aplicación de

PMIDA no sea mayor que aproximadamente 2,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea, preferentemente no más que aproximadamente 2,2 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea, más preferentemente no más que aproximadamente 2 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea y aún más preferentemente no más que 1,7 g aproximadamente de equivalente ácido de PMIDA por hectárea. Sin embargo, dado que la susceptibilidad de las plantas de algodón a una necrosis inducida por PMIDA depende de las condiciones ambientales que pueden variar de una ubicación de crecimiento a otra y durante toda la estación de crecimiento, y con el fin de proporcionar un factor de seguridad y evitar más consistentemente el riesgo de expresión de lesiones foliares, para controlar la concentración de PMIDA en la composición herbicida de glifosato y la dosis de aplicación de la composición a las plantas de algodón se prefiere reducir aún más la dosis de aplicación de PMIDA no más que aproximadamente 1,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea, aún más preferentemente no más que aproximadamente 1,2 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea y más preferentemente aún no más que aproximadamente 1 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea. De acuerdo con realizaciones aún más preferidas de la presente invención, la concentración de PMIDA en la composición herbicida de glifosato y la dosis de aplicación de la composición se controlan de modo tal que la dosis de aplicación de PMIDA no sea mayor que aproximadamente 0,7 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea, aún más preferentemente no más que aproximadamente 0,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea y especialmente no más que aproximadamente 0,25 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea.

[0074] Como será evidente para los especialistas en el arte, basado en

las dosis de aplicación de glifosato típicas necesarias para un control adecuado de las malezas en el algodón transgénico tolerante a glifosato (por ejemplo, una dosis entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 1,125 lb de e.a. de glifosato/A o entre aproximadamente 0,84 y aproximadamente 1,26 kg de e.a. de glifosato/ha), se puede determinar fácilmente una composición que incluya la concentración de PMIDA en la formulación herbicida de glifosato aplicada a las plantas, los concentrados a partir de los cuales se preparan dichas formulaciones y por último la composición del producto elaborado de glifosato de grado técnico a partir de tales composiciones. Se pueden emplear o modificar los procesos de elaboración de glifosato, tal como los que incluyen un clivaje oxidativo de un sustrato de PMIDA o los que utilizan glicina, para obtener un producto de grado técnico de N-(fosfonometil)glicina de suficiente valor de glifosato y que posea una concentración de PMIDA adecuada para producir composiciones herbicidas de glifosato que permitan obtener dosis de aplicación de PMIDA que no induzcan una necrosis foliar significativa en las plantas tratadas. Los ejemplos de estrategias de proceso para producir productos elaborados de glifosato de grado técnico con un contenido suficientemente bajo de PMIDA se describirán con detalle más adelante.

[0075] En algunas situaciones, es posible que no se disponga de una fuente de glifosato elaborada con una concentración suficientemente baja de PMIDA o su obtención puede ser prohibitiva en cuanto al costo o puede ser difícil de obtener o producir dicho producto de glifosato por otros motivos. Es decir, no siempre es factible o económicamente viable controlar la concentración de PMIDA en la composición herbicida de glifosato aplicada a las plantas de algodón a la dosis necesaria como para lograr un control de

malezas adecuado minimizando al mismo tiempo la dosis de aplicación de PMIDA hasta un grado suficiente como para evitar una inducción de una necrosis foliar significativa en las plantas tratadas. Sin embargo, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición herbicida de glifosato que contiene niveles apreciables de PMIDA (por ejemplo, correspondientes a una dosis de aplicación que excede 2,5 g aproximadamente de equivalente ácido de PMIDA por hectárea y hasta aproximadamente 5 g o 10 g de equivalente ácido de PMIDA por hectárea o más) que de otra manera conduciría a una necrosis foliar puede ser protegida con la inclusión de determinados agentes protectores de PMIDA o protectores que actúan mitigando o inhibiendo una necrosis inducida por PMIDA en el cultivo de algodón. Además, aún aquellas formulaciones de herbicidas de glifosato que contienen niveles reducidos de PMIDA suficientes para obtener una dosis de aplicación de PMIDA no mayor que 2,5 g aproximadamente de equivalente ácido de PMIDA por hectárea pueden incluir además un agente protector como una medida adicional de protección contra la necrosis inducida por PMIDA.

[0076] Se han descubierto numerosas clases de agentes protectores de PMIDA adecuados para su inclusión en las composiciones herbicidas de glifosato que contiene PMIDA. Se cree que algunos de estos agentes protectores inhiben una necrosis foliar significativa inducida por PMIDA porque inhiben la acumulación de radicales libres fitotóxicos en los tejidos de plantas de algodón que de lo contrario podrían conducir a la ruptura de membranas y muerte tisular. Los ejemplos no limitativos de agentes protectores que interrumpen la formación de los radicales libres debidos a la captación de PMIDA en los tejidos foliares de las plantas de algodón tratadas incluyen

antioxidantes, determinados iones de metales y compuestos que absorben luz.

[0077] Se cree que los antioxidantes mitigan la necrosis foliar inducida por PMIDA porque secuestran y destruyen los radicales libres generados en las plantas de algodón tratadas. Aún más, la reducción de necrosis inducida por PMIDA que se observa con el uso de antioxidantes de acuerdo con la presente invención constituye evidencia adicional que el fenómeno de necrosis se debe, al menos en parte, a la formación de radicales libre. Más particularmente, se cree que la adición de antioxidantes a las formulaciones de glifosato de la presente invención permite secuestrar los radicales libres y retardar la oxidación de los materiales vegetales orgánicos, tales como lípidos y proteínas, que puede dar como resultado un daño de los tejidos vegetales tal como por la pérdida de clorofila y carotenoides y en membranas celulares permeables con la concomitante deshidratación y desintegración de células y organelas celulares.

[0078] Los antioxidantes o secuestrantes de radicales libres adecuados incluyen los que en general se consideran seguros (GRAS) según se especifica en 21 C.F.R. §182. Por ejemplo, los antioxidantes protectores se pueden seleccionar entre ácido ascórbico, ácido dehidroascórbico, palmitato de ascorbilo, estearato de ascorbilo, ascorbato de sodio, ácido sórbico, sorbato de sodio, sorbato de potasio, anoxómeros, retinol, resorcinol, los distintos tocoferoles y tocotrienoles (por ejemplo, acetato de D-α-tocoferilo, succinato ácido de D-α-tocoferilo, D-β-tocoferol, D-γ-tocoferol, D-δ-tocoferol, D-α-tocotrienol, D-β-tocotrienol, D-γ-tocotrienol, DL-α-tocoferol, acetato de DL-α-tocoferilo, succinato cálcico de DL-α-tocoferilo, nicotinato de DL-α-tocoferilo, linoleato/oleato de DL-α-tocoferilo y derivados o formas estereoisoméricas de

los mismos), hidroquinona, hidroxitolueno butilado (BHT), hidroxianisol butilado (BHA), hidroquinona t-butilo (TBHQ), galato de propilo, galato de dodecilo, galato de isoamilo, galato de octilo, coenzima-Q reducida, flavonas e isoflavonas tales como apigenina, quercetina, genisteína y daidzeína, picnogenol, ubiquinona, ubiquinol, glutamato monosódico, hidroximetilfenol butilado, tiodipropionato de dilaurilo, tetraacetato de etilendiamina disódica, ácido tartárico, ácido eritórbico, eritorbato de sodio, etoxiquina, protocatecuato de etilo, resina guaiaco, goma guaiaco, citrato de isopropilo, citrato monoglicérido, lecitina, ácido nordihidroguaiarético, ácido fosfórico, lactato de potasio, metabisulfito de potasio, sulfito de potasio, hipofosfito de sodio, lactato de sodio, metabisulfito de sodio, sulfito de sodio, tiosulfato de sodio, cloruro estañoso, butilhidroquinona terciaria, 3-t-butil-4-hidroxianisol, ascorbato de calcio, EDTA disódica de calcio, catalasa, galato de cetilo, extracto de clavo de olor, extracto de granos de café, 2,6-di-t-butilfenol, citrato disódico, ácido edético, 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina, galato de etilo, etilmaltol, extracto de eucalipto, ácido fumárico, extracto de genciana, glucosa oxidasa, heptilparabeno, hesperetina, 4-hidroximetil-2,6-di-t-butilfenol, ácido N-hidroxisuccínico, jugo de limón, sólidos de jugo de limón, maltol, galato de metilo, metilparabeno, fosfatidilcolina, extracto de pimiento, bisulfito de potasio, tartrato sódico de potasio anhidro, extracto de salvado de arroz, extracto de romero, extracto de salvia, ascorbato de sodio, eritorbato de sodio, hipofosfato de sodio, hipofosfato de sodio, tiosulfato de sodio pentahidrato, harina de soja, sacarosa, α-terpinol, tocoferol, D-α-tocoferol, DL-α-tocoferol, acetato de tocoferilo, acetato de D-α-tocoferilo, acetato de DL-α-tocoferilo, 2,4,5-trihidroxibutirofenona, aceite de germen de trigo, ácido tiodipropiónico y

mezclas de los mismos. El algunos casos, se usa una combinación de antioxidantes como agente protector, donde dichos antioxidantes funcionan juntos para producir un efecto de mitigación de la necrosis inducida por PMIDA que es mayor que el que se obtiene con una cantidad comparable de cada antioxidante por separado.

[0079] Los resultados experimentales indican que todos los antioxidantes evaluados mostraron alguna capacidad para contrarrestar la necrosis inducida por PMIDA en el algodón tratado con glifosato. De acuerdo con una realización preferida, el agente protector antioxidante se selecciona entre hidroquinona, resorcinol, BHA, BHT y mezclas de los mismos.

[0080] La cantidad requerida de antioxidante que se agregará a las composiciones herbicidas de glifosato para evitar una necrosis inducida por PMIDA significativa en las plantas de algodón tratadas depende de la concentración de PMIDA, del antioxidante seleccionado o de la combinación de antioxidantes y la capacidad relativa del agente protector antioxidante para secuestrar los radicales libres y el especialista en el arte puede determinarla empíricamente con experimentos de rutina. El agente protector que comprende uno o más antioxidantes preferentemente se agrega a las composiciones herbicidas de glifosato, incluyendo concentrados y mezclas para tanque, a una relación molar con respecto de PMIDA que comprende entre aproximadamente 50:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 40:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 30:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 15:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente

3:1 y aproximadamente 1:1 o aún entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:1.

[0081] Algunos iones de metales presentes en las composiciones herbicidas de glifosato también pueden actuar como un agente protector para mitigar la necrosis foliar inducida por PMIDA en las plantas de algodón tratadas. El PMIDA, en virtud de la presencia de carboxilo y grupos o ligandos fosfonometilo, puede funcionar como un fuerte agente complejante y puede quelar o ligar de otra manera los iones de metales libres en solución y de esa manera son secuestrados (por ejemplo, no son captados por los tejidos foliares de la planta de algodón) o se vuelven biológicamente inactivas de otra manera para la planta de algodón. Se cree que el PMIDA presente en las composiciones de glifosato se unen selectivamente o de otra manera forman un complejo (por ejemplo, un complejo de coordinación (II) o (III) o quelato) o una sal con iones de metales y de esa manera no está disponible biológicamente para la formación de radicales libres en la planta de algodón. Es decir, el ion metálico agregado a la composición está sujeto a la formación de un complejo o de una sal con PMIDA (por ejemplo, ácido N-(fosfonometil)imindiacético o un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo). Notablemente, el PMIDA forma complejos más estables con dichos iones de metales que el glifosato de modo tal que el PMIDA, y no el glifosato, forma complejos o se une selectivamente con los iones de metales, evitando así el efecto negativo significativo sobre la actividad herbicida que tendría lugar si una cantidad significativa de glifosato fuera inactivada por formación de complejos o unión con el ion metálico.

[0082] El ion metálico que se agregó a la composición de glifosato como

un agente protector de PMIDA puede ser cualquier metal de transición u otro metal y preferentemente es aceptable para uso agronómico y reconocido como inerte de uso permitido en las composiciones agronómicas herbicidas. Los ejemplos adecuados no limitativos de agentes protectores de iones metálicos incluyen aluminio, antimonio, hierro, cromo, níquel, manganeso, cobalto, cobre, zinc, vanadio, titanio, molibdeno, estaño, bario y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el ion metálico se selecciona entre aluminio, cobre, hierro, zinc y mezclas de los mismos. En otra realización preferida, el agente protector comprende iones de hierro o una mezcla de iones de hierro y iones de zinc o una mezcla de iones de hierro y iones de cobre. En una realización preferida, el agente protector de iones metálicos que se agrega a la composición herbicida para una formación selectiva de complejos o unión selectiva con PMIDA comprende un ion metálico polivalente (por ejemplo, Fe(III), Al(III), Zn(II) y Cu(II)).

[0083] El ion metálico introducido en las composiciones herbicidas de glifosato puede derivar de diversas sales (por ejemplo, la sal de un ácido fuerte tal como un cloruro de metal o sulfato de metal o la sal de un ácido di-, tri- u otro policarboxílico o derivado del mismo) u otros compuestos por disociación o disolución en la composición o a partir del metal elemental. Los compuestos fuente adecuados para los iones de metales incluyen, en un sentido no limitativo, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, trióxido de antimonio, carbonato de bario, sulfato de bario, carbonato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, óxido cúprico, óxido cuproso, sulfato férrico de amonio, cloruro férrico, óxido férrico, óxido férrico

hidrato, sulfato férrico, sulfato ferroso de amonio, óxido ferroso, sulfato ferroso, hierro, sales de hierro de ácidos di-, tri- u otros policarboxílicos tales como citrato de hierro, hidróxido de hierro, óxido de hierro, óxido ferosoférrico, cloruro de níquel, acetato de níquel, sulfato de níquel, sulfato de potasio y aluminio, permanganato de potasio, aluminato de sodio, fosfato de sodio y aluminio, cromato de sodio, etilendiamintetraacetato de sodio y hierro(III), molibdato de sodio, permanganato de sodio, silicato de sodio potasio aluminio, óxido de estaño, sulfato de titanio, sulfato de vanadilo, acetato de zinc, cloruro de zinc, hidróxido de zinc, óxido de zinc-hierro, naftenato de zinc, óxido de zinc, sulfato de óxido de zinc ($Zn_4O_3(SO_4)$), sulfato de zinc (básico), sulfato de zinc (monohidrato) y mezclas de los mismos.

[0084] En una realización preferida, el agente protector de iones metálicos que se agrega a la composición herbicida para selectivamente forme complejos o se una al PMIDA comprende hierro polivalente (por ejemplo, Fe(III)) y deriva de sulfato férrico de amonio, cloruro férrico, óxido férrico, óxido férrico hidrato, sulfato férrico, sulfato ferroso de amonio, óxido ferroso, sulfato ferroso y/o sales de hierro de ácidos di-, tri- u otros policarboxílicos tal como citrato de hierro. En una realización preferida, el agente protector que comprende iones de hierro polivalentes en la composición herbicida de glifosato deriva de sulfato férrico, cloruro férrico y/o citrato de hierro.

[0085] Cuando se preparan composiciones concentradas de glifosato que contienen determinados agentes protectores de iones metálicos tales como hierro derivado de óxido de hierro, cloruro férrico o sulfato férrico, puede ser necesario mezclar primero el ion metálico con un ligando solubilizante o estabilizante (sL) adecuado en una solución acuosa antes de combinarlo con el

glifosato que contiene PMIDA. Por ejemplo, se pueden mezclar soluciones acuosas de ion metálico y ligando solubilizante y luego se combina la mezcla con glifosato y los demás componentes de la composición. Esta práctica inhibe la precipitación de una sal metálica de glifosato y/o la precipitación de un hidróxido del metal en la composición con lo cual el ion metálico no estará disponible para formar complejos o unirse al PMIDA. La severidad de estos temas de solubilidad parece depender en parte de la identidad de la sal metálica de glifosato incluida en la composición concentrada y, por ejemplo, es más problemática cuando se preparan composiciones concentradas protegidas con hierro que contienen una sal de potasio de glifosato en comparación con la sal de isopropilamina de glifosato. El ligando solubilizante o estabilizante se selecciona para (1) formar un complejo con el ion metálico con suficiente estabilidad como para que sea competitivo con la estabilidad del complejo metálico del glifosato y suficientemente estable como para impedir toda hidrólisis de la sal metálica en hidróxidos metálicos al valor de pH de la composición (típicamente un pH entre 4 y 5); y (2) formar un complejo más débil que el formado por el PMIDA, permitiendo así que el PMIDA desplace y reemplace este ligando solubilizante del metal en la composición final. Las constantes de formación de ligando-metal se usan para cuantificar la estabilidad del complejo y se pueden fácilmente por titulación potenciométrica o según se indica en la literatura. También se puede controlar la estabilidad del complejo para el ligando solubilizante ajustando la cantidad usada con relación al ion metálico. Específicamente, se optimiza la relación molar de ligando solubilizante a ion metálico para eliminar los efectos adversos que se observan sobre la actividad herbicida y la homogeneidad de la formulación, detallada

precedentemente, cuando se usan iones de metales simples, acuosos. Esta relación molar típicamente es mayor que 1 y habitualmente comprende entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4 (sL/metal). La composición va a contener entonces tres materiales primarios capaces de formar complejos o de unirse con el ion metálico (es decir, en orden de estabilidad decreciente, constante decreciente de formación de metal-ligando PMIDA > sL $\simeq$ glifosato). Los ejemplos de ligandos solubilizantes adecuados incluyen poliácidos (por ejemplo, ácidos policarboxílicos) y ácidos hidroxílicos como ácido cítrico, ácido glucónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido dimetilglutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido pimélico, ácido tartrónico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecandioico, ácido 1,13-tridecandioico, ácido glutámico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido láctico, ácido terftálico o un anhídrido, éster, amida, haluro, sal o precursor de cualquiera de dichos ácidos, compuestos polihidroxilo como fructosa y catecol, aminoácidos, proteínas y polisacáridos. De acuerdo con una realización preferida, el ligando solubilizante comprende un ácido policarboxílico tal como ácido cítrico.

[0086] Existe una complicación adicional con las soluciones acuosas de hierro (III). A un valor de pH de hasta aproximadamente 2, el hierro férrico presenta una fuerte tendencia a hidrolizarse para formar una especie binuclear, $[Fe(H_2O)4(OH)2Fe(H_2O)4]^{4+}$, y a un valor de pH superior a aproximadamente 2 a 3 a formar especies polinucleares de Fe-OH. Esto último da como resultado la precipitación de óxido férrico coloidal o hidrato. Las composiciones de glifosato tienen un valor de pH de alrededor de 4,5 unidades. Sin embargo,

este problema se puede resolver del mismo modo empleando un ligando solubilizante adecuado según se describió precedentemente. El ligando solubilizante seleccionado (por ejemplo, ácido cítrico, fructosa) posee constantes de estabilidad de metales menores que la del PMIDA, a fin de permitir que el PMIDA desplace al ligando solubilizante, pero suficientemente estable como para impedir la hidrólisis del Fe(III) según se describió precedentemente. Como una alternativa o además del uso de un ligando solubilizante para resolver los temas de solubilidad y precipitación que pudieran surgir al preparar las composiciones concentradas de glifosato que contienen determinados agentes protectores de iones metálicos, puede ser ventajoso usar una mezcla de iones de metales para preparar un concentrado protegido adecuado. Por ejemplo, se puede emplear una combinación de iones de hierro y iones de zinc o una combinación de iones de hierro y iones de cobre.

[0087] La cantidad de agente protector de iones metálicos introducida en la composición con relación al PMIDA se selecciona de modo que se asegura la reducción de PMIDA libre (es decir, no unido o no formando complejos) hasta un nivel suficientemente bajo como para no inducir una necrosis foliar significativa en el cultivo de algodón y puede determinarse fácilmente con experimentos de rutina. La relación molar mínima eficaz de agente protector de iones metálicos a PMIDA en la composición herbicida de glifosato depende de la concentración de PMIDA. A medida que disminuye la concentración de PMIDA en el producto elaborado de glifosato a partir del cual se preparan las composiciones herbicidas de glifosato, tales como concentrados y mezclas para tanque, se pueden utilizar eficazmente a una relación molar menor de agente protector de iones metálicos a PMIDA (por ejemplo, aún menor que 1:1)

en la composición y obtener resultados satisfactorios dado que el PMIDA libre, biológicamente activo en la composición puede ser reducido por el agente protector hasta un nivel que impida una necrosis significativa inducida por el PMIDA en las plantas de algodón tratadas con las dosis de aplicación designadas. El agente protector que comprende uno o más iones de metales se agrega generalmente a las composiciones herbicidas de glifosato, incluyendo concentrados y mezclas para tanque, a una relación molar con el PMIDA de al menos aproximadamente 0,15:1, al menos 0,2:1 aproximadamente, al menos 0,25:1 aproximadamente, al menos 0,3:1 aproximadamente, al menos 0,35:1 aproximadamente, al menos 0,4:1 aproximadamente y preferentemente a una relación molar con el PMIDA de al menos 0,45:1 aproximadamente, al menos 0,5:1 aproximadamente, al menos 0,55:1 aproximadamente, al menos 0,6:1 aproximadamente, al menos 0,65:1 aproximadamente, al menos 0,7:1 aproximadamente, al menos 0,75:1 aproximadamente, al menos 0,8:1 aproximadamente, al menos 0,85:1 aproximadamente, al menos 0,9:1 aproximadamente o aún al menos 0,95:1 aproximadamente. Típicamente, la relación molar de agente protector de iones metálicos a PMIDA en la composición herbicida de glifosato no es mayor que 25:1 aproximadamente, no mayor que 20:1 aproximadamente, no mayor que 15:1 aproximadamente, no mayor que 10:1 aproximadamente, no mayor que 5:1 aproximadamente, no mayor que 4:1 aproximadamente, no mayor que 3:1 aproximadamente y preferentemente no mayor que 2,5:1 aproximadamente. A menudo la concentración de PMIDA en el producto elaborado de glifosato es suficientemente alta como para que la relación molar de agente protector de iones metálicos a PMIDA en la composición herbicida de glifosato, incluyendo

concentrados y mezclas para tanque, es de al menos 0,5:1 aproximadamente, típicamente entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 25:1, entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 20:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 25:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 15:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 9:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 8:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 7:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 6:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 5:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferentemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 3:1, más preferentemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2,5:1, y aún más preferentemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1. El uso de un agente protector de iones metálicos en las composiciones herbicidas de glifosato de la presente invención permite reducir la dosis de aplicación de PMIDA libre, biológicamente activo a no más que 2,5 g aproximadamente de equivalente ácido de PMIDA por hectárea y menos (por ejemplo, como se indicara precedentemente y preferentemente no más que 1,5 g aproximadamente, más preferentemente no más que 1,2 g aproximadamente, más preferentemente no más que 1 g aproximadamente, aún más preferentemente no más que 0,7 g aproximadamente, más preferentemente aún no más que 0,5 g aproximadamente y en especial no más que 0,25 g aproximadamente de equivalente ácido de PMIDA por hectárea) y de esa manera inhibir una necrosis inducida por PMIDA significativa en las plantas de algodón tratadas.

[0088] En la práctica de las numerosas realizaciones de la presente

invención, puede ser necesario determinar el contenido de PMIDA de un material, tal como un producto elaborado de glifosato usado en la formulación de concentrados, mezclas para tanque u otras formas de composiciones herbicidas o el contenido de PMIDA de las propias composiciones herbicidas formuladas, por ejemplo, para determinar si es necesario emplear un agente protector, la cantidad de agente protector a usar así como para asegurar la conformidad con las especificaciones establecidas para la composición. Los métodos analíticos para determinar el contenido de PMIDA son conocidos por los especialistas en el arte. Uno de dichos métodos emplea un procedimiento de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) que se describe más adelante en el Ejemplo 3.

[0089] De manera similar, en la práctica de la realización descrita en la presente que comprende el uso de determinados agentes protectores de iones metálicos, puede ser necesario determinar con precisión el contenido de iones metálicos de una composición herbicida de glifosato. Los métodos para analizar un producto o material para determinar la concentración de iones de metales, tales como los que se describen en la presente como adecuados para su uso como un agente protector, son asimismo conocidos por los especialistas en el arte. A modo de ejemplo, se pueden medir concentraciones traza de hierro en los materiales usados y producidos en la práctica de la presente invención usando un método de prueba basado en la determinación fotométrica del complejo de 1,10-fenantrolina formado con el ion de hierro(II) descrito en ASTM E 394-94.

[0090] De acuerdo con otra realización de la invención, el agente protector incluido en la composición herbicida de glifosato comprende un

compuesto que absorbe luz cuya acción protege a la planta de algodón tratada de espectros de luz particulares para inhibir la producción de los radicales libres asociados con una necrosis inducida por PMIDA fotoactivado. En general, el compuesto que absorbe luz se selecciona para que bloquee preferencialmente al menos una porción del espectro de luz visible cercano a la o las longitudes de onda asociadas con la producción de radicales libres inducida por PMIDA en la planta de algodón tratada y para que transmita otras porciones del espectro de luz visible que son necesarias para una fotosíntesis adecuada y una buena salud de la planta.

[0091] Los compuestos que absorben luz adecuados incluyen determinados colorantes tales como el colorante amarillo FD&C Nº 5 (conocido comúnmente como tartrazina y cuyo nombre químico es 3-carboxi-5-hidroxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenilazopirazol sal trisódica), Azul FD&C Nº 1, Rojo FD&C Nº 40, Rojo FD&C Nº 33, Violeta FD&C Nº 1, Verde Fast FCF, azul de metileno y mezclas de los mismos. La tartrazina con una absorbancia máxima de luz a una longitud de onda de 425 nm aproximadamente, fue evaluada como agente protector en soluciones de glifosato para rociar y se encontró que disminuía significativamente la necrosis inducida por PMIDA en las plantas de algodón tratadas. La cantidad de tartrazina u otro compuesto que absorbe luz introducida en la composición como agente protector se selecciona a fin de asegurar la absorbancia de al menos una porción del espectro de luz visible cercano a la o las longitudes de onda asociadas con la producción de radicales libres inducida por PMIDA en la planta de algodón tratada con el fin de reducir la formación de radicales libres hasta un nivel suficiente como para no inducir una necrosis foliar significativa en el cultivo de algodón y puede determinarse

fácilmente con experimentos de rutina. Por ejemplo, el agente protector que comprende tartrazina u otro colorante generalmente se agrega a las composiciones herbicidas de glifosato, incluyendo concentrados y mezclas para tanque, en una cantidad suficiente como para que se absorba al menos un 50, 60, 70, 80 ó 90% aproximadamente o más de la luz incidente a la o las longitudes de onda relevantes. La cantidad preferida depende de la identidad del colorante u otro compuesto que absorbe luz y la capacidad relativa del material para absorber la luz incidente a la o las longitudes de onda relevantes asociadas con la producción de radicales libres inducida por PMIDA. Algunos colorantes y otros compuestos que absorben luz tienen la tendencia de degradarse o desvanecer en el tiempo o con la exposición a la luz. Por lo tanto, en la práctica de esta realización de la invención, puede ser de utilidad incorporar el colorante u otro compuesto que absorbe luz en la composición de glifosato justo antes del uso o tomar otras medidas para asegurar que no disminuya significativamente la actividad protectora del colorante.

[0092] Los humectantes constituyen otra clase de agentes protectores que se pueden emplear en la práctica de la presente invención para inhibir la necrosis inducida por PMIDA en las plantas de algodón tratadas. Se cree que los humectantes mitigan la necrosis inducida por PMIDA protegiendo o ayudando en la reparación de las membranas celulares en los tejidos foliares de las plantas de algodón dañadas por radicales libres y/o modificando o alterando la interfase de superficie foliar/formulación herbicida, afectando de esa manera la captación de PMIDA. Sin tener en cuenta ninguna teoría particular, se postula que los humectantes pueden quedar atrapados en los intersticios de las superficies de pared celular, donde actúan como agentes

higroscópicos, incrementando así la cantidad de agua contenida en este área. Los humectantes empleados en las composiciones de esta invención son preferentemente solubles en agua y son sustancialmente no ionizables. El término sustancialmente no ionizable significa que no se produce una disociación significativa o detectable en agua. Dichos humectantes se pueden emplear además de, o se pueden sustituir parcialmente por, el componente agua de las composiciones herbicidas de glifosato de la invención.

[0093] Los ejemplos de humectantes adecuados incluyen, en un sentido no limitativo, materiales seleccionados del grupo formado por glicerina, urea, guanidina, ácido glicólico y sales de glicolato (por ejemplo, amonio y alquilamonio cuaternario), ácido láctico y sales de lactato (por ejemplo, amonio y alquilamonio cuaternario), polihidroxialcoholes tales como sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol, hexantriol (por ejemplo, 1,2,6-hexantriol), 1,4-butandiol, tetrametil-6-decin-4,7-diol, PEG-5 pentaeritritol éter, poligliceril sorbitol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y semejantes, polietilenglicoles, azúcares y almidones (por ejemplo sacarosa), derivados de azúcar y almidón (por ejemplo, glucosa alcoxilada, polisacáridos hidrogenados parcialmente hidrolizados y almidón hidrogenado hidrolizado), ácido hialurónico, lactamida monoetanolamina, acetamida monoetanolamina, 2-pirrolidon-5-carboxilato de sodio, colágeno, gelatina, etoxilatos o propoxilatos de glucosa 10 a 20 moles (por ejemplo, GLUCAM E-20) y mezclas de los mismos. Los humectantes preferidos incluyen sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol y derivados y mezclas de los mismos.

[0094] El humectante se agrega preferentemente a las composiciones de glifosato, incluyendo concentrados y mezclas para tanque, en un exceso molar

con respecto al PMIDA, por ejemplo, a una relación molar con respecto al PMIDA entre aproximadamente 1000:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 500:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 250:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 100:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 50:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 40:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 30:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 15:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:1 o aún entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:1. La relación preferida depende de la concentración de PMIDA, del humectante y de la capacidad relativa del agente protector humectante para mitigar los daños tisulares inducidos por PMIDA y puede ser determinado fácilmente por el especialista en el arte usando experimentos de rutina.

[0095] Se debe tener en cuenta que en la práctica de la presente invención donde se usa un agente protector en la composición herbicida de glifosato que contiene PMIDA con el fin de mitigar la necrosis foliar en las plantas de algodón tratadas, el agente protector puede comprender cualquier combinación de dos o más materiales seleccionados entre las distintas clases de agentes protectores descritos en la presente y que incluyen combinaciones de antioxidantes, iones de metales, compuestos que absorben luz, humectantes y/o determinados agentes tensioactivos eficaces para mitigar la necrosis inducida por PMIDA como se describirá más adelante con mayor detalle. Más aún, se debe tener en cuenta que muchos de los agentes

protectores específicos descritos en la presente pueden ser multifuncionales y, aún cuando se identifican dentro de una clase particular de agentes protectores, pueden proveer protección contra la necrosis inducida por PMIDA a través de uno o más mecanismos comunes a otras clases de agentes protectores.

[0096] En otra realización de la presente invención, se selecciona un adyuvante para controlar, o moderar, la velocidad de captación de PMIDA en la planta de algodón de modo tal que la planta pueda metabolizar el PMIDA sin desarrollar una necrosis foliar significativa. Como alternativa, el adyuvante puede volver al PMIDA menos activo biológicamente antes de su captación por las células y la traslocación del PMIDA en la planta.

[0097] En una realización, el adyuvante es un compuesto que contiene al menos dos sustituyentes hidroxilo orientados a no más de 6 átomos y en la misma orientación espacial dentro de la molécula. Dichos adyuvantes incluyen dioles, trioles, polioles y semejantes, tal como alcandioles, alquendioles, alquindioles, bencendioles, dialcanolaminas, trialcanolaminas, polialquilenglicoles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles y alquilpoliglucósidos. Algunos adyuvantes adecuados son agentes tensioactivos no iónicos, tales como ésteres de alcoholes polihídricos, amidas alcoxiladas, alquilfenoles alcoxiladas, arilfenoles alcoxilados, alcoxilatos de alcoholes grasos, alcoxilatos de alcoholes y alquilpoliglucósidos. Los alquilpoliglucósidos disponibles comercialmente incluyen AGRIMUL APG 2067, APG 2069 (nonil/decil poliglucósidos con un promedio de 1,6 unidades de poliglucósidos) y APG 2076 todos de Cognis, BEROL AG6202 (2-etil-1-hexilglicósido de Akzo Nobel) y AL2042 (octilo/decilo con un promedio de 1,7 unidades de glicósido disponible

de Imperial Chemical Industries PCL).

[0098] En una realización de la invención, la composición de glifosato se formula de modo tal que la relación ponderal de captación de PMIDA-adyuvante moderador a PMIDA presente en la composición de glifosato se selecciona de modo tal que la velocidad de transferencia de PMIDA hacia los tejidos foliares de la planta sea lo suficientemente baja como para inhibir una necrosis foliar significativa. En otras palabras, el adyuvante, cuando se aplica como parte de una composición en aerosol de glifosato acuoso, es del tipo y está presente a una concentración suficiente como para impedir la captación celular y la traslocación en el cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato de una cantidad de PMIDA de la misma que sea suficiente para inducir una necrosis foliar significativa en la planta de algodón. Una manera de lograrlo consiste en seleccionar un adyuvante que, cuando se compara con una cantidad en peso equivalente de un agente tensioactivo de alquilamina alcoxilada (por ejemplo, seboamina etoxilada), provea un contacto menos íntimo entre la composición herbicida aplicada y la superficie microtopográficamente rugosa de la planta de algodón, por ejemplo incrementando el ángulo de contacto de la composición, con el fin de minimizar la dispersión de la composición hacia hendiduras y poros en la planta. Otro medio para disminuir la velocidad de captación de PMIDA consiste en seleccionar un adyuvante que minimice fijación o adhesión a la superficie de una planta cuando se usa en una composición acuosa para aerosol en comparación con la misma composición que contiene la alquilamina alcoxilada en lugar del adyuvante seleccionado. Aún otra manera de reducir la velocidad de captación de PMIDA consiste en seleccionar un adyuvante que permita un

secado más rápido de la composición en aerosol, minimice la penetración a través de la cutícula de la hoja con relación a la misma composición que contiene a la alquilamina alcoxilada en lugar del adyuvante seleccionado. Estas diferentes estrategias de selección del adyuvante también pueden afectar negativamente la actividad herbicida del glifosato y por ello se emplean preferentemente de modo tal que proporcionen un efecto diferencial para obtener la reducción deseada de la necrosis inducida por PMIDA en la planta de algodón tratada sin minar significativamente la actividad herbicida del glifosato bajo las condiciones de crecimiento relevantes.

[0099] El adyuvante moderador de la captación de PMIDA se agrega preferentemente a la composición de glifosato a una relación ponderal con respecto al PMIDA que comprende entre aproximadamente 200:1 y 1:1, 150:1 y 1:1, 100:1 y 1:1, 75:1 y 1:1, 50:1 y 1:1, 40:1 y 1:1, 30:1 y 1:1, 20:1 y 1:1 o aún entre 10:1 y 1:1. La relación preferida depende de la concentración de PMIDA, de la identidad del adyuvante y de la capacidad relativa de dicho adyuvante para controlar, o moderar, la velocidad de captación de PMIDA en la planta de algodón. La relación preferida puede ser determinada fácilmente por un especialista en el arte usando experimentos de rutina.

[00100] Se debe tener en cuenta que la presente invención abarca cualquiera de las formulaciones de glifosato descritas en la presente (por ejemplo, concentrados, sólidos o mezclas para tanque) que comprenda cantidades reducidas de PMIDA o de cualquiera de los agentes protectores de PMIDA o protectores descritos precedentemente, así como cualquier combinación o mezcla que incluya cualquiera entre uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis de estos protectores. Los ejemplos de combinaciones se muestran con

mayor detalle a continuación en las Tablas de formulaciones A-E (que ilustran que el glifosato ácido y/o sales u otros derivados del mismo, pueden combinarse con un agente protector o con una cantidad reducida de PMIDA para formar una composición herbicida que comprenda dos a siete componentes, donde: G = glifosato; AO = antioxidante; MI = ion metálico; LA = compuesto que absorbe luz; H = humectante; CU = adyuvante para mitigar la captación celular de PMIDA o la actividad biológica de PMIDA; P = cantidad reducida de PMIDA; y Nº de activo es el numero de referencia de la combinación herbicida):

Tabla A: Glifosato en combinación con un protector o una cantidad reducida de PMIDA

Nº de activo	Herbicidas	Nº de activo	Herbicidas
1	G + AO	4	G + H
2	G + MI	5	G + CU
3	G + LA	6	G + P

Tabla B: Glifosato en combinación con dos protectores o un protector y una cantidad reducida de PMIDA

Nº de activo	Herbicidas	Nº de activo	Herbicidas	Nº de activo	Herbicidas
7	G + AO + P	12	G + P + MI	17	G + MI + CU
8	G + AO + MI	13	G + P + H	18	G + MI + LA
9	G + AO + H	14	G + P + CU	19	G + H + CU

10	G + AO + CU	15	G + P + LA	20	G + H + LA
11	G + AO + LA	16	G + MI + H	21	G + CU + LA

Tabla C: Glifosato en combinación con tres protectores o dos protectores y una cantidad reducida de PMIDA

Nº de activo	Herbicidas	Nº de activo	Herbicidas
22	G + AO + P + MI	32	G + P + MI + H
23	G + AO + P + H	33	G + P + MI + CU
24	G + AO + P + CU	34	G + P + MI + LA
25	G + AO + P + LA	35	G + P + H + CU
26	G + AO + MI + H	36	G + P + H + LA
27	G + AO + MI + CU	37	G + P + CU + LA
28	G + AO + MI + LA	38	G + MI + H + CU
29	G + AO + H + CU	39	G + MI + H + LA
30	G + AO + H + LA	40	G + MI + CU + LA
31	G + AO + CU + LA	41	G + H + CU + LA

Tabla D: Glifosato en combinación con cuatro protectores o tres protectores y una cantidad reducida de PMIDA

Nº de activo	Herbicidas	Nº de activo	Herbicidas
42	G + AO + P + MI + H	50	G + AO + MI + CU + LA
43	G + AO + P + MI + CU	51	G + AO + H + CU + LA
44	G + AO + P + MI + LA	52	G + P + MI + H + CU
45	G + AO + P + H + CU	53	G + P + MI + H + LA

46	G + AO + P + H + LA	54	G + P + MI + CU + LA
47	G + AO + P + CU + LA	55	G + P + H + CU + LA
48	G + AO + MI + H + CU	56	G + MI + H + CU + LA
49	G + AO + MI + H + LA	----	----

Tabla E: Glifosato en combinación cinco protectores o cuatro protectores y una cantidad reducida de PMIDA

Nº de activo	Herbicidas
57	G + AO + P + MI + H + CU
58	G + AO + P + MI + H + LA
59	G + AO + P + MI + CU + LA
60	G + AO + P + H + CU + LA
61	G + AO + MI + H + CU + LA
62	G + P + MI + H + CU + LA

[00101] Los protectores descritos precedentemente pueden agregarse a cualquiera de las composiciones de glifosato líquido concentrado, sólido concentrado, producto de glifosato de grado técnico, concentrado listo para usar o aerosol. El glifosato se formula típicamente como una sal en un concentrado acuoso líquido, un concentrado sólido, una emulsión o una microemulsión. Las formas de sales de glifosato adecuadas que se pueden usar de acuerdo con cualquiera de las formulaciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, sales de metales alcalinos, por ejemplo sales de sodio y potasio, sales de amonio, sales de diamonio tal como dimetilamonio, sales de alquilamina, por ejemplo sales de dimetilamina e isopropilamina, sales de alcanolamina, por ejemplo sales de etanolamina, sales de alquilsulfonio, por

ejemplo sales de trimetilsulfonio, sales de sulfoxonio y mezclas o combinaciones de las mismas. Los ejemplos de formulaciones comerciales de glifosato incluyen, sin restricciones: ROUNDUP ULTRA, ROUNDUP ULTRAMAX, ROUNDUP CT, ROUNDUP EXTRA, ROUNDUP BIOACTIVE, ROUNDUP BIOFORCE, RODEO, POLARIS, SPARK y ACCORD, todos los cuales contienen glifosato en la forma de la sal de isopropilamonio (IPA); ROUNDUP SECO y RIVAL que contienen glifosato en la forma de la sal de amonio; ROUNDUP GEOFORCE, una formulación de glifosato sódico; TOUCHDOWN, una formulación de sal de glifosato trimesio, TOUCHDOWN IQ, una formulación de sal de diamonio de glifosato, TOUCHDOWN TOTAL IQ, una formulación de glifosato de potasio y ROUNDUP WEATHERMAX, una formulación de glifosato de potasio.

[00102] La cantidad relativa de glifosato presente en la composición herbicida contemplada (es decir, un concentrado sólido particulado o un concentrado líquido o, como alternativa, una composición lista para usar o una mezcla para tanque) puede variar dependiendo de muchos factores incluyendo, por ejemplo, la especie de maleza a controlar y el método de aplicación. Sin embargo, en términos generales la concentración de glifosato, y opcionalmente un agente tensioactivo y/o algún otro adyuvante o aditivo (descrito en otra parte en la presente), en las composiciones herbicidas de la invención es suficiente como para proveer al menos un 70% de control aproximadamente (determinado con medios conocidos en el arte) en el término de 50 días aproximadamente, preferentemente 40 días aproximadamente, más preferentemente 30 días aproximadamente, más preferentemente aún 20 días aproximadamente, más preferentemente aún 15 días aproximadamente, más

preferentemente aún 10 días aproximadamente, más preferentemente aún 5 días aproximadamente y con mayor preferencia aproximadamente 1 día o menos, después de aplicar la composición a una maleza. En una realización más preferida, la concentración de glifosato, y opcionalmente de un agente tensioactivo y/o algún otro aditivo, en las composiciones herbicidas de la invención es suficiente para proveer al menos un 80% aproximadamente, más preferentemente al menos un 85% aproximadamente, más preferentemente aún al menos un 90% aproximadamente y con mayor preferencia aún al menos un 95% aproximadamente de control, o más, en el término de 50 días aproximadamente, preferentemente 40 días aproximadamente, más preferentemente 30 días aproximadamente, más preferentemente aún 20 días aproximadamente, más preferentemente aún 15 días aproximadamente, más preferentemente aún 10 días aproximadamente, más preferentemente aún 5 días aproximadamente y con mayor preferencia aún 1 día aproximadamente o menos, después de aplicar la composición a una maleza.

[00103] Además, la concentración de glifosato, y opcionalmente de un agente tensioactivo y/o algún otro adyuvante o aditivo (descrito en otra parte en la presente), en las composiciones herbicidas de la invención es suficiente para proveer al menos un 70% aproximadamente de control del nuevo crecimiento de malezas (determinado con medios conocidos en el arte) durante al menos 20 días aproximadamente, preferentemente al menos 30 días aproximadamente, más preferentemente al menos 40 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 50 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 60 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 70 días aproximadamente, más



preferentemente aún al menos 80 días aproximadamente o con mayor preferencia al menos 90 días aproximadamente después de aplicar la composición a una maleza. En una realización más preferida, la concentración de glifosato, y opcionalmente de un agente tensioactivo y/o algún otro adyuvante o aditivo, en las composiciones herbicidas de la invención es suficiente para proveer al menos un 80% aproximadamente, más preferentemente al menos un 85% aproximadamente, más preferentemente aún al menos un 90% aproximadamente o más preferentemente aún al menos un 95% aproximadamente de control, o más, durante al menos aproximadamente 20 días, más preferentemente al menos 30 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 40 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 50 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 60 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 70 días aproximadamente, más preferentemente aún al menos 80 días aproximadamente o con mayor preferencia al menos 90 días aproximadamente después de la aplicación a la maleza.

[00104] Por lo tanto, las composiciones concentradas líquidas de la invención se formulan para que incluyan glifosato a una concentración de al menos 50 gramos aproximadamente, preferentemente al menos 75 gramos aproximadamente y más preferentemente al menos 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690 ó 700 gramos (equivalente ácido o e.a.) por litro aproximadamente o más. La concentración

de glifosato varía en un rango, por ejemplo, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 680 gramos (e.a.) por litro, entre aproximadamente 100 y aproximadamente 600 gramos (e.a.) por litro (gpl), entre aproximadamente 250 y aproximadamente 600 gramos (e.a.) por litro o entre aproximadamente 360 y aproximadamente 540 gramos (e.a.) por litro. Cuando se expresa como un porcentaje en peso basado en el peso total del concentrado de glifosato, el concentrado líquido de la invención comprende al menos un 10% en peso aproximadamente de glifosato (equivalente ácido o e.a.), preferentemente al menos un 15% en peso aproximadamente y más preferentemente al menos un 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67 ó 68% en peso de e.a aproximadamente. o más. La concentración de glifosato varía en un rango, por ejemplo, entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 70% en peso de e.a., más preferentemente entre aproximadamente 20% en peso y aproximadamente 68% en peso de e.a. y aún más preferentemente entre aproximadamente 25% en peso y aproximadamente 45% en peso de e.a. Si el concentrado se aplica como una composición lista para usar, la concentración de glifosato comprende típicamente entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 3% en peso de e.a., y más preferentemente entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 2% en peso de e.a.

[00105] Cuando se expresa como un porcentaje en peso basado en el peso total del concentrado de glifosato, las composiciones concentradas sólidas de la invención se formulan para que incluyan glifosato a una concentración de al menos 5% en peso aproximadamente de glifosato

(equivalente ácido o e.a.), preferentemente al menos 20% en peso aproximadamente de e.a. y más preferentemente al menos 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ó 95% en peso aproximadamente de e.a. o más. La concentración de glifosato varía en un rango, por ejemplo, entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 97% en peso de e.a., más preferentemente entre aproximadamente 30% en peso y aproximadamente 85% en peso de e.a. y aún más preferentemente entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 75% en peso de e.a.

[00106] Las composiciones en aerosol de la invención se formulan para la aplicación de al menos 1 galón aproximadamente de la composición en aerosol por acre, preferentemente al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ó 20 galones por acre aproximadamente o más. El volumen de rociado de la composición en aerosol varía en un rango, por ejemplo, entre aproximadamente 1 galón y aproximadamente 100 galones por acre, más preferentemente entre aproximadamente 2 galones y aproximadamente 40 galones por acre y más preferentemente entre aproximadamente 2 galones y aproximadamente 5 galones por acre para una aplicación aérea y entre aproximadamente 5 galones y aproximadamente 20 galones por acre para una aplicación a nivel del suelo. En dichas composiciones en aerosol el glifosato es aplicado a plantas transgénicas de algodón tolerantes a glifosato a una dosis entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 1,125 lb de e.a. de glifosato/A o entre aproximadamente 0,84 y aproximadamente 1,26 kg de e.a. de glifosato/ha.

PREPARACIÓN DE LAS COMPOSICIONES DE GLIFOSATO

[00107] A menos que se indique de otra manera en la presente, las

composiciones herbicidas de la invención que incluyen uno o más agentes protectores de PMIDA o protectores pueden ser preparadas en el sitio por el usuario final poco antes de su aplicación al follaje de la vegetación a matar o controlar por mezclado en una solución acuosa de (i) una composición de glifosato, (ii) un protector y (iii) cualquier componente opcional, tal como un agente tensioactivo adecuado u otro(s) adyuvante(s). Dichas composiciones se denominan típicamente composiciones para "mezcla para tanque". Típicamente, las composiciones herbicidas de la presente invención que están listas para ser aplicadas directamente al follaje se pueden elaborar con la concentración de glifosato descrita en otra parte en la presente. En una realización, se provee una composición o mezcla de aditivos al usuario final para suministrar el protector de PMIDA que se agregará a la mezcla para tanque. La composición o mezcla de aditivo puede incluir opcionalmente un agente tensioactivo y/u otros componentes adyuvantes típicos en la mezcla para tanque de glifosato y se puede proveer como un líquido o un sólido. Por ejemplo, al usuario final se le puede suministrar un sachét de material sólido que se puede agregar a la solución acuosa y mezclar para disolver el material.

[00108] Como alternativa, las composiciones herbicidas de la invención se le pueden suministrar al usuario final ya formuladas, ya sea a la dilución deseada para la aplicación (es decir, composiciones "listas para usar") o que requieren una dilución, dispersión o disolución en agua por parte del usuario final (es decir, composiciones "concentradas"). Dichos concentrados preformulados pueden ser líquidos o sólidos particulados.

[00109] Con respecto a los sólidos particulados, o formulaciones secas, de la presente invención, se debe tener en cuenta que éstos se pueden

encontrar en la forma de polvos, pelets, tabletas, escamas o gránulos. Estas formulaciones secas típicamente se dispersan o disuelven en agua antes del uso. Preferentemente, no hay constituyentes sustancialmente insolubles en agua a niveles sustanciales en tales formulaciones de modo que las formulaciones son entonces sustancialmente solubles en agua. En las formulaciones secas de la presente invención, el propio glifosato puede proveer el soporte para los demás constituyentes de la formulación o pueden contener ingredientes inertes adicionales que suministran dicho soporte. Un ejemplo de un ingrediente de soporte inerte que se puede usar de acuerdo con la presente invención es el sulfato de amonio. El especialista en el arte comprenderá que, tal como se utiliza en la presente, el término "seco" no implica que las formulaciones secas de la presente invención se encuentren un 100% libres de agua. Típicamente, las formulaciones secas de la presente invención comprenden entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 5% (en peso) de agua. Se prefiere que las formulaciones secas de la presente invención contengan menos que aproximadamente 1% (en peso) e agua. Además, al menos para algunas realizaciones se prefiere que el sólido particulado exhiba un índice de disolución no mayor que 5 minutos aproximadamente, 4 minutos aproximadamente, 3 minutos aproximadamente, 2 minutos aproximadamente o aún 1 minuto aproximadamente.

[00110] Las formulaciones secas, solubles en agua o dispersables en agua acordes con la presente invención se pueden producir utilizando cualquier proceso conocido en el arte, incluyendo secado por aspersión, aglomeración en lecho fluido, granulación en bandejas o extrusión. En las formulaciones secas, el glifosato puede encontrarse como una sal o como un ácido. Las

formulaciones que contienen glifosato ácido pueden contener opcionalmente un aceptor de ácidos, tal como un carbonato o bicarbonato de amonio o de un metal alcalino, fosfato diácido de amonio o semejantes, de modo que con la disolución o dispersión en agua por parte del usuario se obtiene una sal de glifosato soluble en agua.

[00111] La presente invención también abarca formulaciones concentradas líquidas que tienen una fase acuosa donde el glifosato está presente predominantemente en la forma de una sal y una fase no acuosa que opcionalmente contiene un segundo ingrediente activo herbicida que es relativamente insoluble en agua. Dichas formulaciones incluyen a modo ilustrativo emulsiones (incluyendo macro y microemulsiones y los tipos de agua-en-aceite, aceite-en-agua y agua-en-aceite-en-agua), suspensiones y suspoemulsiones. La fase no acuosa puede comprender opcionalmente un componente microencapsulado, por ejemplo un herbicida microencapsulado. En las formulaciones de la invención que tienen una fase no acuosa, la concentración de e.a. de glifosato en la composición como un todo se encuentra no obstante dentro de los rangos indicados en la presente para formulaciones concentradas acuosas.

[00112] Cabe destacar que las composiciones herbicidas en aerosol de la presente invención se aplican como soluciones o dispersiones acuosas, ya sea si son elaboradas como listas para la aplicación o si son el resultado de una dilución adicional de un concentrado líquido de glifosato o de la adición de agua a un concentrado sólido particulado de glifosato. Sin embargo, el término "acuoso", tal como se utiliza en la presente, no pretende excluir la presencia de una pequeña cantidad de un solvente no acuoso, en tanto el solvente

predominante presente sea agua. Las composiciones herbicidas en aerosol, también conocidas como mezclas para tanque, contienen típicamente entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 2% en peso por volumen (p/v) de e.a. de glifosato y más típicamente 1% p/v aproximadamente de e.a.

APLICACIÓN

[00113] En términos generales, la presente invención está dirigida además a un método para matar o controlar malezas o vegetación no deseada en un campo que contiene un cultivo (por ejemplo, de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato que poseen una mayor tolerancia a glifosato en los tejidos vegetativos y reproductores). En una realización, el método comprende los pasos de diluir un concentrado acuoso de glifosato o diluir un concentrado sólido particulado de glifosato en un volumen adecuado de agua para formar una mezcla para tanque y aplicar una cantidad eficaz como herbicida de la mezcla para tanque al follaje de plantas de algodón transformadas genéticamente para tolerar glifosato, y simultáneamente al follaje de malezas que crecen en la proximidad de dichas plantas. Este método de uso da como resultado el control de las malezas o de la vegetación no deseada al tiempo que deja las plantas de algodón sustancialmente sanas.

[00114] Se debe tener en cuenta que en tanto la presente invención está dirigida particularmente a matar o controlar las malezas o la vegetación no deseada en un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato tales como el algodón ROUNDUP READY y el algodón ROUNDUP READY FLEX que son susceptibles a una necrosis foliar inducida por PMIDA después de una aplicación foliar superficial de herbicidas de glifosato, las composiciones herbicidas de glifosato y los métodos de control de malezas

descritas en la presente no se limitan a dicha aplicación y se pueden emplear eficazmente en general en el manejo de malezas para matar o controlar el crecimiento de la vegetación no deseada en tierras de cultivo, así como en otras aplicaciones industriales y residenciales.

[00115] La práctica de la presente invención se puede emplear para matar o controlar el crecimiento de una amplia variedad de plantas no deseadas, incluyendo especies de malezas de hojas anchas y de pastos anuales y perennes, mediante la aplicación a los tejidos foliares de las plantas de las composiciones acuosas de glifosato de la presente invención. Las especies de plantas dicotiledóneas anuales particularmente importantes incluyen, en un sentido no limitativo, alcotán (*Abutilon theophrasti*), amaranto (*Amaranthus spp.*), juana la blanca (*Borreria spp.*), colza oleaginosa, canola, nabo, etc. (*Brassica spp.*), comelina (*Commelina spp.*), alfilerillo (*Erodium spp.*), girasol (*Helianthus spp.*), campanilla (*Ipomoea spp.*), morenita (*Kochia scoparia*), malva (*Malva spp.*), enredaderas anuales, etc. (*Poligonum spp.*), verdolaga (*Portulaca spp.*), cardo ruso (*Salsola spp.*), afata (*Sida spp.*), mostaza salvaje (*Sinapis arvensis*) y abrojo (*Xanthium spp.*).

[00116] Las especies de plantas monocotiledóneas anuales particularmente importantes que se pueden matar o controlar usando las composiciones de la presente invención incluyen, en un sentido no limitativo, avena salvaje (*Avena fatua*), grama misionera (*Axonopus spp.*), bromo pubescente (*Bromus tectorum*), yerba mala (*Digitaria spp.*), capín (*Echinocloa crus-galli*), grama pie de ganso (*Eleusine indica*), ryegrass anual (*Lolium multiflorum*), arroz (*Oryza sativa*), otocloa (*Ottocloa nodosa*), grama bahiana (*Paspalum notatum*), alpiste (*Phalaris spp.*), cola de zorro (*Setaria spp.*), trigo

(*Triticum aestivum*) y maíz (*Zea mays*).

[00117] Las especies de plantas dicotiledóneas perennes particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención incluyen, en un sentido no limitativo, artemisa pegajosa (*Artemisia spp.*), algodoncillo (*Asclepias spp.*), cardo canadiense (*Cirsium arvense*), enredadera de campo (*Convolvulus arvensis*) y kudzú (*Pueraria spp.*).

[00118] Las especies de plantas monocotiledóneas perennes particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención incluyen, en un sentido no limitativo, carricillo de los canales (*Brachiaria spp.*), gramón (*Cynodon dactylon*), cebollín amarillo (*Cyperus esculentus*), cebollín púrpura (*C. rotundus*), grama (*Elymus repens*), alang-alang (*Imperata cylindrica*), ryegrass perenne (*Lolium perenne*), pasto de guinea (*Panicum maximum*), pasto miel (*Paspalum dilatatum*), caña (*Phragmites spp.*), alepo (*Sorghum halepense*) y espadaña (*Typha spp.*).

[00119] Otras especies de plantas perennes particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención incluyen, en un sentido no limitativo, cola de caballo (*Equisetum spp.*), helecho (*Pteridium aquilinum*), zarzamora (*Rubus spp.*) y tojo (*Ulex europaeus*).

[00120] La composición herbicida de la presente invención se aplica a las plantas a una dosis suficiente como para obtener los efectos biológicos deseados: el control del crecimiento de malezas sin inducir una necrosis foliar significativa en las plantas de algodón. Estas dosis de aplicación se expresan habitualmente como cantidad de glifosato por unidad de área tratada, por ejemplo gramos por hectárea (g/ha). Lo que constituye un "efecto deseado" varía de acuerdo con las normas y la práctica de aquellos que investigan,

desarrollan, comercializan y usan las composiciones y la selección de las dosis de aplicación que son eficaces como herbicida para una composición de la invención es propia del conocimiento del especialista en el arte. Típicamente, la cantidad de la composición aplicada por unidad de área para obtener un 85% de control de una especie de maleza medido por una reducción del crecimiento o mortalidad se usa a menudo para definir una dosis comercialmente eficaz.

[00121] La selección de las dosis de aplicación que son eficaces como herbicida para una composición de la invención es propia del conocimiento del científico agronómico común. Los especialistas en el arte comprenderán asimismo que las condiciones individuales de las plantas, el clima y las condiciones de crecimiento, así como los ingredientes activos específicos y su relación ponderal en la composición, afectarán el grado de eficacia herbicida lograda con la práctica de esta invención.

[00122] Las composiciones herbicidas en aerosol incluidas en la presente invención pueden ser aplicadas al follaje de las plantas a tratar utilizando cualquiera de los métodos apropiados bien conocidos por los especialistas en el arte, incluyendo técnicas de aplicación aérea y de aplicación al suelo (por ejemplo, un pulverizador terrestre, un pulverizador manual, un aplicador de mecha, etc.).

[00123] Si se deseara, el usuario puede mezclar uno o más adyuvantes con la composición de la invención y el agua de dilución cuando prepara la composición de aplicación. Dichos adyuvantes pueden incluir un agente tensioactivo adicional y/o una sal inorgánica tal como sulfato de amonio con el propósito aumentar aún más la eficacia herbicida.

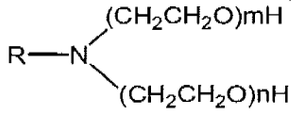
COMPONENTES DE FORMULACIÓN OPCIONALES

[00124] Las formulaciones de glifosato comprenden típicamente adyuvantes que aumentan la eficacia herbicida del glifosato o aumenta de otra la estabilidad de la formulación. Por ejemplo, las sales de glifosato generalmente requieren de la presencia de un agente tensioactivo adecuado para optimizar su captación en la planta. Tal como se utiliza en la presente, un "agente tensioactivo" pretende incluir un amplio rango de adyuvantes que se pueden agregar a las formulaciones herbicidas de glifosato para aumentar la eficacia herbicida de las mismas en comparación con la eficacia de la sal de glifosato en ausencia de dicho adyuvante. En particular, los agentes tensioactivos facilitan la traslocación de glifosato a través de la superficie cerosa de las hojas y hacia el interior de la planta. El agente tensioactivo se puede proveer en la formulación y/o puede ser incorporado por el usuario final a una composición en aerosol diluida.

[00125] Las clases de agentes tensioactivos que se han formulado con glifosato incluyen agentes catiónicos, no iónicos; aniónicos, anfotéricos, zwiteriónicos y mezclas de los mismos. Los agentes tensioactivos que típicamente tienden a proveer la mejora más útil para el glifosato comprenden en general, pero no exclusivamente, los agentes tensioactivos catiónicos. Los ejemplos de clases de agentes tensioactivos catiónicos incluyen alcoxilatos de alquilamina (incluyendo eteraminas y diaminas) tal como alcoxilato de seboamina, alcoxilato de cocoamina, alcoxilato de eteramina, alcoxilato de seboetilendiamina y alcoxilatos de amidoamina; aminas de alquilamina cuaternaria tal como alquilaminas cuaternarias alcoxiladas (por ejemplo, alquilaminas cuaternarias etoxiladas o alquilaminas cuaternarias propoxiladas); acetatos de alquilamina tal como acetato de seboamina o acetato de

octilamina; óxidos de amina tal como óxidos de amina etoxilada (por ejemplo, óxido de N,N-bis(2-hidroxietil)cocoamina), óxidos de amina no etoxilada (por ejemplo, óxido de cetildimetilamina) y óxidos de amidoamina; y sales de amonio cuaternario. Los agentes tensioactivos catiónicos adecuados se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nº: 3.853.530, 5.750.468, 5.668.085, 5.317.003 y 5.464.807, Patente de Europa Nº: 0274369, publicación de Patente Internacional Nº: WO 95/33379 y publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº: 2003/0104943 A1, cuyos contenidos se incorporan por completo en la presente a modo de referencia.

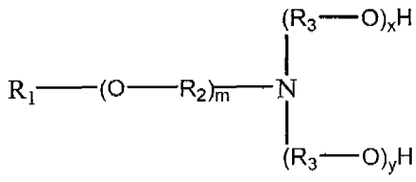
[00126] Una clase preferida de agentes tensioactivos catiónicos utilizados comúnmente en las formulaciones de glifosato comprende alquilaminas etoxiladas de fórmula (3):



(3)

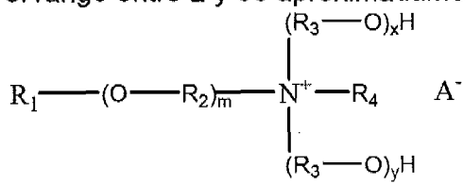
donde m + n comprende entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25 y R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 22 átomos de carbono. Preferentemente, R es un grupo coco o sebo. Los ejemplos de dichas alquilaminas incluyen TRYMEEN 6617 (de Cognis) y ETOMEEN C/12, C/15, C/20, C/25, T/12, T/15, T/20 y T/25 (de Akzo Nobel), donde "C" indica que R es coco y "T" indica que R es sebo.

[00127] Otra clase preferida de agentes tensioactivos catiónicos utilizados comúnmente en las formulaciones de glifosato comprenden eteraminas tal como las que se describen en la Patente de EE.UU. Nº: 5.750.468 incluyendo las que son de las siguientes fórmulas (4) a (6):



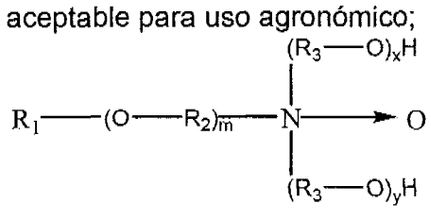
(4)

donde R_1 es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo de C_6-C_{22} aproximadamente de cadena lineal o ramificada, m es un número promedio entre 1 y 10 aproximadamente, R_2 en cada uno de los grupos m (O-R_2) es independientemente C_1-C_4 alquileno, los grupos R_3 son independientemente C_1-C_4 alquileno, y x e y son números promedio tales que x + y se encuentra en el rango entre 2 y 60 aproximadamente;



(5)

donde R_1 es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo de C_6-C_{22} aproximadamente de cadena lineal o ramificada, m es un número promedio entre 1 y 10 aproximadamente, R_2 en cada uno de los grupos m (O-R_2) es independientemente C_1-C_4 alquileno, los grupos R_3 son independientemente C_1-C_4 alquileno, R_4 es C_1-C_4 alquilo, x e y son números promedio tales que x + y se encuentra en el rango entre 0 y 60 aproximadamente y A^- es un anión aceptable para uso agronómico;



(6)

donde R_1 es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo de C_6-C_{22} aproximadamente de cadena lineal o ramificada, m es un número promedio entre 1 y 10 aproximadamente, R_2 en cada uno de los grupos m (O-R_2) es

independientemente C_1-C_4 alquileno, los grupos R_3 son independientemente C_1-C_4 alquileno y x e y son números promedio tales que x + y se encuentra en el rango entre 2 y aproximadamente 60.

[00128] Los ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos preferidos incluyen alquilpoliglucósidos, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol etoxilados, aceite de castor etoxilado, ésteres de azúcares reducidos etoxilados, ésteres de alcoholes polihídricos, amidas etoxiladas, ésteres de polietilenglicol etoxilado, alquilfenoles etoxilados, arilfenoles etoxilados, etoxilatos de alcoholes grasos, copolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de propileno, organosiliconas, fluoro-orgánicos y mezclas de los mismos.

[00129] Los ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos preferidos incluyen fosfato ésteres y diésteres polialcoxilados; jabones grasos tales como seboato de amonio y estearato de sodio; alquilsulfatos tal como alcohol C_{8-10} sulfato de sodio, oleílsulfato de sodio y laurilsulfato de sodio; aceites sulfatados tales como aceite de castor sulfatado; éter sulfatos tales como lauriléter sulfato de sodio, lauriléter sulfato de amonio y nonilfenoléter sulfato de amonio; sulfonatos tales como sulfonatos de petróleo, alquilbencensulfonatos (por ejemplo, dodecilbencensulfonato de sodio (lineal) o dodecilbencensulfonato de sodio (ramificado)), alquilnaftalensulfonatos (por ejemplo, dibutilnaftalensulfonato de sodio), alquilsulfonatos (por ejemplo, alfa-olefinsulfonatos), sulfosuccinatos tales como dialquilsulfosuccinatos (por ejemplo, dioctilsulfosuccinato de sodio) y monoalquilsulfosuccinato y succinamidas (por ejemplo, laurilsulfosuccinato disódico y N-alquilsulfosuccinamato disódico); amidas sulfonatadas tal como N-metil-N-coco-taurato de sodio; isetionatos tal como cocoílisetionato de sodio; N-

acilsarcosinatos tal como N-lauroílsarcosina, laurilsarcosinato de sodio, cocoílsarcosinato de sodio y miristoílsarcosinato de sodio; y fosfatos tales como fosfatos de alquiléter etoxilados y fosfatos de alquilariléter etoxilados; ácidos carboxílicos y grasos saturados tal como ácido butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, palmítico, mirístico o esteárico; y ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido palmitoleico, oleico, linoleico o linoleico.

[00130] Los ejemplos de agentes tensioactivos anfotéricos incluyen las betaínas tales como betaínas simples (por ejemplo, cocodimetilbetaína), sulfobetaínas, amidobetaínas y cocoamidosulfobetaínas; compuestos de imidazolinio tales como lauroanfodiacetato disódico, cocoanfoacetato de sodio, cocoanfopropionato de sodio, cocoaminodipropionato disódico y cocoanfohidroxipropilsulfonato de sodio; y otros agentes tensioactivos anfotéricos tales como alquilhidroxietilglicinas (por ejemplo, N-alquíl, N,-bis(2-hidroxietil)glicina) y alquilaminadipropionatos.

[00131] La formulación de glifosato de la invención puede comprender cualquier combinación de los agentes tensioactivos descritos precedentemente en tanto el agente tensioactivo no induzca una necrosis foliar significativa en plantas de algodón cuando se formula en la composición de glifosato. En una combinación que se describe en la publicación de Patente Internacional Nº: WO 00/15037, se combina un agente tensioactivo de alquilpoliglicósido con un agente tensioactivo de una alquilamina alcoxilada. Dicha combinación de agentes tensioactivos se puede usar en la composición de glifosato de la presente invención y aplicar a las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato sin inducir una necrosis foliar significativa si se controla el contenido de PMIDA de la composición y/o si se agrega un protector de PMIDA a la

composición de glifosato (por ejemplo, un humectante, iones de metales, un absorbente de luz o un antioxidante).

[00132] Otros aditivos y adyuvantes que típicamente se emplean en las formulaciones de glifosato se pueden combinar con, o incluir en, las composiciones de glifosato de la presente invención. Por ejemplo, urea, sulfato de amonio, modificadores de la viscosidad, dispersantes, solventes orgánicos, glicoles, soluciones amortiguadoras, agentes antiespumantes, ácidos dicarboxílicos y/o ácidos policarboxílicos son todos aditivos adecuados.

[00133] Opcionalmente, una o más de las composiciones de la presente invención pueden comprender además uno o más pesticidas adicionales, tal como por ejemplo, ingredientes activos herbicidas solubles en agua o ingredientes activos herbicidas insolubles en agua, incluyendo sin restricciones acifluorfen, asulam, benazolina, bentazón, bialafos, bispiribac, bromacilo, bromoxinilo, carfentrazona, clorambeno, 2,4-D, 2,4-DB, dalapón, dicamba, diclorprop, diclofop, difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, fluoroglicofeno, fomesafen, fosamina, glufosinato, haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinilo, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, ácido sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA, acetoclor, aclonifen, alaclor, ametrin, amidosulfurón, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, benfluralina, benfuresato, bensulfurón-metilo, bensulida, benzofenap, bifenox, bromobutida, bromofenoxim, butaclor, butamifos, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrole, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifen, clorbromurón, cloridazón, clorimurón-etilo, clornitrofen, clorotolurón, clorprofam, clorsulfurón, clortal-dimetilo, clortiamida, cinmetilina,

cinosulfurón, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, cloransulam-metilo, cianazina, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidim, cihalofop-butilo, daimurón, desmedifam, desmetrina, diclobenilo, diclofop-metilo, diflufenican, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, diurón, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón-metilo, etofumesato, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenurón, flamprop-metilo, flazasulfurón, fluazifop-butilo, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofen-etilo, flupoxam, flurenol, fluridona, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafen, halosulfurón, haloxifop-metilo, hexazinona, imazosulfurón, indanofan, isoproturón, isourón, isoxaben, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofeno, lenacilo, linurón, mefenacet, metamitrón, metazaclor, metabenztiazurón, metildimrón, metobenzurón, metobromurón, metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, naptalam, neburón, nicosulfurón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, oxifluorfen, pebulato, pendimetalina, pentanoclor, pentoxazona, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfurón, prodiamina, prometón, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufen-etilo, pirazolinato, pirazosulfurón-etilo, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metilo, quinclorac, quinmerac, quizalofop-etilo, rimsulfurón, setoxidim, sidurón, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón, sulfosulfurón, tebutam, tebutiurón, terbacilo, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tifensulfurón, tiobencarb, tiocarbazilo, trialcoxidim, trialato, triasulfurón, tribenurón, trietazina, trifluralina, triflusulfurón y

vernolato.

[00134] En una realización, el concentrado o la composición en aerosol de glifosato se prepara a partir de un producto elaborado de glifosato de grado técnico que comprende al menos 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 ó 99% en peso aproximadamente de equivalente ácido de glifosato (e.a.); menos que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 ó 0,60% en peso aproximadamente de PMIDA (sobre una base de equivalente ácido); y ácido aminometilfosfónico (AMPA), donde la relación ponderal de PMIDA a AMPA no es mayor que 0,18:1, 0,19:1, 0,20:1, 0,21:1, 0,22:1, 0,23:1, 0,24:1 ó 0,25:1, siendo los porcentajes en peso sobre una base seca. Preferentemente, la concentración de glifosato es de al menos un 95% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

[00135] En otra realización, el concentrado o la composición en aerosol de glifosato se prepara a partir de un producto elaborado de glifosato de grado técnico que comprende al menos un 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 ó 99% en peso aproximadamente de equivalente ácido de glifosato (e.a.); menos que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14 ó 0,15% en peso aproximadamente de PMIDA (sobre una base de equivalente ácido); y un producto secundario seleccionado entre no más que 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 ó 0,7% en peso aproximadamente de N-formilglifosato (NFG) o no más que 0,01, 0,02 ó 0,03% en peso aproximadamente de ácido N-metil-imindiacético (NMIDA), siendo los porcentajes en peso sobre una base seca. Preferentemente, la concentración de glifosato es de al menos un 95% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

[00136] La composición herbicida concentrada acuosa de la invención

comprende, por ejemplo, al menos 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ó 600 o más gramos de glifosato por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido), menos que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ó 5 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de PMIDA y AMPA, donde la relación ponderal de PMIDA a AMPA no es mayor que 0,25:1.

[00137] En otra realización, la composición herbicida concentrada acuosa comprende al menos 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ó 600 o más gramos de glifosato por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido), menos que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ó 5 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de PMIDA y al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

[00138] En una realización, la composición herbicida de glifosato de acuerdo con la presente invención se encuentra en la forma de un concentrado acuoso y comprende glifosato (por ejemplo, N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma), PMIDA, un componente de agente tensioactivo que comprende un agente tensioactivo catiónico y un agente protector de iones metálicos que forma un complejo o una sal en la composición con el PMIDA o un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial de la misma. La relación molar del agente protector de iones metálicos, que comprende uno o más iones de metales, a equivalente ácido de PMIDA es típicamente de al menos aproximadamente 0,4:1, al menos

aproximadamente 0,45:1, al menos aproximadamente 0,5:1, al menos aproximadamente 0,55:1, al menos aproximadamente 0,6:1, al menos aproximadamente 0,65:1, al menos aproximadamente 0,7:1, al menos aproximadamente 0,75:1, al menos aproximadamente 0,8:1, al menos aproximadamente 0,85:1, al menos aproximadamente 0,9:1 o al menos aproximadamente 0,95:1. Preferentemente, la concentración PMIDA en el producto elaborado de glifosato de grado técnico a partir del cual se formulan dichos concentrados se mantiene por debajo de 3000 ppm aproximadamente, más preferentemente entre aproximadamente 1200 y aproximadamente 2500 ppm, de modo tal que la protección efectiva de la composición concentrada se puede obtener con una relación molar de agente protector de iones metálicos a equivalente ácido de PMIDA que comprende entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 6:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 5:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 3:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2,5:1 y preferentemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1.

[00139] En dichas formulaciones concentradas acuosas, se prefiere que el glifosato se encuentre predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de N-(fosfonometil)glicina seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sales de alquilamina y mezclas o combinaciones de los mismos. De acuerdo con una realización especialmente preferida, el glifosato se encuentra predominantemente en la forma de la sal de potasio y la concentración de la sal de glifosato es de al menos 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ó 600 o más gramos por litro aproximadamente sobre

una base de equivalente ácido. Los ejemplos de componentes de agente tensioactivo catiónico preferidos para su uso en dichos concentrados incluyen las alquilaminas etoxiladas de fórmula (3) y las eteraminas de las fórmulas (4) a (6). Preferentemente, el agente protector de iones metálicos comprende hierro polivalente (por ejemplo, Fe(III)) y convenientemente puede derivar de sulfato férrico y luego se puede combinar con ácido cítrico como ligando solubilizante en la composición concentrada según se describió precedentemente. Como alternativa, se puede usar citrato de hierro en la formulación de dichos concentrados protegidos con iones de hierro.

PROCESOS DE ELABORACIÓN DE GLIFOSATO

[00140] En un proceso preferido para elaborar glifosato, se hace reaccionar una solución acuosa de ácido N-(fosfonometil)imindiacético (PMIDA) con un agente oxidante en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser, por ejemplo, el carbón activado particulado descrito por Chou en la Patente de EE.UU. Nº: 4.624.937, un catalizador de un metal noble sobre carbón como describieron Ebner et al. en la Patente de EE.UU. Nº: 6.417.133 o una composición de metal de transición/nitrógeno sobre carbón como se describe en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. Nº: 2004/0010160 A1; publicación de Patente Internacional Nº: WO 2005/016519 A1; y en la Solicitud copendiente y coasignada de Patente de EE.UU. Nº: _____, presentada el 17 de febrero, 2006, con el título CATALIZADORES QUE CONTIENEN METALES DE TRANSICIÓN Y COMBINACIONES DE CATALIZADORES QUE INCLUYEN CATALIZADORES QUE CONTIENEN METALES DE TRANSICIÓN Y PROCESOS PARA SU PREPARACIÓN Y SU USO COMO CATALIZADORES DE OXIDACIÓN [*TRANSITION METAL-*

CONTAINING CATALYSTS AND CATALYST COMBINATIONS INCLUDING TRANSITION METAL-CONTAINING CATALYSTS AND PROCESSES FOR THEIR PREPARATION AND USE AS OXIDATION CATALYSTS] (Nº de caso del abogado MTC 6887.501), cuyos contenidos se incorporan expresamente en la presente a modo de referencia.

[00141] Convencionalmente, la reacción de oxidación tiene lugar en uno o más tanques reactores con agitación, donde el catalizador forma una lechada en una solución acuosa de PMIDA. El o los reactores pueden operar por lotes o en modo continuo. Cuando la reacción tiene lugar en modo continuo, se hace pasar el medio de reacción acuoso a través de una pluralidad de tanques reactores continuos con agitación (CSTR) en serie. El agente oxidante es preferentemente oxígeno molecular, aunque también se pueden utilizar otros oxidantes tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno u ozono. Cuando se emplea oxígeno molecular, la reacción tiene lugar convenientemente a una temperatura en el rango entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 140°C, más típicamente en el rango entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 120°C. Cuando se usa un catalizador particulado de un metal noble, típicamente forma una lechada en la solución de reacción a una concentración que comprende entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 5% en peso.

[00142] En las series de CSTR, la temperatura de cada reactor se controla independientemente, pero típicamente cada reactor funciona sustancialmente en el mismo rango de temperatura que los demás. Preferentemente, la temperatura se controla a un nivel que permita mantener al glifosato en solución y lograr una oxidación sustancial del producto secundario

334

formaldehído y ácido fórmico, sin una formación excesiva de ningún producto secundario de ácido imindiacético (IDA), que típicamente es el resultado de la oxidación de PMIDA, o un producto secundario de ácido aminometilfosfónico (AMPA), que típicamente es el resultado de la oxidación de glifosato. La formación de cada uno de estos productos secundarios tiende a incrementar con la temperatura, con formación de IDA principalmente en el primer o segundo reactor donde la concentración de PMIDA es alta y con formación de AMPA principalmente en el último o penúltimo reactor donde la concentración de glifosato es relativamente alta. Cuando el oxidante es oxígeno molecular, se puede introducir independientemente en uno o más, preferentemente en todos, de la serie de CSTR. Típicamente, la presión de oxígeno se encuentra en el rango entre aproximadamente 15 y aproximadamente 300 psig, más típicamente en el rango entre aproximadamente 40 y aproximadamente 150 psig. Cuando los CSTR se disponen para un flujo en cascada sin bombas de transferencia de intermediarios, la presión en cada CSTR sucesivo preferentemente es menor que la presión en el CSTR inmediatamente precedente con el fin de asegurar un diferencial positivo para promover el avance del flujo. Típicamente, la presión de oxígeno en el primero de la serie de CSTR opera a un nivel que se aproxima a la presión nominal del recipiente, en tanto cada uno de los reactores restantes en la serie funciona a una presión que se encuentra dentro del valor nominal pero también suficientemente por debajo de la presión que prevalece en el reactor inmediatamente precedente para asegurar el avance del flujo. Por ejemplo, en un sistema que comprende tres de tales reactores en serie, el primer reactor puede funcionar a una presión en el rango entre aproximadamente 105 y aproximadamente 125 psig, el

segundo reactor entre aproximadamente 85 y aproximadamente 100 psig y el tercer reactor entre aproximadamente 60 y aproximadamente 80 psig.

[00143] En la Figura 1 se ilustra un proceso que comprende una serie de CSTR para la producción de glifosato. La oxidación catalítica de PMIDA se realiza en una serie de CSTR 101 a 105 en cada uno de los cuales se hace reaccionar una solución acuosa de PMIDA con oxígeno molecular en presencia de un catalizador particulado formando una lechada en el medio acuoso. La lechada de reacción que sale del CSTR final 105 es dirigida a un filtro para retener el catalizador 107, donde el catalizador particulado es separado para su reciclaje al sistema de reacción. Para la recuperación del producto de glifosato, la solución de reacción filtrada se divide entre un cristalizador de vacío 109, que típicamente opera sin una entrada sustancial de calor (es decir, adiabáticamente) y un cristalizador evaporador 111 donde el agua es separada de la fase acuosa por transferencia de calor de un líquido de transferencia de calor tal como vapor. Se deja que se asiente la lechada de cristalización 113 producida en el cristalizador de vacío 109 y se decanta el sobrenadante de licor madre 115, que contiene algo de PMIDA sin reaccionar, y puede ser reciclado al sistema de reacción, típicamente al CSTR 101. El producto sólido de glifosato de grado técnico se puede recuperar del fondo de la lechada 117 que sale del paso de decantación. De acuerdo con el proceso alternativo opcional ilustrado en la Figura 1, la lechada concentrada del cristalizador de vacío 117 proveniente de la decantación se divide en dos fracciones. Una fracción 119 se mezcla con la lechada de cristales que sale del cristalizador evaporador 111 y es dirigida hacia una centrífuga 121 que separa un producto de glifosato ácido sólido, cristalino de grado técnico que se puede usar o comercializar en la

forma de la torta húmeda sólida de la centrífuga. La otra fracción de lechada de fondo del cristalizador de vacío 123 es dirigida a otra centrífuga 125 que separa un producto sólido cristalino que se usa para preparar una solución concentrada de una sal de glifosato. Para tal fin, los sólidos que salen de la centrífuga 125 son dirigidos hacia un tanque de reposición de sales 127 donde son neutralizados con una base, tal como hidróxido de potasio (KOH) o isopropilamina, en un medio acuoso hasta una concentración típica entre 400 y 650 gramos por litro aproximadamente, de equivalente ácido.

[00144] El licor madre 129 de la centrífuga 125 contiene típicamente PMIDA en una proporción suficiente como para justificar el reciclaje del mismo hacia el reactor 101. El licor madre 131 de la centrífuga 121 se divide en una fracción de purga 133 que es eliminada del proceso y una fracción de reciclaje 135 que es devuelta al cristalizador evaporador 111.

[00145] Además de PMIDA sin reaccionar, la solución de reacción contiene típicamente proporciones pequeñas de otras impurezas que son inocuas pero en general ineficaces como herbicidas, y que pueden comprometer el paso de cristalización y/o reducir la productividad. En última instancia deben ser eliminadas del proceso, en parte a través de la purga 133 y en parte como componentes menores de productos de glifosato. Para equilibrar la proporción de impurezas purgadas en la fracción 133 con las eliminadas en el producto de sal concentrada acuosa, se provee una línea de transferencia del licor madre 139 para una transferencia opcional del licor madre de la línea 135 al tanque de neutralización 127.

[00146] En la Figura 2 se ilustra un refinamiento modesto del proceso de la Figura 1 donde la lechada de cristales que sale del cristalizador evaporador

111 se divide entre la centrífuga 121 y una centrífuga paralela 137. La torta húmeda de la centrífuga 121 se retira del proceso y se puede utilizar o comercializar como un producto sólido de glifosato de grado técnico, pero la torta húmeda de la centrífuga 137 es dirigida al tanque 127 para su uso en la preparación de un concentrado de sal de glifosato. El licor madre que drena de ambas centrífugas 121 y 137 se combina como e flujo 131 que se divide entre el flujo de purga 133 y el flujo 135 que es reciclado al cristalizador evaporador.

[00147] Durante la operación del proceso de oxidación continuo representado en las Figuras 1 y 2, se introduce de forma continua una lechada que comprende una solución acuosa que típicamente comprende entre aproximadamente 6,5% y aproximadamente 11% en peso de PMIDA en el CSTR 101. El medio de reacción acuoso formado en el CSTR 101 típicamente puede contener entre aproximadamente 2% y aproximadamente 5% en peso de un catalizador particulado de metal noble suspendido en la misma. Por ejemplo, el catalizador puede comprender el catalizador bifuncional de un metal noble sobre carbón que se describe en las Patentes de EE.UU. Nº: 6.417.133, 6.603.039, 6.586.621, 6.963.009 y 6.956.005 y la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. Nº: 2006/0020143, que se incorporan expresamente en la presente a modo de referencia. Se inyecta una fuente de oxígeno, por ejemplo, aire, o preferentemente aire enriquecido con oxígeno o bien, oxígeno sustancialmente puro, en el medio de reacción acuoso dentro del reactor 101 a una presión en el rango entre aproximadamente 105 y aproximadamente 125 psig y la reacción típicamente tiene lugar a una temperatura en el rango entre aproximadamente 90° y aproximadamente 115°C. Típicamente, la conversión de PMIDA en glifosato, en el rango entre aproximadamente 82% y

aproximadamente 85%, tiene lugar en el reactor 101. La solución de reacción que contiene la lechada con el catalizador que sale del CSTR 101 fluye hacia el CSTR de la segunda etapa 103 que funciona sustancialmente bajo las mismas condiciones de temperatura que CSTR 101, pero con inyección de oxígeno a una presión de oxígeno en el rango entre aproximadamente 85 y aproximadamente 100 psig. La conversión de PMIDA lograda a la salida del reactor 103 se encuentra típicamente en el rango entre aproximadamente 90% y aproximadamente 97% (es decir, la conversión dentro del segundo reactor comprende entre aproximadamente 8% y aproximadamente 15%, básico, del PMIDA cargado en el reactor 101).

[00148] La solución de reacción con lechada de catalizador que sale de CSTR 103 fluye hacia un tercer CSTR 105. El oxígeno se inyecta en el reactor 105 a una presión en el rango entre aproximadamente 60 y aproximadamente 80 psig. Típicamente, la temperatura de la solución de reacción en el reactor 105 se mantiene sustancialmente en el mismo rango que en los reactores 101 y 103. La conversión de PMIDA en el reactor 103 comprende típicamente entre 3% y 5%, basado en el PMIDA que ingresa en el reactor 101, dando como resultado una conversión de PMIDA global en el sistema de reacción continuo entre aproximadamente 97% y aproximadamente 99,5%.

[00149] Los reactores 101 a 105 son venteados bajo el control de presión de retroalimentación. En un modo de operación preferido, la velocidad de flujo del oxígeno hacia cada reactor se controla para establecer y mantener el consumo de interés del oxígeno que se introduce en el reactor en la oxidación de PMIDA y los productos de reacción secundarios, tales como formaldehído y ácido fórmico. El consumo proporcional de oxígeno introducido en el reactor se

denomina, en la presente, como utilización de oxígeno. En una operación convencional, la presión se establece preferentemente a un nivel que provee una utilización de oxígeno de al menos 60%, preferentemente al menos 80% aproximadamente, más preferentemente al menos 90% aproximadamente. Coherente con la utilización de oxígeno preferida, la alimentación de oxígeno se divide entre una serie de CSTR generalmente proporcionalmente a la velocidad de reacción que prevalece en cada uno de los reactores. Preferentemente, los reactores están dimensionados para proveer un tiempo de residencia eficaz para efectuar una fracción sustancial de la conversión en el primero de una serie de, por ejemplo, tres CSTR. Por ejemplo, se puede alimentar entre un 65% y 80% del oxígeno en el primero de tres reactores, entre un 20% y 30% en el segundo y entre un 1% y 5% en el tercero. Típicamente, la reacción en todas salvo el último de la serie de CSTR es de transferencia de masa limitada, es decir, de orden pseudocero. Bajo las condiciones de terminación en el último reactor, la reacción es de orden no-cero, por ejemplo, aproximadamente de primer orden. Como se describirá más adelante en la presente, a medida que la masa del catalizador envejece, se desactiva, la conversión se puede mantener incrementando las velocidades de flujo de oxígeno, a las mismas, o diferentes, asignaciones de oxígeno entre reactores (por ejemplo, en el proceso de las Figuras 1 y 2 incrementando la proporción de oxígeno introducido en el reactor 101 o 103), a fin de lograr más conversión en los reactores corriente arriba con respecto al último reactor.

[00150] Cuando la utilización de oxígeno es relativamente alta, en especial cuando es mayor que 80% aproximadamente o 90% aproximadamente, se ha encontrado que el contenido de PMIDA en el efluente

del reactor final típicamente se encuentra en el rango entre aproximadamente 800 y 1300 ppm sobre la base de la solución de reacción total. Cuando el glifosato se recupera por cristalización a partir de la solución de reacción de la manera descrita antes, el contenido de PMIDA del o de los productos de glifosato generalmente es sustancialmente mayor que en la solución de reacción de producto que sale del reactor 105. Debido al reciclaje del licor madre que contiene PMIDA, las soluciones de alimentación acuosos del cristalizador a partir de las cuales se cristaliza el glifosato generalmente contienen PMIDA en una relación con respecto al glifosato que es al menos un 25% mayor, o en diversas operaciones de estado estable es al menos 50% mayor, que la relación de PMIDA a glifosato en la solución de reacción de producto. El grado de acumulación de PMIDA está limitado por el volumen de la fracción de purga 133. Sin embargo, cuando un proceso del tipo ilustrado en las Figuras 1 y 2 ha alcanzado un funcionamiento sustancialmente de estado estable, un rango de PMIDA entre aproximadamente 800 y aproximadamente 2500 ppm en la solución de reacción final típicamente se traduce en una concentración de 2000 a 6000 ppm en el producto de glifosato final, siempre que se provea un flujo de purga del cual se purga una fracción razonable, quizás hasta un 10%, del PMIDA contenido en la solución de reacción del proceso. Cuando se produce más de una forma de producto (por ejemplo, cuando el producto se provee tanto como un producto de glifosato de grado técnico sólido como una solución de una sal de glifosato concentrada) el contenido de PMIDA puede variar entre los distintos productos, dependiendo en parte de la dirección y división de los diversos flujos de proceso en el esquema de recuperación de producto.

[00151] Se comprenderá que se puede usar una variedad de esquemas diferentes para la preparación de la solución de reacción de glifosato con la oxidación catalizada de un sustrato de PMIDA y para la recuperación de uno o más productos de glifosato de grado técnico partir de una solución de reacción de glifosato en la forma de un sólido y/o una solución concentrada de una sal de glifosato. Por ejemplo, se puede dirigir la solución de reacción filtrada hacia un cristalizador evaporador y luego se puede recuperar el producto de la lechada del cristalizador en un filtro o centrífuga para su uso ya sea como glifosato ácido o en la preparación de una solución concentrada de sales. En dicho proceso, el licor madre se puede dividir en una fracción de purga y una fracción que es reciclada hacia el cristalizador evaporador. Como alternativa, todo o una porción del licor madre que no se purgó puede ser reciclado hacia el sistema de reacción. Los diversos sistemas de reacciones de oxidación para una oxidación catalítica de un sustrato de PMIDA y los esquemas de proceso alternativos para recuperar un producto de glifosato de grado técnico de la solución de reacción de oxidación, incluyendo los esquemas que utilizan cristalización de vacío adiabático, son bien conocidos y fueron descritos, por ejemplo, por Haupfear et al. en las publicaciones de Solicitud de Patente de EE.UU. Nº: U.S. 2002/0068836 A1 y U.S. 2005/0059840 A1, cuyos contenidos se incorporan por completo en la presente a modo de referencia.

Modificaciones de las condiciones y sistemas de reacción de oxidación de PMIDA

[00152] De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que opcionalmente se puede ajustar el flujo de oxígeno hacia el o los reactores de una manera que reduce la concentración de PMIDA en la solución de reacción

final, dando como resultado una disminución proporcional general en el contenido de PMIDA del o de los productos de glifosato recuperados. En general, se ha encontrado que el incremento del flujo de oxígeno en uno o más de los reactores aumenta la conversión de PMIDA en glifosato. La relación exacta entre flujo de oxígeno y conversión de PMIDA varía significativamente con las demás condiciones del proceso, con la naturaleza del catalizador, con la edad y concentración del catalizador, con una operación por lotes lote vs. continuo, con el rendimiento de producto y con las peculiaridades de configuración de un reactor específico, su punto alimentación de oxígeno, sistema de agitación y patrones de flujo de gas. Sin embargo, los especialistas en el arte pueden ajustar fácilmente la velocidad del flujo de oxígeno para un reactor específico o para una serie de reactores con el fin de obtener la respuesta deseada de una mayor conversión de PMIDA. A modo de ejemplo, cuando se opera un sistema de reacción continuo del tipo ilustrado en la Figura 1 a un nivel residual de PMIDA de entre 800 y 1500 ppm en la solución de reacción que sale del CSTR 105, el contenido de PMIDA en la solución de reacción de producto se puede reducir a valores entre aproximadamente 150 y aproximadamente 250 ppm con un incremento proporcional en la suma de las velocidades de flujo de oxígeno a los reactores 101 a 105 de prácticamente entre aproximadamente un 0,1 y aproximadamente un 2% con relación a la suma de las velocidades de flujo que permite obtener un contenido de PMIDA de 800 ppm bajo condiciones por lo demás idénticas. Como alternativa, dicha reducción en el contenido de PMIDA de la solución de reacción de producto se puede lograr incrementando la velocidad del flujo de oxígeno hacia el último de la serie de reactores, el reactor 105, en al menos un 5% aproximadamente,

típicamente entre aproximadamente un 10% y aproximadamente un 30% con relación a la velocidad de flujo que permite obtener un contenido de PMIDA de 800 ppm bajo condiciones de reacción por lo demás idénticas.

[00153] Sobre un período prolongado de operaciones, el catalizador puede desactivarse hasta tal punto que ya no se puede lograr la conversión deseada ajustando el flujo de oxígeno hacia el último de la serie de CSTR. Sin embargo, hasta un límite definido por la vida útil del catalizador (o con un aumento o reemplazo parcial por catalizador recién preparado), aún se puede mantener la conversión deseada incrementando progresivamente el flujo de oxígeno hacia los primeros reactores, por ejemplo, los reactores 101 y 103 en las Figuras 1 y 2. Preferentemente, la velocidad del flujo de oxígeno se aumenta suficientemente como para realmente incrementar la conversión en la solución de reacción que sale del penúltimo reactor, de modo tal que se reduce el régimen impuesto al último reactor. Por lo tanto, se obtiene la conversión final deseada aún cuando la productividad del último reactor *per se* ha disminuido. La conversión también se puede incrementar aumentando el tiempo de residencia en los reactores. Como comprenderán los especialistas en el arte, existen una cantidad infinita de combinaciones de velocidades de flujo hacia los respectivos reactores para obtener el nivel de PMIDA deseado en la solución de reacción de producto.

[00154] Se ha descubierto además que el mantenimiento del contenido deseado de PMIDA en la solución de reacción que sale del reactor final puede ser facilitado mediante la selección de un sistema para monitorear la composición de la solución de reacción. En una realización particularmente preferida de la invención, se monitorea la composición de la solución de

reacción que sale del reactor final haciendo pasar la solución de reacción, o una muestra de dicha solución, a través de un dispositivo del tipo descrito en la Solicitud Provisional Co-asignada de Patente de EE.UU. N°: 60/667.783, presentada el 1 de abril, 2005, con el título CONTROL DE CONVERSIÓN DE PMIDA EN LA ELABORACIÓN DE GLIFOSATO [*CONTROL OF PMIDA CONVERSION IN MANUFACTURE OF GLYPHOSATE*] (N° de caso del abogado MTC 6911). Por ejemplo, es posible estimar la conversión por la generación acumulativa del calor que surge de la oxidación de PMIDA, por la velocidad de generación instantánea de calor o una combinación de ambas. A partir de la velocidad instantánea, también se puede inferir el valor de las constantes de conversión y velocidad como se describe en la Solicitud citada, en particular si se analiza en combinación con datos cinéticos de laboratorio y datos de proceso operativos históricos. Otros métodos para monitorear la conversión incluyen la medición del consumo de oxígeno acumulativo o instantáneo y/o la velocidad de generación de dióxido de carbono acumulativa y/o instantánea y/o una función de la energía consumida en el mantenimiento de una determinada densidad de corriente o una diferencia de potencial determinada entre electrodos sumergidos en la solución de reacción. Un dispositivo de utilidad para éste último propósito comprende un par de electrodos sumergidos en la solución de reacción o en una muestra de la misma, y se controla para mantener una determinada densidad de corriente o imponer un determinado voltaje o programa de voltajes entre los electrodos. En el último caso, el dispositivo comprende típicamente una tercera función de electrodos como electrodo de referencia para su uso en el mantenimiento del voltaje deseado. Cuando se controla el dispositivo para mantener una

determinada densidad de corriente, el voltaje necesario para mantener la corriente es indicativo del contenido residual de PMIDA en la solución. Siempre que exista algo de PMIDA, y que se establezca la corriente a un nivel suficiente como para consumir los C_1 tal como formaldehído y ácido fórmico, el voltaje necesario puede acercarse al requerido para la oxidación electroquímica de PMIDA. A medida que se va acaban el PMIDA, el voltaje aumenta hasta un nivel eficaz para la oxidación electroquímica de glifosato. Cuando se aplica un determinado voltaje o programa de voltajes, la corriente observada a un voltaje eficaz para la oxidación electroquímica de PMIDA es indicativa del contenido residual de PMIDA. En el proceso de las Figuras 1 y 2, dicha sonda de oxidación electroquímica se ubica convenientemente en el flujo que sale del filtro catalizador 107, preferentemente después de un filtro de acabado corriente abajo con respecto al filtro del catalizador que sea eficaz para eliminar las partículas de catalizador.

[00155] En otra realización ventajosa del proceso de la invención, se monitorea la generación de calor acumulativa o instantánea, el consumo de oxígeno o la generación de dióxido de carbono o una sonda de oxidación electroquímica y se usa para estimar la conversión y/o composición de la solución de reacción que sale del anteúltimo reactor (reactor 103 en las Figuras 1 y 2) y/o del antepenúltimo reactor (es decir, reactor n-2 en una serie de n reactores; por ejemplo, el reactor 101 en las Figuras 1 y 2). Cuando se usa una sonda de oxidación electroquímica en el antepenúltimo reactor, se opera preferentemente para mantener una densidad de corriente de interés. Los electrodos se mantienen limpios en el entorno de la lechada del catalizador revertiendo periódicamente la polaridad. Opcionalmente, se puede proveer un

346

control adicional para controlar los niveles de PMIDA que salen del sistema de reacción por aplicación de modelos matemáticos que proyectan conversiones basadas en la entrada de señales de proceso actuales en un programa basado en los primeros principios y/o datos operativos históricos. Con estos medios, el operador del proceso, o un sistema de control de manejo del proceso, puede incrementar el flujo de oxígeno hacia el o los reactores anteriores a medida que se desactiva la masa de catalizador, reduciendo así la demanda para el reactor final y obteniendo la conversión deseada y el contenido residual de PMIDA en la solución que sale del último reactor.

[00156] En un sistema de reacción por lotes, se puede reducir opcionalmente el contenido de PMIDA de la solución de reacción extendiendo el ciclo durante el cual se inyecta una fuente de oxígeno en el medio de reacción acuoso. Para una operación dada, se puede identificar un ciclo de flujo de oxígeno convencional con cualquier medio convencional conveniente, como, por ejemplo, un análisis periódico de muestras del reactor. Cuando el rendimiento en función del tiempo es razonablemente coherente, la sincronización del lote parece suficiente y no sería necesario tomar muestras. En todo caso, se ha descubierto que al extender el ciclo de inyección de oxígeno entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15 minutos, más típicamente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10 minutos, se puede incrementar la conversión de PMIDA a fin de reducir el contenido residual de PMIDA desde un rango entre aproximadamente 275 y aproximadamente 350 ppm hasta un rango entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 ppm o aún menos.

[00157] Dado que la reacción de oxidación es exotérmica, se proveen

medios para transferir el calor de reacción de la mezcla de reacción en el o los reactores bajo un control de temperatura de retroalimentación. Por lo tanto, si se hace pasar un líquido de enfriamiento, tal como agua, de una torre de enfriamiento, a través de un intercambiador de calor (por ejemplo, serpentines refrigerantes) para controlar la temperatura de reacción, se puede estimar la extensión de la reacción a partir de la disipación de calor acumulado durante el ciclo del lote, determinada a partir del promedio integrado del producto de la velocidad de flujo del líquido de enfriamiento y la elevación de temperatura a través del intercambiador de calor durante el transcurso del lote. Dado que la reacción de oxidación es una reacción entre orden cero y primer orden para PMIDA (cinética de Langmuir-Hinshelwood) y región de primer orden en general se encuentra por debajo de 1000 ppm de PMIDA, donde el contenido residual de PMIDA, también se puede inferir a partir de la velocidad de reacción residual al final del lote. A medida que el catalizador envejece y su actividad disminuye, se puede realizar periódicamente un seguimiento de las constantes de velocidad de primer orden tomando muestras cerca del final del lote. En la operación de un proceso por lotes, la velocidad y extensión de desactivación del catalizador pueden ser monitoreadas efectuando un seguimiento de la "práctica de oxígeno", medida según la relación de la cantidad acumulada de oxígeno consumido con respecto al glifosato producido para lograr la conversión de interés. Este índice, que se puede expresar en kg de oxígeno por tonelada métrica de glifosato (o como alternativa, en libras por quintal), aumenta a medida que se va desactivando el catalizador para una carga dada de PMIDA. Se puede utilizar un índice similar para una serie de CSTR, pero a valores iniciales y finales más altos.

[00158] La obtención de un bajo contenido de PMIDA en el flujo del producto de reacción acuoso filtrado mediante un mayor flujo de oxígeno o extensión del ciclo de lotes típicamente conlleva una modesta penalidad en cuanto al rendimiento de glifosato y un incremento en la concentración de determinados impurezas, principalmente ácido aminometilfosfónico (AMPA). Cuando se usa un catalizador de un metal noble sobre carbón en la reacción, estos esquemas también dan como resultado típicamente una mayor velocidad de desactivación del catalizador, lo que conduce a un mayor consumo de catalizador. Sin embargo, el menor contenido de PMIDA en general representa un beneficio en la preparación de composiciones herbicidas de glifosato para el control de malezas en cultivos de algodón modificados genéticamente que compensa los efectos adversos con respecto al rendimiento, consumo de catalizador y el incremento menor en impurezas.

[00159] De acuerdo con la invención, se han identificado numerosas modificaciones adicionales para el sistema de reacción de oxidación que se pueden utilizar en lugar de, o en combinación con, un mayor flujo de oxígeno y/o un ciclo de lotes extendido según se describió precedentemente.

[00160] Como alternativa, o además, de incrementar el flujo de oxígeno hacia el o los reactores, se puede lograr una mayor conversión de PMIDA si se opera a una temperatura de reacción relativamente alta dentro del rango mencionado precedentemente entre 70° y 140°C aproximadamente y/o si se modifica el sistema del catalizador.

[00161] La conversión de PMIDA es promovida con una operación temperaturas elevadas (por ejemplo, en el rango de aproximadamente 110°C o superior) típicamente entre aproximadamente 110° y aproximadamente 125°C.

Dado que una temperatura más alta conduce a una mayor formación de producto secundario, tal como por oxidación de glifosato en AMPA, se prefiere no incrementar la temperatura más allá de los valores necesarios, ya sea solo o en combinación con otras modificaciones, tal como la velocidad del flujo de oxígeno, para obtener el nivel buscado de PMIDA. Se puede obtener un efecto significativo sobre la conversión de PMIDA si se opera en el rango entre aproximadamente 115° y aproximadamente 125°C o quizás óptimamente en el rango entre aproximadamente 118° y aproximadamente 125°C.

[00162] El sistema del catalizador se puede modificar con un incremento en la carga de un catalizador de un metal noble sobre carbón, con la adición de carbón activado al sistema del catalizador y/o con un cambio en la selección de un promotor para el catalizador de metal noble sobre carbón. Si se incrementa la carga de catalizador recién preparado más allá del nivel umbral (por ejemplo, por encima de una concentración en el rango entre aproximadamente 1,5% y aproximadamente 2% en peso) el efecto puede ser un aumento en la oxidación de PMIDA en IDA en lugar de glifosato. Sin embargo, aunque el PMIDA se puede oxidar en IDA para dar como resultado una pérdida general de selectividad, el efecto neto aún es una reducción en el contenido de PMIDA en el producto final de glifosato. Más aún, cuando se ha usado una masa de catalizador durante un número sustancial de reciclajes, es posible incrementar útilmente la actividad de la masa del catalizador mediante la purga de una fracción del catalizador usado y la sustitución por catalizador. Cuando se usa este método, se puede mejorar significativamente la conversión de PMIDA sin una formación significativa de IDA (es decir, se conserva sustancialmente la selectividad por glifosato).

[00163] Un catalizador de carbón activado, tal como el catalizador que describe Chou en la Patente de EE.UU. Nº: 4.624.937, es muy eficaz para la oxidación de PMIDA en glifosato, aún cuando no es tan eficaz para la oxidación del producto secundario de especies de C_1, tal como formaldehído y ácido fórmico. El catalizador de carbón también es relativamente económico en comparación con el catalizador de un metal noble sobre carbón, aunque típicamente es consumido a una velocidad sustancialmente más alta. Por lo tanto, una adición bastante elevada del catalizador de carbón ya sea a un reactor por lotes o al último de una serie de CSTR en cascada, (por ejemplo, en una proporción de al menos 1,5% en peso aproximadamente, típicamente entre aproximadamente 2,5% y aproximadamente 3,5% en peso, en base a la carga del catalizador de un metal noble sobre carbón) puede reducir materialmente el contenido residual de PMIDA en la solución de reacción final.

[00164] Hay determinados metales de transición, tal como Bi y Te, que son efectivos como promotores para mejorar la eficacia de un catalizador de un metal noble sobre carbón para la oxidación de productos secundarios de especies de C_1, tal como formaldehído y ácido fórmico. Sin embargo, los datos indican que la oxidación de PMIDA puede ser demorada marginalmente por tales promotores, tal vez por dirigir al oxígeno para que preferencialmente tome contacto y reaccione con las especies de C_1 en lugar de PMIDA. Cuando se usa ya sea solo o en combinación con carbón activado para la preparación de glifosato con bajo contenido de PMIDA, es posible que el catalizador de un metal noble sobre carbón actúe sin un promotor o con un promotor cuya identidad y carga se selecciona para minimizar cualquier efecto negativo sobre la cinética de la oxidación de PMIDA. En este sentido, se puede dedicar un

reactor particular, tal como el reactor final en una serie de CSTR, a un extinción sustancial de PMIDA, y el uso de un catalizador que no tiene promotor, o en el cual el promotor fue seleccionado para favorecer la oxidación de PMIDA, puede limitarse en tal caso al reactor dedicado.

[00165] Dado que otros efectos térmicos son mínimos una vez que se ha alcanzado una conversión relativamente alta, se puede usar un reactor de terminación, tal como el reactor final en una serie de reactores continuos, como un reactor de flujo (por ejemplo, con un lecho catalizador fijo) en lugar de un reactor de retromezclado, con el fin de aumentar la fuerza impulsora para la extinción del PMIDA. Más aún, dicho reactor de terminación se puede agregar, por ejemplo, como el reactor n+1 después de una serie de n CSTR, por ejemplo como el cuarto reactor después del reactor 105 de la Figura 1. Opcionalmente, el catalizador cargado en dicho reactor puede comprender, predominante o exclusivamente, carbón activado.

[00166] Con el fin de minimizar el PMIDA residual en la solución de reacción de producto que sale de la etapa final de un sistema de reacción de tanques con agitación continua en cascada, resulta de gran ayuda minimizar la derivación del medio acuoso desde la entrada al reactor hacia la salida del reactor. Por lo tanto, de acuerdo con principios conocidos en el arte, el punto de alimentación, el punto de salida, el ordenamiento de deflectores, el patrón de agitación y la intensidad de agitación pueden seleccionarse para minimizar el grado de derivación. Cuando un CSTR se provee con un intercambiador de calor externo a través del cual se hace circular la mezcla de reacción para eliminar el calor de reacción, dicha mezcla de reacción puede retirarse convenientemente del reactor por un acceso de flujo directo en la línea de

circulación. Ventajosamente, la entrada para el medio de reacción se puede ubicar en la misma línea de circulación corriente abajo con respecto al acceso de salida a una distancia suficiente como para evitar toda derivación debida a un retromezclado axial. Por ejemplo, el acceso de salido se puede ubicar en la línea de circulación corriente arriba con respecto al intercambiador de calor y el acceso de entrada se puede ubicar inmediatamente corriente abajo con respecto al intercambiador de calor.

[00167] De acuerdo con la invención, se pueden emplear otras modificaciones de proceso fuera del sistema de oxidación principal de PMIDA, para reducir el contenido de PMIDA en el producto terminado de glifosato. Dichas modificaciones adicionales, descritas más adelante en la presente, se pueden emplear junto con o en lugar de cualquier combinación de las modificaciones al sistema de reacción descritas precedentemente.

Purga de PMIDA

[00168] Por ejemplo, en el proceso de la Figura 1, se puede incrementar el volumen de flujo de la fracción de purga 133 con relación a la fracción de reciclaje del licor madre del cristalizador evaporador 135, reduciendo así el contenido en estado estable de PMIDA en el área de proceso de recuperación del producto de glifosato. El grado de purga necesario para obtener una especificación dada para una forma de producto de glifosato particular varía dependiendo del contenido de PMIDA del flujo del producto de reacción filtrado y la conservación de materia exacta de todo el proceso y, en especial, de la conservación de materia del área de recuperación de glifosato. Se puede aumentar el efecto de una mayor purga con un lavado más extendido de los sólidos de glifosato separados obtenidos como una torta húmeda de las

centrífugas 121 y 125, o en los filtros o centrífugas que se pueden usar en esquemas alternativos para la recuperación de producto. El mayor volumen de lavado se integra comúnmente con el esquema de purga porque se debe purgar el propio licor de lavado; o, si el licor de lavado se combina con uno o más de los flujos de licor madre reciclado, incrementa marginalmente la cantidad de PMIDA que debe ser purgada del proceso. En cualquier caso, el volumen de purga neto generalmente aumenta con un incremento correspondiente al volumen del licor de lavado. El incremento del volumen de lavado se puede lograr independientemente de la fracción de purga cuando la calidad de la solución de lavado permite su uso en la preparación de la solución acuosa de PMIDA que se introducirá en el sistema de reacción.

Asignación de PMIDA entre numerosos grados de glifosato

[00169] Los procesos ilustrados en las Figuras 1 y 2 también se pueden adaptar para la producción de diferentes grados de glifosato, por ejemplo, un grado que tiene un contenido de PMIDA menor que 600 ppm para su uso en las composiciones de glifosato de aplicación a cultivos de algodón genéticamente modificados para inhibir la necrosis inducida por PMIDA y otro grado de mayor contenido de PMIDA que es bastante satisfactorio para otras aplicaciones. En general, la torta húmeda de centrífuga producida en la centrífuga 125 tiene un menor contenido de PMIDA que la torta húmeda producida en la centrífuga 121 (o 137) porque el licor madre del cristalizador de vacío está menos concentrado que el licor madre del cristalizador evaporador y porque no se introduce ningún flujo de licor madre reciclado en el cristalizador de vacío 109. El contenido de PMIDA del producto de glifosato ácido sólido eliminado del proceso con la centrífuga 121 se puede equilibrar con el

contenido de PMIDA del concentrado de sales que sale del proceso por el tanque de neutralización 127 incrementando la fracción decantada de la lechada del cristalizador de vacío 117 del paso de decantación que es dirigida hacia la centrífuga del cristalizador evaporador 121 con relación a la que es dirigida hacia la centrífuga 125 y/o incrementando la fracción de la lechada del cristalizador evaporador que es dirigida hacia la centrífuga 137 para producir la torta húmeda de la centrífuga del cristalizador evaporador que se incorporará en la solución de sal de glifosato concentrada en el tanque de formación de sales 127. Si se desea, se puede desequilibrar el contenido de PMIDA y preparar un concentrado de sales con un contenido desproporcionadamente bajo de PMIDA minimizando la fracción de la lechada del cristalizador de vacío 117 dirigida hacia la centrífuga 121 y transfiriendo el licor madre del circuito del cristalizador evaporador hacia el tanque de neutralización a través de la línea de transferencia del licor madre 139 y/o eliminando la fracción de lechada del cristalizador evaporador que es dirigida hacia la centrífuga 137.

[00170] Como alternativa, se puede preparar un producto de glifosato ácido sólido de bajo contenido de PMIDA desviando el PMIDA hacia el tanque de formación de sales 127. En este caso, se envía una fracción relativamente alta de la lechada del cristalizador de vacío que decantó en el paso de decantación hacia la centrífuga 121 y una fracción alta de la lechada del cristalizador evaporador es enviada a la centrífuga 137. De acuerdo con estos diversos esquemas de proceso, la conservación de materia del proceso se puede manejar para producir contemporáneamente, o aún simultáneamente, dos productos de glifosato separados con un contenido distintivamente diferente de PMIDA en base glifosato.

[00171] Como una alternativa adicional de la preparación del producto de glifosato de bajo contenido de PMIDA, se puede segregar el producto obtenido durante el inicio del proceso y dedicarlo al uso en una composición de glifosato para la aplicación y el control de malezas en cultivos de algodón de genéticamente modificados. Al comenzar con agua en los evaporadores, el tanque de neutralización y los recipientes de almacenamiento del proceso (no se muestran), se puede evitar el impacto del PMIDA en el licor madre reciclado inmediatamente después del inicio y mantenerlo en un nivel modesto en la porción temprana del período de transición en el cual el área de recuperación de producto gravita hacia una operación de estado estable.

[00172] Otros esquemas de proceso alternativos para asignar el PMIDA residual entre dos o más productos de glifosato fueron descritos por Haupfear et al. en la publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. Nº: U.S. 2005/0059840 A1, cuyo texto completo se incorpora expresamente en la presente a modo de referencia.

[00173] Ya sea si se trata de una operación consecutiva, operaciones segregadas o un control de proceso de conservación de materia para obtener simultáneamente productos de diferentes grados, los procesos de la invención pueden implementarse para obtener una pluralidad de productos de grado variable, incluyendo un producto de bajo contenido de PMIDA cuyo contenido de PMIDA en base a glifosato es típicamente menor que aproximadamente 1000 ppm, preferentemente menos que aproximadamente 600 ppm y al menos 25% menor que al menos uno de los otros, o preferentemente de cualquiera de los otros, de dicha pluralidad. Más aún, usando cualquiera entre uno o más de los diversos estratagemas de proceso que se describieron previamente (o más

adelante), se puede obtener un producto de bajo contenido de PMIDA cuyo contenido de PMIDA en base a glifosato es menor que 1000 ppm aproximadamente o menor que 600 ppm aproximadamente y al menos 50% menor aproximadamente o aún al menos 75% menor aproximadamente, que el contenido de PMIDA de otra de la pluralidad de productos, o preferentemente de cualquiera de dicha pluralidad.

Intercambio iónico

[00174] En una realización alternativa adicional de la invención, el PMIDA se puede eliminar de uno o más de los flujos de proceso mediante intercambio iónico. Se puede emplear una variedad de opciones para lograr la eliminación del PMIDA por intercambio iónico. Por ejemplo, se podría usar una columna de intercambio iónico para eliminar el PMIDA del licor madre a medida que es reciclado de la centrífuga cristalizador evaporador 121 (y/o 137) antes de separar la fracción de purga 133 o en la fracción de licor madre reciclado 135 después de separar la fracción de purga o en el flujo 129 de la centrífuga 125. Como alternativa, o además, se podría ubicar un intercambiador iónico en el flujo de la solución de reacción filtrada antes del punto donde se divide entre el cristalizador de vacío 109 y el cristalizador evaporador 111 en la Figura 1.

[00175] En un intercambiador iónico, el flujo del proceso que contiene PMIDA toma contacto con una resina de intercambio aniónico, preferentemente una resina de intercambio aniónico que tiene mayor afinidad por el anión ácido más fuerte PMIDA que por el anión ácido relativamente más débil de glifosato y por muchos de los demás compuestos en este flujo. Dado que el flujo de proceso del cual el PMIDA será eliminado típicamente tiene una relación mayor de glifosato a PMIDA, la afinidad de la resina por PMIDA debería ser

significativamente mayor que su afinidad por glifosato. La separación eficaz de PMIDA mejora cuando la afinidad de la resina por PMIDA es al menos dos veces, tres veces, cuatro veces, cinco veces, 10 veces, 20 veces o tanto como 100 veces su afinidad por glifosato. Se prefieren las resinas de intercambio débilmente básicas. Los sitios funcionales de las resinas de intercambio aniónicas de bases débiles convencionales típicamente comprenden aminas secundarias o aminas terciarias. Las resinas de intercambio aniónicas disponibles comprenden típicamente, por ejemplo, a polímero de estireno butadieno que contienen un sitio de una amina secundaria o terciaria que puede ser protonado en una solución ácida para funcionar como un intercambiador de aniones. Las resinas adecuadas disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo: AMBERLYST A21, AMBERLITE IRA-35, AMBERLITE IRA-67, AMBERLITE IRA-94 (todas de Rohm & Haas, Filadelfia, PA), DOWEX 50 x 8-400 (Dow Chemical Company, Midland, MI), LEWATIT MP-62, IONAC™ 305, IONAC™ 365 y IONAC™ 380 (Sybron Chemicals, Birmingham, NJ) y DUOLITE a-392 (Diamond Shamrock Corp., Dallas, TX).

[00176] Una de las complicaciones con la eliminación de PMIDA por intercambio iónico puede deberse a la presencia de una fracción sustancial de cloruros en la solución de reacción filtrada, que tiende a concentrarse un tanto en la solución que será sometida al intercambio iónico, tal como el licor madre del cristalizador evaporador 131. Cuando se hace pasar una solución ácida, tal como la solución reciclada de licor madre 131, sobre una resina de intercambio aniónico, los iones cloruro son retenidos en los sitios de amina protonada preferencialmente antes que el PMIDA. Cuando éste es el caso, se proveen típicamente dos columnas en serie, con la primera columna dedicada a la

eliminación de los iones cloruro, ya sea con una resina de intercambio aniónico de base fuerte o débil, y luego se hace pasar el efluente de la primera columna a través de una segunda columna que comprende una resina de intercambio de base débil donde son eliminados los aniones PMIDA. Se puede eluir cada columna y regenerar la resina de intercambio aniónico por pasaje de una solución cáustica, típicamente hidróxido de sodio (NaOH), a través de la columna.

[00177] La solución de la cual se eliminará el PMIDA y/o los cloruros se hace pasar a través de la columna en la cual se produce el intercambio deseado hasta que el ion a eliminar se descarga en el efluente de la columna. Dicha descarga puede tener lugar cuando toda la columna ha alcanzado un nivel de equilibrio del ion cloruro o PMIDA según sea el caso. A medida que se va acercando a la saturación, se puede reducir hasta un cierto grado la capacidad de la columna para el anión de interés por la presencia de aniones de los componentes que son de acidez comparable al del anión blanco, por ejemplo, fosfato y N-formilglifosato (NFG). La descarga puede determinarse mediante cualquier medio de detección convencional, incluyendo, por ejemplo, conductividad, absorbancia de luz (254 nm), pH y semejantes. En un método preferido, la descarga de PMIDA se detecta por monitoreo de la conductividad del eluato de la columna. Por ejemplo, como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. N°: 60/667.783 (N° de caso del abogado MTC 6911), se puede aplicar un potencial entre un electrodo de trabajo y otro electrodo sumergido en el eluato de la columna, o una muestra del mismo, y efectuar una medición de una función de la potencia consumida para mantener una determinada densidad de corriente o una determinada diferencia de

potencial entre los electrodos. Como alternativa, el punto final de un ciclo de intercambio iónico puede practicarse por control volumétrico de la cantidad de solución acuosa que se hizo pasar a través de la columna (es decir, la cantidad acumulada de licor madre u otros flujos que contienen PMIDA que se hicieron pasar a través del lecho de intercambio aniónico con relación al volumen del lecho, típicamente expresada en "volúmenes de lecho".).

[00178] Una vez completado el ciclo de intercambio iónico, la columna se puede eluir para eliminar el anión que se recolectó en la misma.

[00179] Una columna en la cual se recolectaron cloruros de un flujo de proceso puede ser eludía con una solución cáustica (por ejemplo, NaOH) para regenerar los sitios de amina libre y producir una solución de sales de eluato que típicamente se puede descartar. El componente cáustico intersticial se elimina lavando la columna con agua. Si no se elimine el componente cáustico intersticial, es reciclado hacia el cristalizador con un efecto adverso sobre la cristalización.

[00180] Una columna en la cual se recolectó PMIDA de un flujo del proceso se puede lavar primero con agua para desplazar el líquido del proceso de la columna. A continuación, la columna se puede eluir con un ácido fuerte para eliminar el PMIDA para la recuperación; y luego se puede regenerar, típicamente con una solución cáustica, tal como NaOH, y luego lavar con agua para eliminar el componente cáustico intersticial. El eluato que comprende PMIDA puede ser reciclado hacia el sistema de reacción de oxidación para una conversión posterior de PMIDA en glifosato. Los ejemplos ilustrativos de ácidos que se pueden usar para la elución de PMIDA de una columna de intercambio iónico incluyen ácidos minerales fuertes, tal como ácido clorhídrico o ácido

sulfúrico. En numerosas realizaciones, la resina de intercambio iónico se pone en contacto con una solución de lavado o múltiples soluciones de lavado durante la serie de pasos lavado después de la elución. Las soluciones de lavado adecuadas incluyen, por ejemplo, agua, una solución amortiguadora, una base fuerte, tales como KOH, NaOH o NH_4OH, o una base más débil, tal como Na_2CO_3.

[00181] Durante la elución de una columna de intercambio iónico cargada con PMIDA, se monitorea en el efluente de la columna la base conjugada del ácido fuerte (por ejemplo, el ion cloruro cuando se detecta Cl en el efluente). Después que aparecieron los cloruros, se termina el reciclaje del eluato hacia el paso de oxidación PMIDA y la columna se lava con agua, luego con solución cáustica y luego nuevamente con agua para volverlo al estado de amina libre. Si se deseara, se pueden usar soluciones amortiguadoras y/o solventes para el lado de la columna después de la elución, pero esto no es estrictamente necesario o útil.

[00182] El intercambio iónico puede tener lugar a temperatura ambiente o más elevada. Más particularmente, el licor madre de la centrífuga del cristalizador evaporador 121 (y/o 137) puede ser tratado con una resina de intercambio iónico sin calentamiento o enfriamiento previo a su introducción en la columna de intercambio iónico. Típicamente, este flujo se encuentra a un temperatura en el rango entre aproximadamente 45° y aproximadamente 85°C, más típicamente entre aproximadamente 55° y aproximadamente 75°C. Las dimensiones de la columna y las velocidades de flujo a través de la columna están gobernadas por los principios de diseño de columnas estándar y pueden ser determinadas fácilmente por el especialista en el arte.

[00183] Si se desea, se puede proveer una tercera columna corriente abajo con respecto a la columna de PMIDA para la recuperación de glifosato por intercambio iónico. Véase, por ejemplo, el proceso descrito en la Patente de EE.UU. Nº: 5.087.740, cuyo contenido se incorpora expresamente en la presente a modo de referencia.

[00184] En numerosas realizaciones, se puede proveer una columna de intercambio iónico adicional para la recuperación de platino u otros metales nobles que pudieran haber lixiviado del catalizador usado en la oxidación de PMIDA. Dicho proceso de recuperación de metales nobles por intercambio iónico se describe en la Solicitud Copendiente y Coasignada de Patente de EE.UU. Nº: 11/273.410, presentada el 14 de noviembre, 2005, con el título RECUPERACIÓN DE METALES NOBLES DE FLUJOS DE PROCESO ACUOSOS [*RECOVERY OF NOBLE METALS FROM AQUEOUS PROCESS STREAMS*] (Nº de caso del abogado MTC 6909,1), cuyo contenido también se incorpora expresamente en la presente a modo de referencia. Preferentemente, el intercambio iónico para recuperar un metal noble se conduce corriente arriba con respecto al intercambiador iónico usado para la separación de PMIDA o la separación de cloruros.

[00185] En un proceso continuo, tal como el ilustrado en la Figura 1, el par de columnas de intercambio iónico se puede proveer en paralelo para cada operación de intercambio iónico realizada como parte del proceso. De esta manera, se puede usar una columna para separar el de anión blanco mientras el otro es eluido y regenerado.

[00186] Aunque el intercambio iónico se describió precedentemente con referencia a las columnas de intercambio iónico, la resina se puede agregar

como alternativa directamente con agitación como un reactivo de fase sólida al flujo del proceso a partir del cual se separará el PMIDA (u otro anión blanco). Las operaciones de intercambio iónico se describieron antes con referencia a los procesos continuos representados en las Figuras 1 y 2. La eliminación del exceso de PMIDA por intercambio iónico también es de utilidad en un esquema de recuperación de un producto de glifosato simplificado según el cual toda la solución de reacción de producto es dirigida a una sola etapa de recuperación de glifosato, tal como a un solo cristalizador evaporador. Un cristalizador único se usa típicamente cuando la reacción de oxidación se realiza en la modalidad por lotes. En dicho proceso, se separan los cristales de glifosato de la lechada de cristalización por filtración o centrifugación y el licor madre típicamente es reciclado hacia el cristalizador. En las operaciones extendidas, se purga una fracción de licor madre para separar las impurezas. El intercambio iónico para separar PMIDA del licor madre permite reducir la fracción de purga necesaria para proveer una especificación de PMIDA dada en el producto de glifosato. Además, el PMIDA que es separado puede recuperarse por elución según se describió precedentemente y reciclarse hacia el reactor de oxidación.

[00187] La Figura 3 ilustra un ejemplo de un sistema de intercambio iónico, localizado, por ejemplo, en el flujo 131 de Figura 1 ó 2, corriente arriba con respecto a la purga 133. Tal como se ilustra, el sistema comprende tres columnas en serie, una columna de recuperación de platino (u otros metales nobles) 201, una columna de separación de cloruros 203 y una columna de separación de PMIDA 205. La columna 201 comprende una zona de adsorción que puede comprender carbón activado o, más típicamente, una resina de intercambio aniónico de base débil, una resina de intercambio aniónico de base

fuerte, una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte, una resina de intercambio catiónico de ácido débil, una resina quelante o, en algunos casos, mezclas de los mismos. Las resinas específicas de utilidad en la recuperación de platino solubilizado se describen en la Patente de EE.UU. Nº: 11/273.410 (Nº de caso del abogado MTC 6909.1), incorporada expresamente en la presente a modo de referencia. Preferentemente, se usa una resina quelante. La columna 203 comprende una zona de intercambio aniónico que contiene una resina del tipo descrito precedentemente en la presente para la separación de cloruros y la columna 205 comprende una zona de intercambio aniónico que contiene una resina del tipo descrito para la separación de PMIDA.

[00188] Aunque solamente se representa una única columna para cada operación de recuperación o separación en la Figura 3, típicamente se provee al menos un par de columnas en paralelo en cada etapa para que se pueda eluir, regenerar y lavar una columna en tanto la otra está funcionando en la separación de Pt, Cl^- o PMIDA, respectivamente. Las condiciones de operación para la columna 201 se describen en la Patente de EE.UU. Nº: 11/273.410. Como también se describe en la Solicitud '410, la descarga de un metal noble de la columna 201 puede ser detectada por ICP-MS, ICP-OES o AA. Un simple dispositivo de conductividad es eficaz para determinar la descarga de cloruros de la columna 203 ó 205.

[00189] Aunque en la Figura 3 se muestran columnas separadas (o pares de columnas) en serie para la separación de cloruro y la separación de PMIDA, respectivamente, las dos columnas funcionan como un sistema de adsorción único en cuanto al fenómeno de adsorción se refiere, al menos en el caso en que las propiedades de intercambio iónico de las resinas usadas en las

columnas 203 y 205 son sustancialmente las mismas. En cualquier caso, todos los componentes que se pueden adsorber de la solución se adsorben inicialmente sobre la columna 203 pero el PMIDA es desplazado progresivamente por Cl^- a medida que la columna se va cargando. El PMIDA desorbido de, o que pasó a través de, la columna 203 es adsorbido sobre la resina de intercambio aniónico en la columna 205. Cuando se va cargando la columna 203 (o la correspondiente zona de adsorción dentro de una columna única) con cloruro, estos últimos iones eventualmente se descargan en el efluente de la columna 203 (o la zona correspondiente) y comienzan a desplazar al PMIDA de la columna 205 (o la correspondiente zona de adsorción corriente abajo de una columna única). La separación del lecho de adsorción en dos columnas facilita el monitoreo del frente de cloruro y la programación de la regeneración de la resina de intercambio aniónico para operaciones sostenidas. La descarga de la columna 205 puede ser el resultado de una saturación de la resina contenida en la misma con PMIDA o del desplazamiento del PMIDA por cloruro. En cualquier caso, la descarga puede tener lugar antes de alcanzar la carga máxima de PMIDA, donde el contenido de PMIDA en el efluente incrementa progresivamente a medida que se acerca a la saturación de la columna, aumentando el nivel en el flujo de entrada de licor madre cuando se alcanza la saturación. Cuando los cloruros desplazan al PMIDA, la carga de PMIDA alcanza un máximo y luego comienza a declinar a medida que es desplazado por el cloruro. En el sistema representado en la Figura 3, es posible evitar estas condiciones si la columna 203 es regenerada tan pronto como se observa descarga de cloruros. En cualquier caso, los operadores del proceso pueden identificar un equilibrio óptimo entre la eficacia de separación

de PMIDA y la carga de la columna.

[00190] Independientemente de si los iones de cloruro y PMIDA son separados en lechos de adsorción físicamente separados en serie o en un único lecho de adsorción, se puede considerar que el sistema de adsorción comprende dos zonas de adsorción distintas, una en la cual se adsorben los cloruros y otra en la cual se adsorbe PMIDA. Sin embargo, el tamaño y la ubicación de estas zonas de adsorción no son estáticos. El límite entre las zonas se mueve a medida que avanza el frente desplazando el PMIDA de la resina.

[00191] Con el número 207 se muestra un dispositivo eficaz para detectar la descarga de PMIDA de la columna 205. El dispositivo comprende un par de electrodos sumergidos en el flujo que sale de la columna o una muestra del mismo, y se controla para mantener una determinada densidad de corriente o aplicar un voltaje o programa de voltajes seleccionado entre los electrodos. Cuando el dispositivo se controla para mantener una determinada densidad de corriente, la descarga de PMIDA es reflejada en una caída, típicamente una caída relativamente abrupta en el voltaje requerido para mantener dicha determinada densidad de corriente. Cuando se aplica un voltaje seleccionado, o una serie de voltajes programados, la descarga de PMIDA está indicada por un incremento significativo en la corriente a un voltaje que es suficiente para la oxidación electrolítica de C_1 y PMIDA pero no glifosato residual. Las descripciones detalladas de dispositivos que funcionan sobre estas bases se exponen en la Solicitud Coasignada de Patente Provisional de EE.UU. Nº: 60/667.783 (Nº de caso del abogado MTC 6911), que se incorpora expresamente en la presente a modo de referencia.

[00192] Cada vez que cualquiera de las columnas 201, 203 ó 205 alcanza una condición de descarga, se finaliza la introducción de licor madre y se recupera el componente adsorbido. En el caso de la columna 205, el PMIDA se puede eluir con un ácido fuerte, tal como HCl. Ambas columnas 203 y 205 se pueden regenerar usando un eluyente cáustico, seguido de un lavado con agua, según se describió precedentemente. El eluato de NaCl acuoso se puede descartar. En el caso de la columna 201, el componente de metal noble se puede eluir opcionalmente con un eluyente, por ejemplo, un eluyente ácido en el cual la especie de metal noble está presente en un catión, o como un eluyente cáustico en el cual el metal noble está presente en un anión. Sin embargo, en el caso de la columna 201, en general se puede lograr una recuperación más cuantitativa separando la resina cargada de la columna, incinerando la resina y recuperando el metal noble de las cenizas.

[00193] La recuperación de metales nobles en la columna 201 se encuentra típicamente en el rango entre aproximadamente 60% y aproximadamente 85%. Por lo tanto, al monitorear la operación de esta columna la "descarga" es un término relativo y el dispositivo de detección de la descarga se calibra para detectar un incremento en la señal por encima del nivel de estado estable. En cualquier caso, típicamente se pierde una porción del metal noble en el flujo de purga 133 o en el producto de concentrado de sal de glifosato. Cuando el PMIDA se separa por intercambio iónico a través de la columna 205, se ha encontrado que una porción del metal noble que pasa a través de las columnas 201 y 203 es adsorbida sobre la resina contenida en la columna 205. Si esta columna se regenera o lava con amoniaco acuoso, se desorbe el platino y en última instancia se pierde ya sea en el flujo de purga o

por incorporación en el producto de sal de glifosato acuoso. Sin embargo, se ha descubierto que si la columna se regenera con una base fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, NaOH o KOH, y se lava con una base fuerte o agua, típicamente no se desorbe la especie de platino, sino que permanece sobre la columna, permitiendo así la recuperación de esta fracción del platino por separación e incineración de la resina.

[00194] La disposición de los eluatos de las columnas 203 y 205, respectivamente, es según se describió precedentemente. El eluato ácido que comprende PMIDA es reciclado típicamente hacia el sistema de reacción. A medida que avanza la regeneración, el contenido de cloruro típicamente disminuye en la solución de regeneración cáustica que sale de la columna. Ventajosamente, se puede conservar la porción de la solución de regeneración cáustica, en particular la que sale de la columna hacia el final del ciclo de regeneración, y usarla luego en un posterior ciclo de regeneración en la misma columna de separación de PMIDA o en una columna paralela.

[00195] Aunque se selecciona preferencialmente una resina de intercambio aniónico que tienen una afinidad sustancialmente mayor por PMIDA que por glifosato para la columna 205, típicamente se separa algo de glifosato junto con el PMIDA del licor madre o de otra solución procesada en la columna. La incidencia de la eliminación de glifosato puede ser relativamente significativa cuando la columna contiene una resina fresca o recién regenerada. A medida que se acumula PMIDA en la columna, la fracción de glifosato desciende (o en cualquier caso hacia la salida de la columna) de una manera similar al funcionamiento de una columna cromatográfica. En una realización alternativa del proceso, en el efluente de la columna 205 se puede monitorear

no solo PMIDA sino también glifosato. A medida que la columna se va cargando con PMIDA, el glifosato eluye primero. Cuando se eluye la columna, primero se obtiene una fracción de glifosato y puede ser segregada para su reciclaje, por ejemplo, hacia el cristalizador evaporador. Antes de la elución, la columna se lava para separar el glifosato residual capturado en los espacios intersticiales entre las esferas de la resina. El contenido de glifosato de la solución de lavado también puede ser suficiente para justificar el reciclaje hacia el cristalizador evaporador.

[00196] Cuando la operación de la columna 205 se monitorea con el dispositivo 207, se puede observar primero un voltaje umbral a la cual hay una densidad de corriente significativa que disminuye hasta un valor que refleja la oxidación de glifosato. Dicho voltaje umbral prevalece sustancialmente hasta que se acerca la descarga de PMIDA. Durante la elución, se debería observar una respuesta o requerimiento de voltaje similar para la elución de la fracción de glifosato que puede ser dirigida, por ejemplo, hacia un tanque de alimentación del cristalizador evaporador. Cuando el voltaje requerido para mantener una densidad de corriente blanco disminuye hasta un valor que refleja la oxidación de PMIDA, se puede redirigir el eluato para su reciclaje en el reactor, o como alternativa hacia la purga.

[00197] De acuerdo con una alternativa adicional para recuperar glifosato, la columna cargada con ambos glifosato y PMIDA puede eluirse inicialmente con una base relativamente débil, tal como isopropilamina ("IPA"), para separar el glifosato adsorbido con relativa debilidad en la forma de la sal. Opcionalmente y preferentemente, se puede usar IPA pura líquida para la elución, que produce un eluato que consiste de una solución relativamente

concentrada de la sal IPA de glifosato. Este eluato puede enviarse al tanque de neutralización y mezclado 127 y luego se puede usar directamente en la producción de concentrados acuosos de glifosato IPA.

[00198] De acuerdo con un proceso alternativo adicional, como se mencionara precedentemente, se puede proveer otra columna que contiene una zona de intercambio iónico que comprende una resina eficaz para la adsorción de glifosato, típicamente otra columna de intercambio iónico, ubicada corriente abajo con respecto a la columna 205. Esta columna no se muestra en la Figura 3 pero se puede ubicar para que reciba el flujo de proceso que ha pasado en serie a través de las columnas 203 y 205 o en serie a través de las columnas 201, 203 y 205.

Reactor de terminación en el proceso de recuperación de producto

[00199] De acuerdo con una alternativa adicional, el PMIDA se puede separar de los flujos de proceso de recuperación de producto por oxidación catalítica en glifosato. Además de, o en lugar de, un reactor de terminación como se describió precedentemente en el tren de reacción principal, se pueden posicionar uno o más reactores de acabado en uno o más de flujos de proceso dentro de un sistema de recuperación de producto del tipo ilustrado en la Figura 1. Por ejemplo, dicho reactor se podría posicionar en el flujo de alimentación hacia el cristalizador evaporador 111 (como un reactor de acabado de pre-recuperación), en el flujo de licor madre 131 que sale de la centrífuga del cristalizador evaporador 121 (y/o 137) o en otra parte del proceso.

[00200] Dicho reactor de terminación adicional se puede operar opcionalmente con catalizador de carbón. Más aún, dado que solamente se

trata de una oxidación marginal, los efectos térmicos son mínimos, lo que potencialmente vuelve menos ventajoso operar el reactor como un reactor de flujo con un lecho de catalizador fijo, aumentando así la fuerza impulsora para una extinción sustancial de PMIDA. Cuando el reactor se ubica en el flujo 131, delante del flujo de purga, el efecto sobre el rendimiento general de la oxidación marginal de glifosato en AMPA es mínimo. El sistema de reacciones de oxidación para preparar las soluciones de reacción de glifosato por oxidación catalítica de un sustrato de PMIDA, incluyendo reactores de terminación y acabado o de pre-recuperación, fueron descritos por Haupfear et al., en la publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº: U.S. 2002/0068836 A1, cuyo contenido se incorpora por completo en este documento a modo de referencia.

Operaciones del cristalizador

[00201] Las opciones de proceso eficaces para producir un producto de contenido relativamente bajo de PMIDA tiene implicancias para la operación del cristalizador evaporador 111. Se ha encontrado que el PMIDA funciona como un solubilizador para el glifosato. Por lo tanto, cuando el sistema de reacción se opera bajo condiciones que permitan obtener una solución de reacción de producto filtrado de contenido relativamente bajo de PMIDA y/o cuando la solución de reacción filtrada se pasa a través de un reactor de terminación para una conversión adicional de PMIDA en glifosato y/o cuando se separa PMIDA del licor madre reciclado por intercambio iónico, se puede disminuir la solubilidad de glifosato en el licor madre reciclado. A una presión de sistema dada, una menor relación de PMIDA/glifosato hace que la cristalización comience a temperaturas relativamente más bajas, que pueden dar como

resultado incrustaciones en las superficies laterales del intercambiador de calor del proceso en o asociadas con el cristalizador evaporador.

[00202] En la Figura 4 se ilustra un sistema de cristalización por vaporización modificado para obtener un bajo contenido de PMIDA en la solución de alimentación sin provocar incrustaciones excesivas de las superficies de intercambio de calor. En el sistema de la Figura 4, el cristalizador 109 comprende un separador de vapor-líquido 301, un intercambiador de calor externo 303 y una bomba de circulación axial o centrífuga 305 y la línea 307 para la circulación de la lechada de cristalización entre el separador de vapor-líquido a través del intercambiador de calor. Un eliminador de vapores (o trampa de vapores) 309 en la porción superior del separador de vapor-líquido ayuda a recolectar el líquido atrapado y devolverlo a la fase líquida dentro del cuerpo del separador. La lechada de cristalización es retirada a través del acceso 311 en la línea de circulación para su distribución hacia la centrífuga 121 y opcionalmente a la centrífuga 137. Las incrustaciones en el intercambiador de calor 303 son potencialmente atribuibles a la acumulación de glifosato sobre las superficies laterales de los tubos del proceso, pero también pueden ser atribuidas a la obturación de los tubos del intercambiador de calor con grandes costras de material cristalino que pueden desprenderse de las paredes del separador 301.

[00203] Cabe destacar además que el comienzo de la cristalización a una temperatura menor da como resultado un mayor rendimiento de la cristalización. Aunque este efecto puede ser ventajoso desde el punto de vista de la productividad inicial del cristalizador, y marginalmente beneficioso con respecto al rendimiento de los materiales crudos, se cree que el mayor



contenido de sólidos de la lechada circulante tiene un efecto adverso sobre la transferencia de calor. El mayor contenido de sólidos incrementa la viscosidad efectiva de la lechada circulante, aumentando así la caída de la presión a través del intercambiador de calor. Una altura de bomba limitante dada da como resultado una menor velocidad de flujo, una menor velocidad a lo largo del lado del proceso de la pared del tubo y, en consecuencia, menores coeficientes de transferencia de calor. Por lo tanto, aún sin ninguna incrustación o taponamiento de los tubos, puede haber un compromiso de los índices de transferencia de calor y de productividad por el mayor contenido de sólidos obtenido a medida que la temperatura de cristalización cae con el contenido de PMIDA.

[00204] En todo caso, la inyección de agua en la succión de la bomba circulante impone una carga de calor sensible que tiende a reducir la velocidad de precipitación en los tubos. Aunque la inyección de agua no reduce la composición en estado estable de la fase líquida en el separador de vapor/líquido, reduce marginalmente el grado de supersaturación en la fase líquida que ingresa en el intercambiador de calor y por lo tanto puede reducir marginalmente la tendencia de formación de incrustaciones adicionales con glifosato en los tubos. Quizás más significativamente aún es que reduce el contenido de sólidos de la lechada que pasa a través del intercambiador de calor, reduciendo entonces la viscosidad y contribuyendo así a una mayor velocidad lateral de proceso y mayores coeficientes de transferencia de calor.

[00205] La inyección de agua por encima del eliminador de vapores es de utilidad para minimizar la caída de la presión en todo el eliminador de vapores y controlar el grado de cristalización sobre las paredes del separador. Un

incremento en la velocidad de circulación de la lechada a través de la bomba 303 sirve para reducir la elevación de la temperatura en el intercambiador de calor y para mejorar la acción decapante de la lechada circulante, contribuyendo así en el control de la formación de incrustaciones.

[00206] Además de las complicaciones que puede crear en la operación del cristalizador evaporador, el intercambio iónico también reduce el contenido de cloruros y fosfatos en el licor madre circulante en el sistema de cristalización por vaporización. Ya sea como resultado del menor contenido de cloruros y fosfatos o de otras causas, se ha encontrado que se logra un mejor crecimiento de cristales en el cristalizador evaporador en las operaciones donde el PMIDA, y necesariamente también los cloruros y fosfatos, es separado por intercambio iónico. Los cristales más grandes así producidos tienen propiedades deshidratantes superiores en comparación con los cristales obtenidos en un sistema de cristalización por vaporización en el cual circula un licor madre de concentración relativamente alta de PMIDA, Cl^- y/o fosfato entre el cristalizador evaporador y la centrífuga 121 ó 121 y 137. La producción de cristales relativamente más grandes es ventajosa en la separación de impurezas residuales, incluyendo PMIDA, por separación de sólidos del licor madre en la o las centrífugas y lavado de la torta de la centrífuga. Se ha observado además que, cuando el cristalizador se opera para generar partículas de glifosato relativamente grandes de una manera consistente, el efecto de formación de incrustaciones del contenido reducido de PMIDA es contrarrestado, al menos parcialmente. Las superficies de intercambio de calor están menos propensas en general a la formación de incrustaciones en una operación donde se transfiere calor a una lechada que comprende partículas relativamente grandes

que en una operación donde se producen cristales relativamente finas.

Esquema de control programado

[00207] La presente invención contempla el uso de esencialmente todas las combinaciones y permutaciones de las diversas medidas que se describieron precedentemente para reducir el contenido de PMIDA de un producto de glifosato. En algunos casos, quizás no sea técnicamente factible o conveniente económicamente alcanzar una concentración de PMIDA de interés recurriendo solamente a una mayor velocidad de flujo de oxígeno, solamente una mayor purga o a un solo estratagema de proceso adicional entre los descritos en la presente. Aún cuando determinadas modificaciones de proceso, tal como intercambio iónico, cuando corresponda, pueden ser suficientes para obtener cualquier nivel deseado de PMIDA, aún resulta ventajoso adoptar el intercambio iónico en combinación con otras variaciones operativas.

[00208] En la práctica de los diversos métodos de la invención, es posible cumplir o alcanzar estabilidad operacional, optimización económica, especificación de producto y emisión y/u otras ventajas y restricciones con un esquema de control programado bajo el cual se puede monitorear y controlar una combinación de diversas medidas tales como mayor flujo de oxígeno, ajuste de la purga, asignación de PMIDA entre una pluralidad de formas de producto, condiciones de intercambio iónico, flujos de proceso, temperaturas en reactores y cristalizadores, presiones en reactores y cristalizadores, etc., a valores que permitan alcanzar la especificación de PMIDA de interés en uno o más formas de producto de glifosato de acuerdo con un régimen de funcionamiento óptimo u otro régimen de funcionamiento deseable. De acuerdo con dicho esquema de control, se pueden transmitir señales enviando los

valores actuales de diversos parámetros y puntos de referencia de control a los bucles de control para dichos parámetros y a un controlador programado que, como respuesta a estas entradas, puede generar señales de salida para ajustar los diversos puntos de referencia de acuerdo con un algoritmo grabado en el software del controlador. Por ejemplo, el algoritmo puede estar adaptado para alcanzar el contenido de PMIDA de interés en una determinada forma de producto de glifosato a un costo mínimo y/o con un rendimiento máximo y/o para cumplir con otras especificaciones de producto y/o para adaptarse a las normas de emisión, etc.

[00209] Dicho programa puede ser ajustado periódicamente según necesidad para reflejar los cambios que pudieran surgir en los precios de la materia prima, demanda del producto, programación de la producción, condiciones ambientales, etc.

Productos de glifosato

[00210] La implementación de uno o más de las modificaciones y estratagemas de proceso descritos precedentemente, permite recuperar y separar un producto elaborado de glifosato del proceso en la forma deseada con un contenido de PMIDA menor que 6.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, 3.000 ppm, 2.000 ppm, 1.000 ppm, 600 ppm o aún significativamente menor. Un producto de glifosato con dicho bajo nivel de PMIDA se puede producir, por ejemplo, en la forma de un sólido cristalino de glifosato ácido o en la forma de un concentrado acuoso de una sal de glifosato, tal como una sal de potasio o isopropilamina con un contenido de glifosato de al menos 360 gpl, e.a. aproximadamente, preferentemente al menos 500 gpl, e.a. aproximadamente, más preferentemente al menos 600 gpl, e.a, aproximadamente.

[00211] El glifosato con un contenido relativamente bajo de PMIDA, por ejemplo, no mayor que 0,45% en peso de equivalente ácido aproximadamente sobre una base de glifosato, e.a., se puede preparar utilizando cualquiera de diversos procesos de elaboración. Se pueden obtener ventajas comerciales significativas con la preparación de glifosato con un proceso que comprende la oxidación catalítica de un sustrato de PMIDA como se ya se describió detalladamente en la presente. El glifosato obtenido de esta manera tiene un contenido muy bajo de glifosina, típicamente menor que 0,010% en peso de equivalente ácido aproximadamente sobre una base de e.a. de glifosato. En general tiene un contenido pequeño pero aceptable de glicina, es decir, al menos un 0,02% en peso de equivalente ácido aproximadamente calculado también sobre una base de glifosato, e.a.. El producto de glifosato derivado de PMIDA también puede incluir concentraciones pequeñas, pero aceptables, de otros numerosos productos secundarios e impurezas. Las mismas pueden incluir por ejemplo: ácido imindiacético, o una sal del mismo, (IDA) a una concentración de al menos 0,02% en peso de equivalente ácido aproximadamente sobre una base de glifosato, e.a.; N-metilglifosato, o una sal del mismo, (NMG) a una concentración de al menos 0,01% en peso aproximadamente sobre una base de glifosato, e.a.; N-formilglifosato, o una sal del mismo, (NFG) a una concentración de al menos 0,010% en peso de equivalente ácido aproximadamente sobre una base de glifosato, e.a.; ácido iminobi(metilenfosfónico) o una sal (iminobi) del mismo a una concentración de al menos 0,010% en peso de equivalente ácido aproximadamente sobre una base de glifosato, e.a.; y ácido N-metilaminometilfosfónico (MAMPA) o una sal del mismo a una concentración de al menos 0,010% en peso de equivalente

ácido aproximadamente sobre una base de glifosato, e.a..

[00212] Estas proporciones relativas se aplican en general independientemente de la forma del producto de glifosato, es decir, independientemente de si se encuentra en la forma de glifosato ácido en estado sólido o como una solución líquida concentrada acuosa que comprende una sal de glifosato tal como, por ejemplo, una sal de potasio, isopropilamina, monoamonio o diamonio. Los concentrados acuosos preferidos comprenden al menos 360 gramos por litro aproximadamente de glifosato sobre una base de equivalente ácido, con concentraciones proporcionales menores de los productos secundarios e impurezas comunes enumerados precedentemente.

[00213] Más adelante se ofrecen límites y rangos más detallados para IDA, NMG, AMPA, NFG, iminobi y MAMPA. Todos se expresan sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

[00214] Más típicamente, el contenido de IDA puede comprender entre 0,02% en peso aproximadamente y aproximadamente 1,5% en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 1,0% en peso, sobre una base de e.a. de glifosato. Preferentemente, el contenido de IDA no es mayor que 0,58% en peso aproximadamente, no mayor que 0,55% en peso aproximadamente o no mayor que 0,50% en peso aproximadamente sobre la misma base. En la mayoría de las operaciones, el producto obtenido tiene un contenido de IDA entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,58% en peso, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,55% en peso, entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,55% en peso o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,50% en peso.

[00215] En general, el contenido de NMG comprende entre

aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,5% en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,0% en peso o entre aproximadamente 0,070 y aproximadamente 1% en peso sobre una base de glifosato, e.a.. Preferentemente, el contenido de NMG no es mayor que 0,55% en peso aproximadamente o no mayor que 0,50% en peso aproximadamente.

[00216] El producto de glifosato también contiene típicamente ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, (AMPA) a una concentración que puede ser cada vez mayor que la de los productos de glifosato que tienen un contenido de PMIDA residual relativamente más alta. Por ejemplo, el contenido de AMPA puede variar en un rango entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2% en peso, más típicamente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,5% en peso de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de glifosato, e.a.. En la mayoría de los casos, el contenido de AMPA es de al menos un 0,30% en peso aproximadamente sobre la misma base.

[00217] El contenido de NFG comprende comúnmente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,5% en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 1,0% en peso, más típicamente entre aproximadamente 0,010 y aproximadamente 0,70% en peso sobre una base de glifosato, e.a.. En general se prefiere que el contenido de NFG no sea mayor que 0,70% en peso aproximadamente, no mayor que 0,60% en peso aproximadamente, no mayor que 0,50% en peso aproximadamente, no mayor que 0,40% en peso aproximadamente o no mayor que 0,30% en peso aproximadamente sobre la misma base.

[00218] Típicamente, el contenido de iminobi del producto de glifosato

comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5% en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0% en peso sobre una base de glifosato, e.a.. Preferentemente, el contenido de iminobi no es mayor que aproximadamente 0,8% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), normalmente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8% en peso sobre la misma base.

[00219] El contenido de MAMPA comprende comúnmente entre 0,1 aproximadamente y aproximadamente 2% en peso, por ejemplo, entre 0,15 aproximadamente y aproximadamente 1,0% en peso sobre una base de glifosato, e.a.. Más típicamente, el contenido de MAMPA es de al menos un 0,25% en peso aproximadamente de MAMPA sobre la misma base. La mayor parte de los productos derivados de PMIDA comprende entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 0,6% en peso de MAMPA.

[00220] Aunque los niveles típicos de estas diversas impurezas y producto secundarios son irrelevantes en cuanto a la función, el uso y el manejo del producto de glifosato se refiere, sirven como marcadores que permiten distinguir un producto producido por oxidación catalítica de PMIDA de un producto de glifosato producido mediante otros procesos. La presencia de tales impurezas y producto secundarios en las porciones superiores de los rangos descritos precedentemente tiene un cierto efecto sobre el rendimiento del proceso de elaboración y por lo tanto sobre el costo de elaboración del producto.

Otros procesos de elaboración de glifosato

[00221] El producto de glifosato de bajo contenido de PMIDA también se puede elaborar mediante procesos que emplean sustratos tales como AMPA o

glicina. Cada uno de estos procesos genera un perfil de productos secundarios y impurezas que es algo diferente del obtenido con el proceso de oxidación de PMIDA. Por ejemplo, el producto del proceso de glicina contiene más típicamente glifosina a una concentración mayor que 0,010% en peso aproximadamente, más típicamente al menos 0,1% en peso aproximadamente y *más típicamente en el rango entre aproximadamente* 0,3 y *aproximadamente* 1% en peso, todo sobre una base de glifosato, e.a.. El producto del proceso basado en AMPA puede contener una fracción modesta a significativa de AMPA sin reaccionar, aunque el producto del proceso de PMIDA puede presentar un contenido comparable de AMPA, en especial cuando éste último es operado para minimizar el PMIDA residual y el primero para minimizar el AMPA residual. El contenido de glicina del producto del proceso de AMPA es en general significativamente menor que 0,02% en peso sobre una base de glifosato, e.a..

[00222] De acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, el glifosato de bajo contenido de PMIDA se puede producir a partir de glicina, por ejemplo, con el proceso que se describe en la Patente de EE.UU. Nº: 4.486.359, cuyo contenido se incorpora por completo en este documento a modo de referencia. En este proceso, la glicina se hace *reaccionar inicialmente con paraformaldehído en presencia de trietilamina* para producir N,N-bi(hidroximetil)glicina. La reacción se lleva a cabo en un medio con metanol, típicamente a la temperatura de reflujo de MeOH (es decir, 65°C aproximadamente). El intermediario N,N-bis(hidroximetil)glicina se hace reaccionar con dimetil fosfito para obtener un éster, que en la patente mencionada se caracteriza como el metiléster de glifosato. El éster es

hidrolizado en HCl para obtener glifosato ácido. Esto producto tiene en general un contenido de glifosina que excede un 0,010% en peso, más típicamente entre aproximadamente 0,05% y aproximadamente 2% sobre una base de glifosato, e.a.. Las fuentes comerciales de glifosato del proceso de glicina contienen comúnmente entre aproximadamente 0,2% y aproximadamente 1,5% en peso de glifosina y entre aproximadamente 0,05% y aproximadamente 0,5% en peso de glicina, más típicamente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 1% en peso de glifosina y entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3% en peso de glicina, todo sobre una base de glifosato, e.a..

[00223] Como una alternativa del proceso de la Patente de EE.UU. Nº: 4.486.359, en la Solicitud Publicada de Patente de Japón Hei 9-227583 (Solicitud Nº Hei-9-6881) se describe un proceso en el cual la reacción entre paraformaldehído y glicina puede tener lugar en presencia de tributilamina en lugar de trietilamina y el intermediario éster puede ser hidrolizado en un medio alcalino, tal como NaOH, en lugar de un medio ácido, tal como HCl. La Publicación de Patente de Japón informa que la hidrólisis básica puede producir un producto de menor contenido de glifosina que el producto del proceso de la Patente de EE.UU. Nº: 4.486.359.

[00224] Al conducir el proceso, se mezcla una fuente de formaldehído, preferentemente paraformaldehído con un medio de reacción que comprende alcohol C_1 a C_4 a una temperatura moderadamente elevada, se agrega tributilamina a la solución resultante y la mezcla se agita preferentemente a 35°-50°C aproximadamente durante típicamente 30 a 60 minutos. Se agrega glicina al medio de alcohol en una proporción que preferentemente permite

asegurar una relación molar de formaldehído a glicina entre aproximadamente 1 y 5, y preferentemente la glicina se disuelve por completo en el medio. Preferentemente, la relación molar de tributilamina a glicina comprende entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3. La temperatura se mantiene al menos en 30°C aproximadamente, preferentemente entre aproximadamente 50° y aproximadamente 60°C, típicamente durante 10 a 60 minutos aproximadamente, dando como resultado la reacción de glicina con formaldehído para formar la sal de tributilamina de N-metilolglicina. Luego se agrega un dialquilfosfito, por ejemplo, dimetilfosfito, a la solución bajo agitación a una temperatura elevada, preferentemente de al menos 50°C aproximadamente, más típicamente entre aproximadamente 65° y aproximadamente 80°C, convenientemente bajo reflujo de alcohol, preferentemente a una relación molar con respecto a N-metilolglicina entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 2,0. El dialquilfosfito se condensa con la sal de tributilamina de N-metilolglicina para obtener un intermediario éster descrito en la publicación de Patente de Japón como el dialquiléster de la sal tributilamina carboxilato de glifosato. La adición de una base fuerte tal como NaOH, a esta solución saponifica al éster, libera tributilamina y forma la sal de Na de glifosato. La mezcla de reacción se separa en dos fases líquidas, con lo que se obtiene una capa superior que contiene tributilamina y una capa inferior que comprende una solución de sal de Na o K de glifosato. Se puede recuperar tributilamina de la capa superior para su reciclaje. La capa inferior se puede acidificar para cristalizar el glifosato ácido.

[00225] De acuerdo con la presente invención, la hidrólisis alcalina se puede conducir con una base fuerte que comprende al contracatión deseado tal

como, por ejemplo, KOH, como un paso en la preparación de un concentrado acuoso de la sal de potasio de glifosato. Cuando la separación de fases tiene lugar bajo condiciones que aseguran una partición sustancialmente cuantitativa de tributilamina en la capa superior, la capa inferior se puede usar directamente en la preparación de un concentrado acuoso de glifosato que comprende la sal de potasio. Como alternativa, la sal de glifosato se puede acidificar para precipitar glifosato ácido y el glifosato ácido se puede separar por filtración o centrifugación y lavar, y luego se puede volver a formar una lechada con la torta húmeda lavada de glifosato utilizando agua y una base para producir la sal deseada. En este último proceso, disminuye la ventaja de usar KOH en la conversión del intermediario éster en la sal de glifosato. Cuando se usa trietilamina como alquilamina, se puede separar cuantitativamente por destilación del hidrolizado, que en determinados casos facilita la preparación directa de un concentrado de la sal de glifosato de la base usada para la conversión del intermediario éster. Preferentemente, el concentrado comprende al menos 360 gpl de glifosato aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

[00226] Independientemente de si el glifosato concentrado acuoso o sólido se prepara a partir de glifosato producido por oxidación de PMIDA o a partir de glifosato producido con glicina u otro material inicial, los concentrados de la invención incluyen concentrados mixtos de contracationes que comprenden cualquier combinación de una sal de monoamonio, diamonio, isopropilamina, potasio, dipotasio, sodio, monoetanolamina, etilamina, etilendiamina, n-propilamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio. Una combinación preferida puede comprender potasio o una mezcla de sales de

potasio e isopropilamina, donde cada uno de potasio e isopropilamina se encuentra en una relación molar con respecto al glifosato entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,9. En dicho concentrado, la relación molar de isopropilamina a potasio puede comprender entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,9, en determinados realizaciones entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8 y en determinados realizaciones particulares entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7. En tales concentrados mixtos de contracationes, la relación molar de la suma de isopropilamina y potasio a glifosato comprende típicamente entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,2.

[00227] Hasta donde se sabe, el glifosato no se ha elaborado sobre una escala comercial en los EE.UU. usando tributilamina y/o un proceso de hidrólisis alcalina. Sin embargo, se considera que este proceso tiene la capacidad de producir el producto de glifosato de la presente invención, cuyas realizaciones preferidas contienen concentraciones relativamente bajas de glifosina. Por ejemplo, se considera que el proceso de hidrólisis alcalina se puede efectuar de una manera eficaz para obtener un producto de glifosato que cuyo contenido de glifosina comprende una proporción entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8% en peso, entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,6% en peso, entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,5% en peso o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,4% en peso, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,8% en peso, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,6% en peso, entre 0,1 y 0,5% en peso, entre 0,1 y 0,4% en peso o entre aproximadamente 0,1 y 0,3% en peso, en base a e.a. de glifosato.

Dicho producto contiene típicamente glicina a una concentración entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 4% en peso, más típicamente entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 2% en peso o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5% en peso, sobre una base de glifosato, e.a..

[00228] Como se indicara precedentemente, los concentrados líquidos acuosos que comprenden sales de glifosato aceptables para uso agronómico preferentemente contienen un agente tensioactivo que promueve la penetración del herbicida en el follaje de la planta. En general se prefieren los agentes tensioactivos catiónicos, pero también resulta ventajoso el uso de agentes tensioactivos no iónicos y combinaciones de agentes tensioactivos catiónicos y no iónicos. Los agentes tensioactivos catiónicos particularmente preferidos incluyen alquilaminas alcoxiladas, eteraminas alcoxiladas, fosfato ésteres alcoxiladas y combinaciones de los mismos. Se comprenderá que la presente invención abarca cada uno de los diversos productos basados en PMIDA, basados en glicina y otros productos de glifosato que se describen o a los cuales se hizo referencia precedentemente en combinación con dichos agentes tensioactivos o combinaciones de agentes tensioactivos.

[00229] Para proveer una fuente comercial confiable de glifosato con un contenido de PMIDA residual relativamente bajo, es necesario operar el proceso de elaboración sobre una base sostenida para producir consistentemente un producto de glifosato de bajo contenido de PMIDA o bien, segregar el producto de las operaciones designadas con el fin de acumular cantidades comerciales de producto de bajo contenido de PMIDA.

[00230] Aunque los productos de glifosato con un bajo contenido de

PMIDA se han producido incidentalmente sobre una base transitoria durante el arranque de una planta de elaboración destinada a la oxidación catalítica de PMIDA en glifosato o en una operación muy por debajo de la capacidad nominal, los procesos del arte anterior no han sido eficaces para la preparación de un producto de glifosato de bajo contenido de PMIDA sobre una base continua durante operaciones en estado estable en o cercano a su capacidad. Por lo tanto, cada uno de los diversos productos de glifosato de la invención abarca un lote, partida, embarque, segregado, campaña o suministro de producto de glifosato producido mediante un proceso capaz de mantener un bajo contenido de PMIDA sobre una base continua. De acuerdo con la presente invención, dicho lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro comprende una cantidad de glifosato ácido en estado sólido o de una solución acuosa concentrada de una sal de glifosato, que comprende al menos 1500 toneladas métricas, preferentemente al menos aproximadamente 3000 toneladas métricas, de glifosato sobre una base de e.a. de glifosato.

[00231] A los efectos de esta invención, un "lote" se considera como una cantidad designada de producto de glifosato producido bajo condiciones de proceso sustancialmente homogéneas en una planta de elaboración particular durante un período de operaciones definido o sobre un período de tiempo designado. La producción del lote se puede interrumpir para la producción de otro producto de glifosato o de un producto distinto de glifosato o para la purga de impurezas del proceso, pero no de otra manera como por reemplazo del catalizador, operaciones de reacondicionamiento o arranque. El glifosato se puede producir de acuerdo con diversos procesos diferentes, algunos de los cuales (por ejemplo, un proceso que comprende la oxidación catalítica en fase

acuosa de PMIDA) pueden tener lugar ya sea en modalidad por lotes o continua en el paso de oxidación y/o o en la recuperación de glifosato por cristalización del mismo a partir de un medio acuoso. Con referencia a un proceso que comprende una reacción por lote y/o una operación de cristalización de glifosato por lotes, se considera que un lote puede comprender el producto de una pluralidad de lotes.

[00232] Una "partida" es la cantidad de producto de glifosato elaborada en una planta de elaboración particular en operaciones continuas o consecutivas sobre un determinado período sin interrupción de mantenimiento, reemplazo de catalizador o carga de catalizador. Puede incluir operaciones de arranque y de estado estable. Con referencia a una reacción por lotes y/o a una operación de cristalización de glifosato por lotes, se considera que una partida puede comprender el producto de una pluralidad de lotes.

[00233] Una "campaña" es una serie de partidas realizadas sobre un período de tiempo identificable durante el cual las partidas se pueden interrumpir por otras partidas que no forman parte de la campaña o por purga de impurezas, o para mantenimiento, pero no por reacondicionamiento o reemplazo de catalizador. Solamente una de las partidas puede incluir operaciones de arranque; no obstante, siempre que más de una de las partidas pueda comprender una operación a un índice más del 30% por debajo de la capacidad establecida. Compárese con la descripción de operaciones de arranque más adelante.

[00234] Un "embarque" es una cantidad comercial de producto de glifosato que es transportada a un cliente o usuario particular ya sea en una sola unidad, una sola combinación de unidades, unidades consecutivas o

combinaciones consecutivas de unidades sin interrupción por el transporte de una cantidad comercial de un producto de glifosato con un contenido promedio de PMIDA materialmente diferente sobre una base de glifosato, e.a., al mismo usuario o cliente. Un contenido de PMIDA materialmente diferente es un contenido de PMIDA que es ya sea más de un 0,15% en peso mayor que el contenido promedio de PMIDA del embarque sobre una base de glifosato, e.a., más de un 35% mayor que el contenido promedio de PMIDA del embarque sobre una base de PMIDA o es superior a 4500 ppm sobre una base de e.a. de glifosato.

[00235] Un "suministro" es una serie de embarques que pueden ser interrumpidos por otros embarques de productos de glifosato a otros clientes o usuarios.

[00236] Un "segregado" es una cantidad de producto de glifosato que está aislada de otros productos de glifosato producidos en la misma planta de elaboración sobre el mismo período de tiempo (es decir, el tiempo durante el cual se produce el segregado). El segregado se puede producir en diferentes partidas y puede ser asignado a diferentes embarques o diferentes suministros.

[00237] Las operaciones de arranque son operaciones que se conducen en una planta de elaboración en el cual no se ha producido previamente el producto de glifosato o directamente después de interrumpir la producción del producto de glifosato y separar una fracción sustancial del contenido de los líquidos de proceso contenidos en el equipo del proceso, con el efecto de disminuir el contenido total de productos secundarios y de impurezas en las instalaciones del proceso en al menos un 25% en peso. Las impurezas y los producto secundarios incluyen PMIDA, IDA, AMPA, NMG, NFG, ácido

iminobi(metilenfosfónico), MAMPA, ácido fórmico, NMIDA, glicina y glifosina. A los efectos de esta invención, las operaciones realizadas a índices que se encuentran más de un 30% por debajo de la capacidad actualmente establecida de una planta de elaboración también se consideran dentro del ámbito de las operaciones de arranque.

OTRAS DEFINICIONES

[00238] A menos que se indique de otra manera, los términos y las abreviaturas deben interpretarse de acuerdo con el uso convencional por los especialistas en el arte relevante. Las definiciones de los términos comunes en biología molecular también se pueden consultar en Rieger et al., *Glossary of Genetics: Classical and Molecular*, 5ª edición, Springer-Verlag: Nueva York, 1991; y Lewin, *Genes V*, Oxford University Press: Nueva York, 1994. Se emplea la nomenclatura de bases ADN de acuerdo con 37 CFR § 1,822.

[00239] "Afinidad", tal como se utiliza en la presente, se refiere a la tendencia de una resina de intercambio iónico de formar complejos con otra especie, tal como PMIDA o glifosato, bajo las condiciones de proceso existentes, incluyendo la combinación particular de ácidos, solventes y otros ingredientes presentes en el mismo.

[00240] Cuando se menciona un "número promedio" máximo o mínimo en la presente con referencia a una característica estructural, tal como unidades de oxietileno o unidades de glucósido, los especialistas en el arte comprenderán que el número entero de dichas unidades en moléculas individuales en una preparación de agente tensioactivo típicamente varía sobre un rango que puede incluir números enteros mayores que el "número promedio" máximo o menores que el "número promedio" mínimo. La presencia

en una composición de moléculas individuales de agente tensioactivo en un número entero de tales unidades fuera del rango establecido en el "número promedio" no aparta a la composición del alcance de la presente invención, en tanto dicho "número promedio" se encuentre dentro del rango establecido y se cumpla con los demás requerimientos.

[00241] Un "evento" transgénico se produce por transformación de una célula vegetal con ADN heterólogo, por ejemplo, una construcción de ácido nucleico que incluye un transgen de interés; regeneración de una población de plantas que son el resultado de la inserción del transgen en el genoma de la célula vegetal y selección de una planta particular caracterizada por la inserción en una ubicación particular del genoma. El término "evento" también se refiere a la planta transformante original y la progenie de dicho transformante que incluya el ADN heterólogo.

[00242] "Exógeno" se refiere a materiales originarios fuera de un organismo o célula. Se aplica típicamente a las moléculas de ácido nucleico usadas en la producción de células y plantas huésped transformadas o transgénicas.

[00243] Una "rama frutal" se refiere a la rama reproductiva de una planta de algodón sobre la cual aparece el fruto (capullo) y típicamente aparece entre el cuarto y el octavo nudo de la planta.

[00244] El término "gen" se refiere a ADN cromosómico, ADN plasmídico, ADNc, ADN sintético u otro tipo de ADN que codifica una molécula de péptido, polipéptido, proteína o ARN, y a las regiones que flanquean a la secuencia de codificación comprometida en la regulación de la expresión.

[00245] El término "tolerante a glifosato" se refiere a una planta que

exhibe efectos fitotóxicos reducidos luego de la aplicación de glifosato (por ejemplo, N-(fosfonometil)glicina o una sal de la misma) sobre la planta.

[00246] La eficacia herbicida es uno de los efectos biológicos que puede mejorar con esta invención. La "eficacia herbicida", tal como se utiliza en la presente, se refiere a cualquier medida de control del crecimiento vegetal observable, que puede incluir una o más de las siguientes acciones de (1) matar, (2) inhibir el crecimiento, la reproducción o la proliferación y (3) eliminar, destruir o disminuir de otra manera la aparición y actividad de plantas. Los datos de eficacia herbicida que se ofrecen en el presente describen un "control" como un porcentaje utilizando procedimientos estándar en el arte que reflejan la evaluación visual de la mortalidad y de la reducción del crecimiento en plantas por comparación con plantas no tratadas, obtenidos por técnicos especialmente entrenados para efectuar y registrar dichas observaciones. En todos los casos, un solo técnico efectúa todas las evaluaciones de control porcentual en cualquier experimento o ensayo individual. Dichas mediciones son confiables y son informadas de manera regular por Monsanto Company en el transcurso de su negocio de herbicidas.

[00247] Un "ADN heterólogo" se refiere a ADN de una fuente diferente de la célula receptora.

[00248] Un "ADN homólogo" se refiere a ADN de la misma fuente que la célula receptora.

[00249] La "etapa de latencia [*layby*]" se refiere al punto del crecimiento en el cual se efectúa una aplicación final al suelo con el herbicida designado para eliminar o suprimir malezas hasta el momento de la cosecha.

[00250] Un "nudo" se refiere a un punto a lo largo del tallo principal de la

planta de algodón a partir del cual se originan las ramas vegetativas y frutales.

[00251] Cuando se usa en el contexto de un agente tensioactivo o una sal de glifosato, "predominantemente" significa al menos un 50% aproximadamente, preferentemente al menos un 75% aproximadamente y más preferentemente al menos un 90% aproximadamente.

[00252] Un ácido nucleico "recombinante" se obtiene por combinación artificial de dos segmentos de secuencia que de lo contrario están separados, por ejemplo, mediante síntesis química o por manipulación de segmentos aislados de ácido nucleicos utilizando técnicas de ingeniería genética.

[00253] El término "construcción de ADN recombinante" o "vector recombinante" se refiere a cualquier agente, tal como un plásmido, cósmido, virus, secuencia de replicación autónoma, fago o secuencia de nucleótidos de ADN o ARN lineal o circular, de cadena simple o doble, que deriva de cualquier fuente, capaz de integrarse en un genoma o de replicarse de forma autónoma, que comprende una molécula de ADN en el cual se ha ligado una o más secuencias de ADN de una manera funcionalmente operativa. Dichas construcciones de ADN recombinante o vectores permiten la introducción de una secuencia reguladora 5' o región promotora y de una secuencia de ADN correspondiente al producto genético seleccionado en una célula de tal manera que la secuencia de ADN se transcribe en un ARNm funcional que es traducido y por ende expresado. Las construcciones de ADN recombinante o los vectores recombinantes se pueden construir de modo tal que pueden expresar ARN antisentido, con el fin de inhibir la traducción de un ARN específico de interés.

[00254] La "regeneración" se refiere al proceso de cultivar una planta a partir de una célula vegetal (por ejemplo, protoplasto o explante vegetal).

[00255] La "trascripción" se refiere al proceso de producir una copia de ARN a partir de un templado de ADN.

[00256] La "transformación" se refiere a un proceso para introducir una secuencia de ácido nucleico exógeno (por ejemplo, un vector, una molécula de ácido nucleico recombinante) en una célula o protoplasto donde dicho ácido nucleico exógeno se incorpora en un cromosoma o puede replicarse de forma autónoma.

[00257] Los términos "transformado" o "transgénico" se refieren a una célula, tejido, órgano u organismo en el cual se ha introducido un ácido nucleico extraño, tal como un vector recombinante. Una célula u organismo "transgénico" o "transformado" también incluye la progenie de la célula o del organismo y la progenie producida en un programa de cría que emplea dicha planta "transgénica" como progenitor en un cruzamiento y que presenta un fenotipo alterado debido a la presencia de dicho ácido nucleico extraño.

[00258] El término "transgen" se refiere a cualquier secuencia de ácido nucleico que no es nativa para una célula u organismo transformada en dicha célula u organismo. Un "transgen" también abarca las partes componentes de un gen vegetal nativo modificado por inserción de una secuencia de ácido nucleico no nativo por recombinación dirigida.

[00259] Un "vector" se refiere a un plásmido, cósmido, bacteriófago, o virus que puede llevar un ADN extraño hacia el interior de un organismo huésped.

[00260] A continuación se ofrecen ejemplos para ilustrar la presente invención y no pretenden limitar el alcance de la misma. Los ejemplos permitirán una mejor comprensión de la invención y la percepción de sus

ventajas y determinadas variaciones de ejecución.

EJEMPLOS

[00261] Los siguientes ejemplos se ofrecen a fin de ilustrar la presente invención y no pretenden limitar el alcance de la misma. Los ejemplos permitirán una mejor comprensión de la invención y la percepción de sus ventajas y determinadas variaciones de ejecución. Todas las concentraciones de glifosato se basan en el equivalente ácido de glifosato (e.a.) y todas las concentraciones se expresan en peso a menos que se defina de otra manera.

[00262] En los siguientes Ejemplos 1, M1-M4, AO1, H1, H2, D1, M9 y M10, se realizaron pruebas en invernadero para evaluar la eficacia relativa de las composiciones para reducir la necrosis inducida por PMIDA en el algodón ROUNDUP READY FLEX. Las composiciones para fines comparativos incluyeron las siguientes:

Composición A: que consiste de 37,2% aproximadamente de e.a. en peso de sal IPA de glifosato en solución acuosa junto con aproximadamente 11,7% de agente tensioactivo. El agente tensioactivo era una mezcla de una alquilamina alcoxilada y un éster de fosfato alcoxilado. La sal IPA de glifosato se obtuvo a partir de glifosato de grado técnico con < 100 ppm de PMIDA (base peso seco) que dio como resultado en niveles no detectables del nivel de PMIDA en la composición.

Composición B: que consiste de 39,6% aproximadamente de e.a. en peso de la sal de potasio de glifosato en solución acuosa junto con 10% aproximadamente de agente tensioactivo. El agente tensioactivo era una mezcla de coco y sebo aminas alcoxiladas. La sal de potasio de glifosato se obtuvo a partir de un glifosato de grado técnico con < 100 ppm de PMIDA (base peso seco) que dio

como resultado en niveles no detectables del nivel de PMIDA en la composición.

Composición C: que contiene 37,2% aproximadamente de e.a. en peso de sal IPA de glifosato en solución acuosa junto con aproximadamente 12% de agente tensioactivo. El agente tensioactivo era una mezcla de una alquilamina alcoxilada y un éster de fosfato alcoxilado. La composición contenía 280 ppm de PMIDA, equivalente a 720 ppm de PMIDA aproximadamente (base peso seco) en el glifosato de grado técnico a partir del cual se preparó la composición.

Composición D: comercializada por Monsanto Company como ROUNDUP WEATHERMAX y que contiene 39,9% aproximadamente de e.a. en peso de sal de potasio de glifosato en solución acuosa. Se determinó que la concentración de PMIDA era de 1890 ppm, equivalente a 4760 ppm aproximadamente de PMIDA (base peso seco) en el glifosato de grado técnico a partir del cual se preparó la composición.

Composición E: que contiene 37,2% aproximadamente de e.a. en peso de sal IPA de glifosato en solución acuosa junto con aproximadamente 11,7% de agente tensioactivo. El agente tensioactivo era una mezcla de una alquilamina alcoxilada y un éster de fosfato alcoxilado. La sal IPA de glifosato se obtuvo a partir de un glifosato de grado técnico que contenía 1880 ppm de PMIDA (base peso seco) que dio como resultado un nivel de PMIDA en la composición de 730 ppm.

Composición F: comercializada por Monsanto Company como ROUNDUP WEATHERMAX y que contiene 39,4% aproximadamente de e.a. en peso de sal de potasio de glifosato en solución acuosa. Se determinó que la

concentración de PMIDA era de 550 ppm, equivalente a 1340 ppm aproximadamente de PMIDA (base peso seco) en el glifosato de grado técnico a partir del cual se preparó la composición.

Composición G: se preparó mezclando dos muestras de composición comercial ROUNDUP WEATHERMAX comercializada por Monsanto Company que contiene sal de potasio de glifosato en solución acuosa. La mezcla comprendía 56,4% aproximadamente de una muestra que contiene 0,085% de PMIDA y 43,6% de otra muestra que contiene 0,174% de PMIDA. La mezcla resultante contenía 0,1238% de PMIDA, equivalente a 0,300% aproximadamente de PMIDA (base peso seco) en el glifosato de grado técnico a partir del cual se prepararon las muestras.

Composición H: comercializada por Monsanto Company como ROUNDUP WEATHERMAX y que contiene 39,5% aproximadamente de e.a. en peso de sal de potasio de glifosato en solución acuosa y 0,205% de PMIDA, equivalente a 0,498% aproximadamente de PMIDA (base peso seco) en el glifosato de grado técnico a partir del cual se preparó la composición.

Composición I: comercializada por Monsanto Company como ROUNDUP WEATHERMAX y que contiene 39,8% aproximadamente de e.a. en peso de sal de potasio de glifosato en solución acuosa. Se determinó que la concentración de PMIDA era de 1740 ppm, equivalente a 4190 ppm aproximadamente de PMIDA (base peso seco) en el glifosato de grado técnico a partir del cual se preparó la composición.

[00263] Para las pruebas en invernadero de los concentrados de glifosato, se prepararon 30 ml de soluciones para rociar de la siguiente manera:

1. Se preparó una solución madre para cada concentrado en aerosol por

adición de 14,502 g de concentrado a 15,50 g de agua deionizada (DI).

2. A partir de la solución madre, se efectuaron las siguientes diluciones para preparar la solución en aerosol real (volumen total de 30 ml).

Dosis deseada	Solución madre (ml)	Agua DI (ml)
1X (1260 g/ha)	2,11	27,89
2X (2520 g/ha)	4,22	25,78
4X (5040 g/ha)	8,43	21,57

Pruebas en invernadero

[00264] El siguiente procedimiento de prueba en invernadero provee una ensayo altamente reproducible para mostrar la necrosis inducida por PMIDA en algodón ROUNDUP READY FLEX y se usó para evaluar las composiciones de los Ejemplos para determinar su eficacia en reducir la necrosis.

1. Se plantaron dos semillas de una variedad de algodón ROUNDUP READY FLEX en macetas de plástico redondas de seis pulgadas que contienen una mezcla para macetas disponible comercialmente (Redi-Earth), suplementado con fertilizante (Osmocote 14-14-14 de liberación lenta, 100 g/pie^3).

2. Las macetas se colocaron luego en el invernadero con las siguientes condiciones: 33°C día/21°C noche, humedad relativa variable y día de 14 horas de luz. Se suministró agua según necesidad por subirrigación.

3. Cuando emergieron, las plantas se ralearon hasta una por maceta.

4. Las plantas se cultivaron durante 21-25 días con el fin de alcanzar la etapa de crecimiento mínimo de cuatro hojas verdaderas (se preferían cinco-seis hojas).

5. Las plantas fueron transferidas luego a una cámara de crecimiento con las siguientes condiciones: 27°C/60% de humedad relativa día, 15°C/80%

humedad relativa noche y día de 14 horas de luz. Las plantas se mantuvieron bajo estas condiciones durante cuarenta y ocho horas.

6. Las plantas se retiraron de la cámara de crecimiento para la aplicación de glifosato con un nivel conocido de PMIDA. Las aplicaciones se efectuaron utilizando un rociador de surcos para investigación estándar con una sola tobera rociadora (punta de rociador lisa plana). El rociador se calibró para administrar noventa y cuatro litros de solución en aerosol por hectárea a una presión de pulverización de 165 kPa. La dosis de aplicación de glifosato varió dependiendo de los objetivos de la prueba, pero típicamente fueron de 1260, 2520 y 5040 g/ha que son, respectivamente, 1X, 2X y 4X de las dosis de uso a campo más altas propuestas para el algodón ROUNDUP READY FLEX.

7. Una vez completadas las aplicaciones, las plantas se colocaron nuevamente en la cámara de crecimiento para otras cuarenta y ocho horas de incubación bajo las condiciones enumeradas en el ítem 5.

8. En este momento se efectuó una evaluación de las plantas, dos días después del tratamiento (2 DAT), con una evaluación visual del porcentaje de necrosis (muerte tisular) con relación a una planta control no tratada. En este momento era evidente el daño máximo.

9. Los datos resultantes de la evaluación fueron evaluados estadísticamente por la mínima diferencia significativa (LSD). La prueba de LSD es un procedimiento estadístico válido para evaluar comparaciones múltiples. La magnitud del valor de LSD está relacionada con la variabilidad entre las réplicas para cada comparación. Cuanto mayor es la variabilidad entre réplicas, mayor es el valor de LSD. Las comparaciones se efectúan entonces entre los valores medios generados con las réplicas. La LSD, típicamente provista con

un límite de confianza del 95% (LSD 0,05), especifica el mínimo grado de diferencia entre las comparaciones medias que se pueden considerar estadísticamente significativa. En otras palabras, se tiene un 95% de certeza que esta mínima diferencia es estadísticamente válida. Por ejemplo, cuando el valor medio del Tratamiento A es de 10, el valor medio del Tratamiento B es de 15 y valor medio del Tratamiento C es de 20. La LSD calculada (0,05) es de 7,2. La diferencia entre el Tratamiento A y el Tratamiento C se considera estadísticamente significativa, en tanto el Tratamiento B no se considerará estadísticamente diferente del Tratamiento A o del Tratamiento C.

Ejemplo 1

[00265] Se prepararon composiciones de concentrados acuosos que contienen PMIDA a concentraciones conocidas. Para la composición A-1, se agregaron 0,05 g de PMIDA seco (99% ensayo) a 100 g de composición A y se agitó hasta disolver el PMIDA. Las concentraciones de PMIDA informadas para estos Ejemplos fueron determinadas o confirmadas mediante análisis por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) de acuerdo con el procedimiento detallado más adelante en el Ejemplo 3. Las composiciones A-2 y A-3 se prepararon de manera similar usando 0,15 g y 0,20 g de PMIDA, respectivamente.

Tabla 1a

	PMIDA g/ha	% necrosis (2 DAT)		
Composición	(dosis 1X, 2X, 4X)	1260 g/ha	2520 g/ha	5040 g/ha
A	nd, nd, nd*	0	0	4
C	0,95, 1,90, 3,79	0	0	15
A-1	1,69, 3,39, 6,77	0	6	65

E	2,47, 4,95, 9,89	0	25	66
A-2	5,08, 10,16, 20,3	4	40	83
D	5,97, 11,9, 23,9	9	51	79
A-3	6,77, 13,6, 27,1	9	61	83
LSD (0,05)		4,4	9,2	8,8

*nd = no detectado

[00266] Los resultados muestran un claro efecto de titulación ya que niveles crecientes de PMIDA causa una elevación proporcional en la necrosis. La necrosis máxima parece alcanzar una meseta en el rango de 80-85% observado con la dosis de aplicación más alta y los niveles más altos de PMIDA.

Ejemplo M1

[00267] Las soluciones de rociado para dosis de aplicación de glifosato de 2520 y 5040 g/ha se prepararon usando la composición D. Todas las sales de metales se mezclaron en tanques a una relación ponderal de glifosato:sal de metal de 10:1. Para cada solución de rociado, se disolvió la cantidad de sal de metal necesaria para obtener una relación 10:1 en una cantidad igual de agua. Esta solución de sal de metal 50% p/p se mezcló luego con la cantidad requerida de composición D y agua para proveer el volumen de solución de rociado deseado. Esto dio como resultado las siguientes relaciones molares de metales:PMIDA:

Sal de metal	Nº CAS	Relación molar de metal:PMIDA
Cloruro férrico	7705-08-0	29,6:1
Sulfato de níquel hexahidrato	10101-97-0	18,2:1

Cloruro de aluminio hexahidrato	7784-13-6	19,9:1
Nitrato cúprico (2,1) hidrato	19004-19-4	20,6:1
Sulfato de zinc heptahidrato	7446-20-0	16,7:1
Sulfato de magnesio heptahidrato	10034-99-8	19,5:1
Cloruro de calcio (anhidro)	10043-52-4	43,2:1

Tabla M1a

	% necrosis (2 DAT)		Reducción de necrosis con relación al control	
Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo para mezcla de tanque				
Ninguno	38	78	na*	na
Cloruro férrico	0	2	100%	97%
Sulfato de níquel	4	28	89%	64%
Cloruro de aluminio	2	23	95%	71%
Nitrato cúprico	3	25	92%	68%
Sulfato de zinc	10	54	74%	31%
Sulfato de magnesio	46	73	0%	6%
Cloruro de calcio	26	73	32%	6%
LSD (0,05)	6,2	8		

*na = no aplicable

[00268] Varias de las sales de metales reducen significativamente la necrosis a ambas dosis de aplicación. Estos incluyeron níquel, zinc, aluminio,

cobre y hierro. El calcio y el magnesio, conocidos antagonistas de glifosato, tuvieron un efecto relativamente menor sobre el grado de necrosis.

Ejemplo M2

[00269] Se preparó una composición concentrada acuosa que contiene citrato de hierro(III) a relaciones molares de hierro:PMIDA conocidas de la composición F de la siguiente manera:

Relación molar de hierro:PMIDA	Composición F (g)	Citrato de hierro(III) (g)
1,5:1	99,882	0,118
2,5:1	99,804	0,196
3,5:1	99,725	0,275

[00270] La composición D que contiene 1890 ppm de PMIDA y no contiene hierro se usó como control.

Tabla M2a

	% necrosis (2 DAT)			Reducción de necrosis con relación al control		
Glifosato (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	1,76	3,52	7,04	1,76	3,52	7,04
Hierro:PMIDA (relación molar)						
Sin hierro	9	34	71	na	na	na
1,5:1	0	2	16	100%	94%	77%
2,5:1	0	0	11	100%	100%	85%
3,5:1	0	1	9	100%	97%	87%
LSD (0,05)	1,6	3,4	7,5			

Estudios previos han demostrado que una formulación con PMIDA a 549 ppm producirá una necrosis del 60-65% a la dosis de aplicación más alta.

[00271] Se preparó una composición concentrada acuosa que contiene citrato de hierro(III) a relaciones molares de hierro:PMIDA conocidas con la composición G de la siguiente manera:

Relación molar de herro:PMIDA	Composición G (g)	Citrato de hierro(III) (g)
1,5:1	99,735	0,265
2,5:1	99,559	0,441
3,5:1	99,484	0,616

[00272] La composición D que contiene 1890 ppm de PMIDA y no contiene hierro se usó como control.

Tabla M2b

	% necrosis (2 DAT)			Reducción de necrosis con relación al control		
Glifosato (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	3,95	7,90	15,8	3,95	7,90	15,8
Citrato de hierro:PMIDA						
Sin hierro	9	34	71	na	na	na
1,5:1	0	3	30	100%	91%	58%
2,5:1	0	1	18	100%	97%	75%
3,5:1	0	1	11	100%	97%	85%
LSD (0,05)	1,6	3,4	7,5			

[00273] Estudios previos han demostrado que la formulación con PMIDA a 1238 ppm producirá necrosis a niveles ligeramente menores que los de la

composición D a las tres dosis de aplicación.

[00274] Se preparó una composición concentrada acuosa que contiene citrato de hierro(III) a relaciones molares de hierro:PMIDA conocidas con la composición H de la siguiente manera:

Relación molar de hierro:PMIDA	Composición H (g)	Citrato de hierro(III) (g)
1,5:1	99,562	0,438
2,5:1	99,272	0,728
3,5:1	98,984	1,016

[00275] La composición D que contiene 1890 ppm de PMIDA y no contiene hierro se usó como control.

Tabla M2c

	% necrosis (2 DAT)			Reducción de necrosis con relación al control		
Glifosato (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	6,54	13,08	26,16	6,54	13,08	26,16
Citrato de hierro:PMIDA						
Sin hierro	9	34	71	na	na	na
1,5:1	0	18	43	100%	47%	39%
2,5:1	0	2	31	100%	94%	56%
3,5:1	0	0	30	100%	100%	58%
LSD (0,05)	1,6	3,4	7,5			

[00276] La experiencia previa ha mostrado que la composición con 2050 ppm de PMIDA causará ligeramente más necrosis que la composición D con 1890 ppm PMIDA.

401

Ejemplo M3

[00277] Se preparó una composición concentrada acuosa que contiene citrato de hierro(III) a una relación molar de 2,5:1 con PMIDA mezclando 99,559 g de composición G y 0,441 g de citrato de hierro(III).

[00278] Se preparó una composición concentrada acuosa que contiene sulfato de hierro(III) más ácido cítrico con una relación molar de hierro:PMIDA de 2,5:1 disolviendo primero 15,638 g de sulfato de hierro(III) pentahidrato (Nº CAS 15244-10-7) en 46,48 g de una solución acuosa 50% de ácido cítrico para obtener una premezcla de "sulfato de hierro + ácido cítrico". A continuación se agregaron 1,381 g de la premezcla por gotas a 98,619 g de composición G bajo agitación continua.

[00279] Se preparó una composición concentrada acuosa que contiene ácido etilendiamintetraacético hierro(III) con una relación molar de hierro:PMIDA de 2,5:1 mezclando 99,434 g de composición G y 0,566 g de sal sódica de hierro(III) EDTA hidrato (Nº CAS 15708-41-5).

Tabla M3a

	% necrosis (2 DAT)			Reducción de necrosis con relación al control		
Glifosato (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	3,95	7,90	15,8	3,95	7,90	15,8
Adición de hierro						
Ninguna	9	34	71	na	na	na
Citrato de hierro	0	1	18	100%	97%	75%
Sulfato de hierro + ácido cítrico	0	2	20	100%	94%	72%
Hierro + EDTA	0	11	39	100%	68%	45%
LSD (0,05)	1,6	3,4	7,5			

[00280] No se observó una diferencia significativa entre citrato de hierro y sulfato de hierro más ácido cítrico con relación a la reducción de la necrosis a cualquier dosis de aplicación. El hierro más EDTA era significativamente menos eficaz.

Ejemplo M4

[00281] Las composiciones de sales de metales en este Ejemplo se prepararon como en el Ejemplo M3 excepto que las sales de metales se agregaron a la composición I que 1740 ppm de PMIDA. Las mezclas se prepararon para tener una relaciones molares de metal:PMIDA de 1,5:1, 2,5:1 ó 3,5:1.

Tabla M4a

	% necrosis (2DAT)	Reducción de necrosis con relación al control

Glifosato (g/ha)		1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)		5,51	11,0	22,0	5,51	11,0	22,0
Adición de metales	metal:PMIDA						
Ninguna		6	43	63	na	na	Na
sulfato de zinc + ácido cítrico	1,5:1	2	40	67	67%	7%	0%
sulfato de zinc + ácido cítrico	2,5:1	1	28	67	83%	35%	0%
sulfato de zinc + ácido cítrico	3,5:1	4	23	60	33%	47%	5%
óxido de zinc + ácido cítrico	1,5:1	9	47	63	0%	0%	0
óxido de zinc + ácido cítrico	2,5:1	3	43	72	50%	0%	0%
óxido de zinc + ácido cítrico	3,5:1	1	38	57	83%	12%	10%
Sulfato férrico + ácido cítrico	1,5:1	0	20	57	100%	53%	10%
sulfato férrico + ácido cítrico mezclado con óxido de zinc +ácido cítrico	1,5:1 2,5:1	0	8	60	100%	81%	5%
LSD (0,05)		3,1	9,2	10,4			

[00282] El sulfato férrico más ácido cítrico era significativamente más eficaz para reducir la necrosis que el sulfato de zinc más ácido cítrico o óxido

de zinc más ácido cítrico. El sulfato férrico más ácido cítrico y el sulfato de zinc más ácido cítrico combinados en la misma formulación mostraron un grado significativamente mayor de reducción de necrosis a la dosis de aplicación de glifosato de 2520 g/ha que el sulfato férrico más ácido cítrico solo.

Ejemplo AO1

[00283] Se prepararon soluciones de rociado para dosis de aplicación de glifosato de 2520 y 5040 g/ha usando la composición D. Todos los antioxidantes se mezclaron en tanques a una relación ponderal de glifosato:antioxidante de 10:1. Esto dio como resultado una relación ponderal de antioxidante:PMIDA de 22:1. Se agregó sulfito de sodio y ácido L-ascórbico a las soluciones de rociado como sólidos. Asimismo, se agregó hidroxianisol butilado e hidroxiltolueno butilado como soluciones 33% en 2-etil-1-hexanol. La hidroquinona se agregó como una solución 33% en etanol y el resorcinol se agregó como una solución acuosa 50%.

Tabla AO1a

	% necrosis (2 DAT)		Reducción de necrosis con relación al control	
Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo para mezcla de tanque				
Ninguno	49	78	na	na
Hidroxianisol butilado	10	55	80%	29%
Hidroxitolueno butilado	10	60	80%	23%
Hidroquinona	15	74	69%	5%
Resorcinol	14	61	71%	22%

Ácido L-ascórbico	33	78	33%	0%
Sulfito de sodio	30	83	39%	0%
LSD (0,05)	6,1	7,8		

[00284] Todos los antioxidantes redujeron significativamente la necrosis a la dosis de aplicación de 2520 g e.a./ha. El hidroxianisol butilado, el hidroxitolueno butilado y el resorcinol también redujeron significativamente la necrosis a la dosis de aplicación más alta.

Ejemplo H1

[00285] Se prepararon soluciones de rociado para dosis de aplicación de glifosato de 2520 y 5040 g/ha usando la composición D. Además, se agregó urea (solución 50% p/p) o glicerina a la solución de rociado sobre una base de % volumen/volumen (v/v).

Tabla H1a

	% Necrosis (2 DAT)		Reducción de necrosis con relación al control	
Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo para mezcla de tanque				
Estudio 1				
Ninguno	33	76	na	na
glicerina 2% v/v	29	65	12%	14%
glicerina 4% v/v	18	45	45%	41%
LSD (0,05)	6,4	9,5		
Estudio 2				
Ninguno	28	86	na	na

glicerina 4% v/v	5	70	82%	19%
urea 8% v/v	18	75	36%	13%
LSD (0,05)	7	7,8		

[00286] La glicerina (4% v/v) y la urea (8% v/v) redujeron significativamente la necrosis en el algodón ROUNDUP READY FLEX.

Ejemplo H2

[00287] Se usaron diversos aditivos comerciales en las composiciones de este Ejemplo. Se pueden identificar de la siguiente manera:

Nombre comercial	Descripción química
Surfynol 104A	tetrametil-6-decin-4,7-diol
Surfonic ADA-170	etoxilato de etilendiamina
Tetronic 304	etoxilato/propoxilato de etilendiamina
Pluronic L64	Copolímero en bloques de EO/PO
Agrimul PG 2069	Poliglucosa decilo

[00288] Se prepararon soluciones de rociado para las dosis de aplicación de glifosato de 2520 y 5040 g/ha usando la composición D. Todos los aditivos para mezclas de tanque fueron evaluados a una relación ponderal de glifosato:aditivo de 10:1. El aditivo para mezcla de tanques se agregó a la solución de rociado en su forma puro excepto en los siguientes casos:

Aditivo para mezcla de tanque	Forma agregada a la solución de rociado
Polietilenglicol 900	solución acuosa 50%
Surfynol 104A	solución 50% en alcohol etilhexílico
Agrimul PG 2069	solución acuosa 50%
Jarabe de maíz (claro)	solución acuosa 50%
trimetilol-propano	solución acuosa 50%

Tabla H2a

	% Necrosis (2 DAT)		Reducción de necrosis con relación al control	
Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo para mezcla de tanque				
Ninguno	46	79	na	na
Propilenglicol	49	81	0%	0%
Dipropilenglicol	45	80	2%	0%
Etilenglicol	40	78	13%	1%
Dietilenglicol	28	73	39%	8%
trietilenglicol	40	75	13%	5%
polietilenglicol 200	35	71	24%	10%
polietilenglicol 900	31	75	33%	5%
2-metil-2,4-pentandiol	34	73	26%	8%
1,4-butandiol	28	73	39%	8%
3-hexin-2,5-diol	33	80	28%	0%
Surfynol 104A	23	73	50%	8%
Surfonic ADA-170	33	73	28%	8%
Tetronic 304	45	80	2%	0%
Trietanolamina	34	76	26%	4%
Triisopropanolamina	49	84	0%	0%
Pluronic L64	50	76	0%	4%
Agrimul PG 2069	36	80	22%	0%

Propoxilato de glicerol, PM 260 (1PO/OH)	38	78	17%	1%
Jarabe de maíz (claro)	55	86	0%	0%
trimetilol-propano	53	84	0%	0%
LSD (0,05)	8,8	6,6		

[00289] Varios de estos aditivos disminuyeron significativamente la necrosis a la dosis de aplicación de 2520 g/ha. Los mismos incluyeron dietilenglicol, polietilenglicol 200, polietilenglicol 900, 2-metil-2,4-pentandiol, 1,4-butandiol, 3-hexin-2,5-diol, Surfynol 104A, Surfonic ADA-170, trietanolamina y Agrimul PG 2069.

Ejemplo D1

[00290] Se prepararon soluciones de rociado para las dosis de aplicación de glifosato de 2520 y 5040 g/ha usando la composición D. Se evaluaron colorantes a una relación ponderal de glifosato:colorante de 10:1, 100:1 ó 1000:1. Los colorantes se agregaron a la solución de rociado como soluciones acuosas a las siguientes concentraciones: FD&C Amarillo N° 5 y FD&C Azul N° 1 al 15% en tanto los restantes colorantes al 10%.

Tabla D1a

		% necrosis (2 DAT)		Reducción de necrosis con relación al control	
	Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
	PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo para mezcla de tanque	glifosato:colorante				
Estudio 1					

Ninguno		49	78	na	na
FD&C Amarillo Nº 5	10:1	2	35	96%	55%
LSD (0,05)		6,1	7,8		
Estudio 2					
Ninguno		38	78	na	na
FD&C Amarillo Nº 5	10:1	6	38	84%	51%
FD&C Amarillo Nº 5	100:1	31	55	18%	29%
FD&C Amarillo Nº 5	1000:1	28	69	26%	12%
FD&C Azul Nº 1	10:1	13	46	66%	41%
LSD (0,05)		6,2	8		
Estudio 3					
Ninguno		54	73	na	na
FD&C Rojo Nº 40	100:1	48	75	11%	0%
FD&C Rojo Nº 33	100:1	51	75	6%	0%
FD&C Violeta Nº 1	100:1	34	75	37%	0%
Verde Fast FCF	100:1	53	78	2%	0%
Azul de metileno	100:1	28	54	48%	26%
LSD (0,05)		11,6	13,2		

[00291] Los resultados indican que los colorantes en la solución de rociado que absorben luz en el espectro de luz visible pueden disminuir la necrosis inducida por PMIDA.

Ejemplo M5

[00292] Se prepara una formulación de glifosato potásico que contiene citrato de hierro (III) para mitigar los efectos adversos de PMIDA por mezclado

simple de los siguientes ingredientes en un vaso de precipitado de 250 ml. La mezcla se volvió homogénea en unos pocos minutos a 23°C.

Ingrediente	**Peso agregado (gramos)**	**Descripción**
Concentrado de sal de potasio de glifosato	84,2	sal K de glifosato ácido 58% en agua, que contiene 47,387% e.a. de glifosato, 0,1974% PMIDA
Mezcla de coco y sebo aminas alcoxiladas	10,0	Mezcla comercial
Agnique DFM 111S	0,0075	Un antiespumante siliconado de Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio
Citrato de hierro (III)	0,713	(Nº CAS 3522-50-7, que contiene hierro 17,2%) de Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri
Agua deionizada	5,078	
Peso total	100,00	

[00293] La formulación terminada contiene e.a. de glifosato 39,9%, PMIDA 0,1663% y hierro 0,1226%, que representa una relación molar de 3 a 1 de hierro a PMIDA.

[00294] Estos valores se calculan a partir de las cantidades y los ensayos de los ingredientes.

0 ,842 * 47,387 %e.a. = 39,9% e.a. de glifosato en la formulación

0,842 * 0,1974 %PMIDA = 0,1663 % de PMIDA en la formulación

(0,713 g de citrato de hierro/100 g)*(17,2% de hierro en citrato de hierro) = 0,1226% de hierro en la formulación

0,1663 g/(226,97 g/mol de PMIDA) = 0,7327 x 10^{-3} moles de PMIDA

0,1226 g/(55,847 g/moles de hierro) = 2,195 x 10^{-3} moles de hierro

La relación molar de hierro a PMIDA = (2,195 / 0,7327) = 3,0.

Ejemplo M6

[00295] Se prepara una formulación de potasio de glifosato que emplea una mezcla de sulfato de hierro pentahidrato, óxido de zinc y ácido cítrico para mitigar los efectos de PMIDA por mezclado de los ingredientes indicados en la siguiente tabla en un vaso de precipitado de 250 ml. Antes de hacerlo, las sales se premezclan con ácido cítrico. Se obtiene una solución 50% de ácido cítrico mezclando 100 g de ácido cítrico (N° CAS 77-92-9, anhidro) con 100 g de agua deionizada. La adición de 25,17 g de sulfato de hierro (III) pentahidrato (N° CAS 15244-10-7, que contiene 21,6% de hierro) a 74,83 g de la solución de ácido cítrico 50% permite obtener una premezcla de sulfato de hierro + ácido cítrico. La adición de 10,046 g de óxido de zinc (N° CAS 1314-13-2, que contiene 80,35% de zinc) a 89,954 g de la solución de ácido cítrico 50% y agitación hasta disolver el óxido, produce la premezcla de zinc. Ahora se pueden mezclar los componentes en un vaso de precipitado de 250 ml con agitación.

Ingrediente	**Peso agregado (gramos)**	**Descripción**
Concentrado de sal de potasio de glifosato	84,2	Sal de K glifosato ácido 58% en agua, que contiene 47,387% de e.a. de glifosato, 0,1974% de PMIDA
Agente tensioactivo	7,48	Agente tensioactivo comercial

de eteramina		
Agnique DFM 111S	0,01	Un antiespumante siliconado de Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio
Sethness P212	0,01	Colorante caramelo de Sethness-Roquette Company, Chicago IL
Premezcla de sulfato de hierro (III), ácido cítrico, agua	1,128 Adición por gotas	Cantidades por componente: 0,284 g de sulfato de hierro hidrato 0,422 g de ácido cítrico 0,422 g de agua
Premezcla de Óxido de zinc Ácido cítrico Agua	1,431 Adición por gotas	Cantidades por componente: 0,149 g de óxido de zinc 0,641 de ácido cítrico 0,641 de agua
Agua deionizada	5,741	
Peso total	100,00	

[00296] La preparación empleó el mismo concentrado de sal de potasio de glifosato que en el Ejemplo M5, de modo que la formulación terminada contiene 39,9% de e.a. de glifosato y 0,1663% de PMIDA. El contenido de hierro es de 0,06134% y el contenido de zinc es de 0,1197%.

[00297] Estos valores se obtienen se obtienen a partir de la cantidad de sales y evaluación con metales de las mismas.

0,284 g de sulfato de hierro/100 g * 21,6% de hierro en sal = 0,06134% de hierro

0,149 g de óxido de zinc /100 g * 80,35% de zinc en óxido = 0,1197% zinc

Moles de hierro/100 g = 0,06134 g / (55,847 g/mol) = $1,098 \times 10^{-3}$ moles

Moles de zinc/100 g = 0,1197 g/(65,38 g/mol) = 1,831 x 10^{-3} moles

Los moles de PMIDA son los mismos que en el Ejemplo M5, 0,7327 x 10^{-3} moles de PMIDA.

La relación molar de hierro a PMIDA (1,098 / 0,7327) es de 1,5.

La relación molar de zinc a PMIDA (1,831 / 0,7327) es de 2,5.

Ejemplo M7

[00298] Las sales de metales a evaluar se disolvieron primero en agua a una concentración alta. Esto facilita el manejo y la dilución requeridos para elaborar las soluciones de rociado. Por ejemplo, se disolvieron primero 15,0 gramos de cloruro de aluminio hexahidrato (Nº CAS 7784-13-6, que contiene 11,17% de Al) en 15 gramos de agua para obtener una solución 50% en sal. Para preparar la mezcla de aplicación para los 2520 g (glifosato ácido)/ha, donde dicha sal de metal se aplicará a razón de 10 partes de glifosato ácido a 1 parte de sal de metal, es necesario usar 252,0 g/ha de cloruro de aluminio hexahidrato. El volumen de agua de rociado es habitualmente de 94 litros/ha. Se usa una relación simple para llevar el tamaño de lote a escala para la cantidad necesaria para una aplicación pequeña en invernadero de 0,03 litros. Usando la composición 270 como fuente de glifosato, que contiene 0,1890% de PMIDA y 39,7% de e.a. de glifosato, para la dosis seleccionada, (2520 g de e.a./ha)/(94 l/ha) = "g necesario"/0,03 l) se resuelven los "g necesarios" y se obtiene un valor de 0,80425 g de glifosato ácido. Dividiendo por el valor de ensayo de glifosato de la composición 270, 0,80425 g de e.a./(0,397 g e.a./ g de composición =) se determina que se deben agregar 2,026 g de composición 270 a 0,03 litros. El cálculo de " gramos necesarios" se repite para la dosis de 252,0 g/ha para la sal de metal y después se divide por el valor de ensayo de

50% de la premezcla, y se determina que se deben agregar 0,1609 g de la premezcla de cloruro de aluminio hexahidrato acuosa 50% a los 0,03 litros. Esto completa la preparación de la solución de rociado y los demás materiales se manejan de manera similar.

Ejemplo M8

[00299] Se prepara una formulación de isopropilamina (IPA) de glifosato con adición de una sal de metal para mitigar los efectos del PMIDA mezclando los siguientes ingredientes en un vaso de precipitado de 250 ml equipado con un agitador. Antes de continuar, en un vaso de precipitado separado, se elabora una premezcla de 100 gramos de "aluminio y ácido cítrico"; para lo cual se disuelven 16,338 g de ácido cítrico (Nº CAS 77-92-9) en 49,172 g de agua deionizada, luego, bajo agitación, se agregan 34,44 g de sulfato de aluminio (III) octadecahidrato (Nº CAS 7784-31-8, que contiene 8,1% de aluminio). Se continúa con la agitación hasta disolver la sal de aluminio por completo. Una vez completada, la formulación se prepara por adición de los siguientes ingredientes.

Ingrediente	**Peso agregado (gramos)**	**Descripción**
Concentrado de sal isopropilamina de glifosato	66,13	sal IPA de glifosato ácido 62% en agua, que contiene 45,93% de e.a. de glifosato, 0,09569% de PMIDA
Seboamina etoxilada	8,0	Agente tensioactivo comercial
Premezcla de Sulfato de Al 18-hidrato	0,810 Adición por gotas	Cantidades por componente: 0,279 g de sulfato de Al 18-hidrato 0,133 g de ácido cítrico

Ácido cítrico Agua		0,398 g de agua
Agua deionizada	25,06	
Peso total	100,00	

[00300] La formulación terminada contiene 41% de sal IPA de glifosato, 30,37% de e.a. de glifosato, 0,06346% de PMIDA, 0,02260% de aluminio y una relación molar de aluminio a PMIDA de 3.

[00301] Estos valores se calcularon a partir de las cantidades y los análisis de ensayo de los ingredientes.

66,13 g/100 g * 62% de sal IPA = 41,00% de sal IPA de glifosato en la formulación

66,13 g/100 g * 45,93% de e.a. de glifosato = 30,37% de e.a. de glifosato en la formulación

66,13 g/100 g * 0,09596% de PMIDA = 0,06346% de PMIDA en la formulación

0,279 g/100 g * 8,1% Al en la sal = 0,02260% de aluminio en la formulación

Los moles de PMIDA en la formulación (0,06346 g/226,97 g/mol) son 0,2796 x 10^{-3} moles.

Los moles de aluminio en la formulación (0,02260 g/26,98 g/mol) son 0,8377 x 10^{-3} moles.

Ejemplo M9

[00302] Se prepararon dos lotes de soluciones de rociado (A y B) para la aplicación de glifosato al algodón ROUNDUP READY FLEX a partir de ROUNDUP WEATHERMAX (Monsanto Company), un concentrado acuoso de la sal de potasio de glifosato. El concentrado usado para preparar el lote de solución de rociado A contenía PMIDA 0,2% y el concentrado usado para

preparar el lote de solución de rociado B contenía PMIDA 0,4%. Para cada lote de rociado, se prepararon seis soluciones de rociado que variaban entre sí con respecto a la cantidad de contenido de sulfato férrico que se agregó. La solución 1 de cada lote de rociado se preparó sin la adición de sulfato férrico y las soluciones 2 a 6 de cada lote se prepararon con la adición de sulfato férricos a una relación molar de ion metálico a PMIDA de 0,2:1, 0,4:1, 0,6:1, 0,8:1 y 1:1, respectivamente. Usando el protocolo de prueba en invernadero descrito precedentemente y un volumen de aplicación de 94 l/hectárea, se aplicó el lote de solución de rociado A al algodón ROUNDUP READY FLEX a dosis de aplicación de 1260, 2520 y 5040 gramos de equivalente ácido por hectárea y el lote solución de rociado B se aplicó a dosis de aplicación de 2520 y 5040 gramos de equivalente ácido por hectárea.

[00303] Los resultados de la evaluación de los dos lotes de soluciones de rociado se muestran en las siguientes dos tablas.

%Necrosis 2 DAT para ROUNDUP WEATHERMAX que contiene 0,2% en peso de PMIDA y sulfato férrico

Solución de rociado	% necrosis (2 DAT)			
	Relación molar de hierro:PMIDA	1260 g de e.a./ha	2520 g de e.a./ha	5040 g de e.a./ha
1A	0	2	9	44
2A	0,2:1	0	4	34
3A	0,4:1	0	4	38
4A	0,6:1	0	2	19
5A	0,8:1	0	0	19
6A	1,0:1	0	1	24

LSD	0,4	7,2	10,8

%Necrosis 2 DAT para ROUNDUP WEATHERMAX que contiene 0,4% en peso de PMIDA y sulfato férrico

Solución de rociado	% necrosis (2 DAT)		
	Relación molar de hierro:PMIDA	2520 g de e.a./ha	5040 g de e.a./ha
1B	0	28	66
2B	0,2:1	14	47
3B	0,4:1	11	49
4B	0,6:1	11	45
5B	0,8:1	3	38
6B	1,0:1	3	31
LSD		7,2	10,8

[00304] Las relaciones de hierro a PMIDA de 0,6:1 y mayores redujeron la necrosis a las dos dosis de aplicación más altas con ROUNDUP WEATHERMAX que contiene 0,2% de PMIDA. Cuando el nivel de PMIDA se elevaba a 0,4%, todas las relaciones de hierro a PMIDA, incluyendo la más baja de 0,2:1, redujeron significativamente la necrosis a ambas dosis de aplicación de e.a. de glifosato/ha de 2520 y 5040 g. Esto se puede deber a la mayor magnitud de necrosis con 0,4% de PMIDA que permitía una disminución más claramente discernible en la necrosis con adición de hierro. Se debe tener en cuenta que con los niveles más altos de PMIDA, las relaciones de 0,8:1 y 1:1 fueron las únicas que redujeron la necrosis por debajo del nivel comercialmente aceptable de aproximadamente 5% a la dosis de aplicación normal 2X (2520 g/ha). La relación 1:1 también redujo la necrosis en un grado

significativamente mayor que las relaciones de 0,2:1, 0,4:1 y 0,6:1 a la mayor dosis de aplicación. Esto sugeriría que a medida que aumentan los niveles de PMIDA y que incrementa el potencial de necrosis, puede ser necesario incrementar la relación de hierro a PMIDA para mitigar la necrosis del algodón y ciertamente dentro del contexto de relaciones de 1:1 y menores.

Ejemplo M10

[00305] Se efectuó una comparación entre las condiciones de incubación de invernadero estándar de 27°C/60% de humedad relativa día, 15°C/80% humedad relativa noche, 14 horas luz diurna, 48 horas antes y después de la aplicación de glifosato (como se describe en el protocolo de prueba en invernadero y denominadas condiciones de "temp. baja") versus condiciones de incubación de mayor temperatura/mayor humedad de 35°C/80% humedad relativa día, 27°C/80% humedad relativa noche, 14 horas luz diurna, 48 horas antes y después dela aplicación de glifosato (denominadas condiciones de "temp. alta").

[00306] Se prepararon dos soluciones de rociado para la aplicación de glifosato al algodón ROUNDUP READY FLEX a partir de ROUNDUP WEATHERMAX (Monsanto Company) que contienen ya sea 0,2% de PMIDA o 0,4% de PMIDA y sin la adición de sulfato férrico. Usando un volumen de aplicación de 94 l/hectárea, cada solución de rociado se aplicó al algodón ROUNDUP READY FLEX a dosis de aplicación de 1260, 2520 y 5040 gramos de equivalente ácido por hectárea. Se utilizó el protocolo de prueba en invernadero descrito precedentemente ya sea con las condiciones de incubación de "temp. baja" o las condiciones de incubación de "temp. alta". Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

%Necrosis 2 DAT para ROUNDUP WEATHERMAX que contiene 0,2% y 0,4% en peso de PMIDA

	% necrosis (2 DAT)		
	1260 g de e.a./ha	2520 g de e.a./ha	5040 g de e.a./ha
0,2% PMIDA – temp baja	1	9	44
0,2% PMIDA – temp alta	0	1	8
0,4% PMIDA – temp baja	0	28	65
0,4% PMIDA – temp alta	0	0	8
LSD	0,4	7,2	10,8

[00307] Los datos muestran que las condiciones de incubación de temperatura alta, humedad alta dan como resultado un menor nivel de necrosis inducida por PMIDA que los tratamientos comparables evaluados bajo condiciones de incubación de "temp baja".

Ejemplo 2 (Pruebas a campo)

[00308] Se realizaron pruebas a campo en Fredricksburg, TX, Leland, MS, y Loxley, AL, EE.UU.. Se aplicaron formulaciones de glifosato al algodón ROUNDUP READY FLEX en la etapa de desarrollo de 5-6 nudos foliares o posterior y era dependiente de las condiciones ambientales para maximizar la expresión de la necrosis. Las dosis de aplicación fueron de 1250, 1680, y 2520 g de e.a. de glifosato/ha, lo que representa dosis de uso de 1X, 1,5X y 2X. Todos los tratamientos se replicaron cuatro veces para cada estudio. La

necrosis de algodón fue evaluada 2 DAT. Para cada ejemplo se realizaron ocho pruebas.

[00309] Las formulaciones comerciales de glifosato que contienen cantidades conocidas de PMIDA fueron enriquecidas según necesidad con PMIDA y hierro para obtener las composiciones enumeradas más adelante para usarlas en las pruebas a campo. El hierro se agregó como una solución de sulfato férrico que incluía ácido cítrico como ligando solubilizante.

Composición	**Formulación**	**PMIDA (% en peso)**	**Relación de Fe:PMIDA (p:p)**
539	ROUNDUP WEATHERMAX	0,06	Sin adición de Fe
640	ROUNDUP WEATHERMAX	0,1	Sin adición de Fe
922	ROUNDUP WEATHERMAX	0,2	Sin adición de Fe
740	ROUNDUP WEATHERMAX	0,3	Sin adición de Fe
825	ROUNDUP WEATHERMAX	0,4	Sin adición de Fe
739	ROUNDUP WEATHERMAX	0,1	4:1
734	ROUNDUP WEATHERMAX	0,2	1,5:1
770	ROUNDUP WEATHERMAX	0,2	2:1
735	ROUNDUP WEATHERMAX	0,2	2,5:1
741	ROUNDUP WEATHERMAX	0,3	1,3:1
742	ROUNDUP WEATHERMAX	0,4	1:1
736	ROUNDUP WEATHERMAX	0,4	1,5:1
737	ROUNDUP WEATHERMAX	0,4	2:1
738	ROUNDUP WEATHERMAX	0,4	2,5:1
772	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,1	Sin adición de Fe

807	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,2	Sin adición de Fe
775	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,3	Sin adición de Fe
902	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,4	Sin adición de Fe
773	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,1	6:1
743	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,2	1,5:1
831	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,2	2:1
744	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,2	2,5:1
774	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,2	3:1
776	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,3	2:1
745	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,4	1,5:1
746	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,4	2:1
747	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,4	2,5:1
817	ROUNDUP ORIGINAL	0,4	2:1

[00310] Se aplicaron numerosas pruebas relativamente temprano en la estación cuando el algodón se encontraba en la etapa de 5-6 nudos foliares y las condiciones ambientales eran frescas y secas. No se observó evidencia de necrosis en ninguna cualquier de estas pruebas tempranas. Las pruebas posteriores rociadas sobre algodón en la etapa de 8-12 nudos foliares con temperaturas altas, humedad relativa alta y abundante humedad en el suelo mostraron mayores niveles de necrosis con composiciones que no contienen hierro. Los siguientes análisis solamente incluyen las pruebas donde se observó necrosis. Los análisis con la prueba t combinan los datos entre pruebas y dosis de aplicación.

Ejemplo 2A

[00311] En este ejemplo se investigaron composiciones de tipo

ROUNDUP WEATHERMAX con niveles fijos de PMIDA (0,2% o 0,4%) y relaciones variables de hierro a PMIDA. La necrosis era evidente en una prueba y solamente con el nivel más alto de PMIDA (composición 825, 0,4% de PMIDA). Todas las composiciones que contienen hierro con 0,4% de PMIDA mostraron significativamente menos necrosis que el estándar (Tabla 2A). La reducción de la necrosis era similar para todas las composiciones que contienen hierro independientemente de la relación de hierro a PMIDA (1,5:1, 2:1 o 2,5:1). Un ejemplo del grado de reducción de la necrosis se muestra en la Figura 5.

Tabla 2A

Comparaciones de medias apareadas con la prueba t para 1 experimento				
Composiciones comparadas con 825 como estándar: general y por especies				
‡ La composición presenta significativamente menos necrosis que el estándar ($p < 0,05$)				
Estándar	Composición	% diferencia en necrosis	Significancia	*N*
825	736	6,1	‡	12
825	737	6,1	‡	12
825	738	6,1	‡	12

Ejemplo 2B

[00312] En este ejemplo se investigaron composiciones tipo ROUNDUP WEATHERMAX con niveles constantes de hierro y niveles variables de PMIDA. La necrosis era evidente en dos de las ocho pruebas. Debido a los niveles bajos de necrosis con las composiciones que contienen 0,1% y 0,2% de

PMIDA, las diferencias entre las composiciones con y sin hierro no eran evidentes. Cuando el nivel de PMIDA era de 0,3% o 0,4%, las composiciones que contienen hierro mostraron significativamente menos necrosis que las composiciones sin hierro (Tabla 2B). Los datos se representan gráficamente en la Figura 6.

Tabla 2B

Comparaciones de medias apareadas con la prueba t para 2 experimentos				
Composiciones comparadas con 640, 922, 740 ó 825 como estándar				
- La composición no se puede distinguir del estándar ($p \geq 0,05$)				
‡ La composición muestra significativamente menos necrosis que el estándar ($p < 0,05$)				
+ La composición muestra significativamente menos necrosis que el estándar ($p < 0,01$)				
Estándar	Composición	% diferencia en necrosis	Significancia	*N*
640	739	1,3	-	24
922	770	1,9	-	24
740	741	6,0	‡	24
825	742	11,1	+	24

Ejemplo 2C

[00313] En este ejemplo se investigó la capacidad del hierro para mitigar la necrosis en composiciones tipo ROUNDUP ORIGINALMAX con niveles fijos de PMIDA (0,2 o 0,4%) y relaciones variables de hierro a PMIDA (1,5:1, 2:1, o 2,5:1). La necrosis era evidente en tres de las ocho pruebas. Todas las

composiciones que contienen hierro mostraron significativamente menos necrosis que los estándares relevantes, la composición 807 (0,2% de PMIDA) y la composición 902 (0,4% de PMIDA) (Tabla 2C). La disminución en la necrosis era similar para todas las relaciones de hierro a PMIDA (1,5:1, 2:1 ó 2,5:1) y se había eliminado esencialmente la necrosis (Figura 7).

Tabla 2C

Comparaciones de medias apareadas con la prueba t para 3 experimentos				
Composiciones comparadas con 807 ó 902 como estándar				
‡ La composición muestra significativamente menos necrosis que el estándar ($p < 0,05$)				
+ La composición muestra significativamente menos necrosis que el estándar ($p < 0,01$)				
Estándar	Composición	% diferencia en necrosis	Significancia	*n*
807	831	2,1	‡	35
807	744	2,3	+	36
807	743	2,4	+	36
902	745	10,1	+	36
902	746	10,4	+	36
902	747	10,4	+	36

Ejemplo 2D

[00314] En este ejemplo se investigaron composiciones tipo ROUNDUP ORIGINALMAX con niveles constantes de hierro y niveles variables de PMIDA.

La necrosis era evidente en tres de las ocho pruebas. La falta de necrosis con la composición 772 (0,1% de PMIDA) dio como resultado que no había diferencias significativas con la composición 773 (Tabla 2D). Las composiciones que contienen hierro con niveles más altos de PMIDA mostraron todas significativamente menos necrosis que las correspondientes composiciones sin hierro. Los datos se representan gráficamente en la Figura 8.

Tabla 2D

Comparaciones de medias apareadas con la prueba t para 3 experimentos

Composiciones comparadas con 772, 807, 775 ó 902 como estándar

- La composición no se puede distinguir del estándar ($p \geq 0,05$)

† La composición es significativamente menos eficaz que el estándar ($p < 0,01$)

Estándar	Composición	% diferencia en necrosis	Significancia	*n*
772	773	0,2	-	36
807	774	4,7	†	36
775	776	10,3	†	36
902	745	17,9	†	36

Ejemplo 2E

[00315] Todas las composiciones contenían 0,4% de PMIDA, excepto la composición 539 (0,06% de PMIDA) y niveles variables de hierro. Las composiciones que contiene hierro mostraron significativamente menos necrosis que la composición 902 (ROUNDUP ORIGINALMAX, 0,4% de PMIDA)

y que la composición 825 (ROUNDUP WEATHERMAX, 0,4% de PMIDA) (Tabla 2E). La composición 539, la composición de 0,06% de PMIDA y sin hierro, también fue eficaz para minimizar la necrosis. En la Figura 9 se muestra una representación gráfica de los datos.

Tabla 2E

Comparaciones de medias apareadas con la prueba t para 5 experimentos				
Composiciones comparadas con 902 como estándar				
‡ La composición muestra significativamente más necrosis que el estándar ($p < 0,01$)				
+ La composición muestra significativamente menos necrosis que el estándar ($p < 0,01$)				
Estándar	Composición	% diferencia en necrosis	Significancia	*n*
902	825	-1,4	‡	60
902	742	11,4	+	60
902	817	12,0	+	60
902	737	12,4	+	60
902	745	13,4	+	60
902	539	13,9	+	60
902	747	14,2	+	60

Ejemplo 3 (Procedimiento analítico)

[00316] Los niveles de ácido N-(fosfonometil)imindiacético (PMIDA) fueron determinados usando un procedimiento de cromatografía líquida de alta presión (HPLC). La separación se efectuó sobre una precolumna (Guarda

Columna Analítica Zorbax SB-C18, 5 µm, 4,6 x 12,5 mm) y una columna analítica (5 µm, Zorbax SAX-300, 150 mm x 4,6 mm DI) con un sistema de solventes isocrático de KH_2PO_4 100 mM con el pH ajustado en 2,0 con ácido fosfórico concentrado o un sistema de solventes isocráticos alternativo de 54,4 g de KH_2PO_4, 4 g de ácido sulfúrico concentrado y 22 ml de ácido fosfórico concentrado diluido a 4 l con agua de grado HPLC. La velocidad de flujo era de 0,70 ml/min. El reactivo de post-columna ($CuSO_4$ 3,2 mM, 0,70 ml/min) se agregó al eluato de la columna justo antes de un serpentín de reacción en-línea [tubos PTFE, 8 pies x 1/32 pulgadas. DI (1/16 pulgadas. OD)] instalado antes del detector de UV que produjo un cromóforo de cobre-PMIDA que se cuantificó a 250 nm.

[00317] Se preparó una solución madre de PMIDA 0,2000% en peso en agua de grado HPLC. Se prepararon soluciones de trabajo de PMIDA 0,0020, 0,0050, 0,0080 y 0,0100% en peso por una dilución apropiada de la solución madre en agua de grado HPLC, se guardaron a 4°C y se reemplazaron por soluciones de trabajo recién preparado cada 2 meses. Se construyó una curva de calibración a partir de las soluciones de trabajo para cada lote de muestras analizadas. Las muestras se prepararon pesando hasta valores de hasta cuatro decimales significativos y se diluyeron con agua de grado HPLC para obtener una solución de muestra que contiene entre 0,0020 y 0,0100% en peso de PMIDA. Para las dos soluciones de trabajo y las soluciones de muestra, se inyectaron 50 µl en el sistema cromatográfico.

[00318] Primer sistema de solventes isocráticos: el cromatograma para una muestra de la formulación que contiene hierro de concentrado de glifosato diluida 20 veces con agua deionizada se muestra en la Figura 10. La

concentración de PMIDA en la solución de muestra analizada era de 0,0021% en peso de PMIDA, que correspondía a una concentración de 0,0437% en peso de PMIDA en la formulación de concentrado de glifosato.

[00319] Sistema de solventes isocráticos alternativo: el cromatograma para una muestra de una formulación que contiene hierro concentrada diluida 20 veces con agua de grado HPLC se muestra en la Figura 11. La concentración de PMIDA en la solución de muestra analizada era de 0,0025% en peso de PMIDA, que correspondía a una concentración de 0,0519% en peso de PMIDA en la formulación de concentrado de glifosato.

[00320] El método analítico descrito en este Ejemplo es particularmente ventajoso por cuanto permite evaluar con precisión el contenido de PMIDA de materiales que contienen cantidades apreciables de uno o más iones de metales, tal como hierro, usados como agente protector de acuerdo con la presente invención.

[00321] En vista de la descripción anterior, se comprenderá que se han alcanzado los diversos objetos de la invención y obtenido otros resultados ventajosos.

[00322] Dado que es posible efectuar diversos cambios en los métodos precedentes sin apartarse del alcance de la invención, se considera que todo el contenido de la descripción anterior o que se muestra en las figuras adjuntas debe interpretarse como ilustrativo y no en un sentido limitativo.

[00323] Cuando se introducen elementos de la presente invención o de las realizaciones preferidas de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho/a" pretenden indicar que existen uno o más de los elementos. Los términos "que comprende", "incluyendo" y "que tiene" se utilizan en un sentido

429

inclusivo y significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

REIVINDICACIONES:

1. Un método para controlar selectivamente las malezas en un campo que contiene un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato que tienen mayor tolerancia a glifosato en tejidos vegetativos y reproductores, CARACTERIZADO PORQUE dicho método comprende:

cuando hay al menos cinco nudos foliares en la planta de algodón de dicho cultivo, aplicar al follaje de dicho cultivo y de las malezas una cantidad suficiente de una formulación herbicida de glifosato que comprende N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, para controlar el crecimiento de dichas malezas sin provocar lesiones reproductivas significativa mediadas por glifosato en dicha planta de dicho cultivo; y

controlar la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, y sales del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato y la dosis de aplicación de la formulación herbicida de glifosato a dicho cultivo y malezas en dicho campo con el fin de no inducir una necrosis foliar significativa en dichas plantas de algodón de dicho cultivo.

2. Un método para controlar selectivamente las malezas en un campo que contiene un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, CARACTERIZADO PORQUE dicho método comprende:

aplicar al follaje de dicho cultivo y malezas una cantidad suficiente de una formulación herbicida de glifosato para controlar el crecimiento de dichas malezas, donde la formulación herbicida de glifosato comprende N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un agente protector

a una concentración suficiente como para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato.

3. El método de la cláusula 2, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato se aplica a dicha planta de dicho cultivo en una edad específica del desarrollo sin provocar lesiones reproductivas significativa mediadas por glifosato en dicha planta de dicho cultivo.

4. El método de la cláusula 3, CARACTERIZADO PORQUE el cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato ha incrementado la tolerancia al glifosato en tejidos vegetativos y reproductores de modo que dicha formulación herbicida de glifosato se aplica a dicho cultivo y malezas en dicho campo cuando hay al menos cinco nudos foliares en la planta de algodón de dicho cultivo sin provocar lesiones reproductivas significativa mediadas por glifosato en dicha planta de dicho cultivo.

5. El método de la cláusula 1 ó 4, CARACTERIZADO PORQUE la formulación herbicida de glifosato se aplica a dicho cultivo y malezas en dicho campo cuando hay al menos un nudo reproductivo en la planta de dicho cultivo.

6. El método de la cláusula 1 ó 4, CARACTERIZADO PORQUE la formulación herbicida de glifosato se aplica a dicho cultivo y malezas en dicho campo cuando hay seis o más nudos foliares en la planta de dicho cultivo; o cuando hay diez o más nudos foliares en la planta de dicho cultivo; o cuando hay doce o más nudos foliares en la planta de dicho cultivo; o cuando hay catorce o más nudos foliares en la planta de dicho cultivo.

7. El método de la cláusula 1 ó 4, CARACTERIZADO PORQUE la formulación herbicida de glifosato se aplica a dicho cultivo y malezas en dicho

campo hasta e incluyendo la etapa de latencia de dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato.

8. El método de la cláusula 1 ó 4, CARACTERIZADO PORQUE la formulación herbicida de glifosato se aplica a dicho cultivo y malezas en dicho campo cuando hay seis o más nudos foliares y no más de diez, doce, catorce, dieciséis, dieciocho, veinte o veinticinco nudos foliares en la planta de dicho cultivo.

9. El método de cualquiera de las cláusulas 1 ó 4, CARACTERIZADO PORQUE las lesiones reproductivas mediadas por glifosato en dicha planta de dicho cultivo se cuantifica por desprendimiento del polen de las flores y/o por el rendimiento de hilachas.

10. El método de la cláusula 9, CARACTERIZADO PORQUE dicha planta de dicho cultivo exhibe un desprendimiento del polen de las flores comparable al de una planta de algodón transgénico tolerante a glifosato en ausencia de aplicación foliar de una formulación herbicida de glifosato después de la etapa de cuatro nudos foliares.

11. El método de la cláusula 9, CARACTERIZADO PORQUE dicha planta de dicho cultivo exhibe un rendimiento de hilachas comparable al de una planta de algodón transgénico tolerante a glifosato en ausencia de aplicación foliar de una formulación herbicida de glifosato después de la etapa de cuatro nudos foliares.

12. El método de cualquiera de las cláusulas 1 a 11, CARACTERIZADO PORQUE la necrosis foliar en dicho cultivo se cuantifica por el área de lesiones necróticas sobre la superficie de las hojas de dichas plantas de dicho cultivo y donde las lesiones necróticas sobre la superficie de las hojas de dichas plantas

de dicho cultivo en promedio no representan más que un 25% aproximadamente del área foliar total de dichas plantas de dicho cultivo; o no más que un 20% aproximadamente del área foliar total de dichas plantas de dicho cultivo; o no más que un 15% aproximadamente del área foliar total de dichas plantas de dicho cultivo; o no más que un 10% aproximadamente del área foliar total de dichas plantas de dicho cultivo; o no más que un 5% aproximadamente del área foliar total de dichas plantas de dicho cultivo.

13. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector inhibe una necrosis foliar significativa en dicho cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato porque inhibe la acumulación de radicales libres fitotóxicos en dichas plantas de dicho cultivo.

14. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector comprende un adyuvante a una concentración seleccionada de manera tal que la velocidad de transferencia de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, hacia los tejidos foliares de dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato es suficientemente baja como para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato.

15. El método de la cláusula 14, CARACTERIZADO PORQUE dicho adyuvante comprende un alquilpoliglucósido, un diol, un triol, un poliol, una dialcanolamina, una trialcanolamina, un polialquilenglicol, un dialquilenglicol, un

trialquilenglicol, un éster de alcohol polihídrico, una amida alcoxilada, un alquilfenol alcoxilado, un arilfenol alcoxilado, un alcoxilato de alcohol graso o un alcoxilato de alcohol.

16. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector se selecciona del grupo formado por iones de metales, antioxidantes, humectantes, compuestos que absorben luz y mezclas de los mismos.

17. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector comprende un ion metálico que está sujeto a la formación de un complejo o una sal con ácido N-(fosfonometil)imindiacético o un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo, donde la formación de dicho complejo o sal es eficaz para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en dicha formulación herbicida de glifosato.

18. El método de la cláusula 17, CARACTERIZADO PORQUE el ion metálico es polivalente.

19. El método de la cláusula 17 ó 18, CARACTERIZADO PORQUE el ion metálico es un ion de un metal de transición.

20. El método de la cláusula 17 ó 18, CARACTERIZADO PORQUE el ion metálico se selecciona del grupo formado por aluminio, antimonio, hierro, cromo, níquel, manganeso, cobalto, cobre, zinc, vanadio, titanio, molibdeno,

estaño, bario y mezclas de los mismos.

21. El método de la cláusula 20, CARACTERIZADO PORQUE el ion metálico se selecciona del grupo formado por aluminio, cobre, hierro, zinc y mezclas de los mismos.

22. El método de la cláusula 21, CARACTERIZADO PORQUE el agente protector comprende una mezcla de iones metálicos de hierro y zinc o una mezcla de iones metálicos de hierro y cobre.

23. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector comprende un antioxidante.

24. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector comprende un humectante.

25. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y donde dicho agente protector comprende un compuesto que absorbe luz.

26. El método de cualquiera de las cláusulas 2 a 25, CARACTERIZADO PORQUE dicha formulación herbicida de glifosato comprende dicho agente protector y la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, y sales del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato y la dosis de aplicación de la formulación herbicida de glifosato a dicho cultivo y malezas en dicho campo es tal que la dosis de aplicación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, y sales del mismo, es mayor que aproximadamente 2,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea.

27. El método de cualquiera de las cláusulas 1 a 25, CARACTERIZADO PORQUE la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, y sales del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato y la dosis de aplicación de la formulación herbicida de glifosato a dicho cultivo y malezas en dicho campo se controlan de manera tal que la dosis de aplicación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, y sales del mismo, no es mayor que 2,5 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 2,2 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 2 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 1,7 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 1,5 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 1,2 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 1 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 0,7 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 0,5 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea; o no mayor que 0,25 g aproximadamente de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético/hectárea.

28. Un método para controlar selectivamente las malezas en un campo de un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato que tienen mayor tolerancia al glifosato en tejidos vegetativos y reproductivos, CARACTERIZADO PORQUE dicho método comprende:

cuando hay al menos cinco nudos foliares en la planta de algodón de

dicho cultivo, aplicar al follaje de dicho cultivo y malezas una cantidad suficiente de una formulación herbicida de glifosato que comprende N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, para controlar el crecimiento de dichas malezas sin provocar lesiones reproductivas significativa mediadas por glifosato en dicha planta de dicho cultivo, donde la formulación herbicida de glifosato comprende además ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un adyuvante distinto de una alquilamina alcoxilada, donde dicho adyuvante está presente en una cantidad eficaz para disminuir la permeabilidad de la membrana celular en dicho cultivo a fin de disminuir la captación celular de dicho ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, en dicho cultivo tratado con dicha formulación en comparación con cultivos tratados con una mezcla de aplicación que tiene la misma composición que dicha formulación excepto que dicho adyuvante es sustituido por una alquilamina alcoxilada.

29. Un método para controlar selectivamente las malezas en un campo que contiene un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, CARACTERIZADO PORQUE dicho método comprende:

aplicar al follaje de dicho cultivo y malezas una cantidad suficiente de una formulación herbicida de glifosato como para controlar el crecimiento de dichas malezas, donde la formulación herbicida de glifosato comprende N-(fosfonometil)glicina, predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sales de alquilamina y sales de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina, ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un agente protector que comprende un adyuvante, donde la concentración de

dicho adyuvante en la formulación herbicida de glifosato se selecciona de modo tal que la velocidad de transferencia de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, hacia los tejidos foliares de dicho cultivo de plantas de algodón transgénico tolerantes al glifosato sea suficientemente baja como para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato.

30. El método de la cláusula 29, CARACTERIZADO PORQUE dicho adyuvante comprende un alquilpoliglucósido, un diol, un triol, un poliol, una dialcanolamina, una trialcanolamina, un polialquilenglicol, un dialquilenglicol, un trialquilenglicol, un éster de alcohol polihídrico, una amida alcoxilada, un alquilfenol alcoxilado, un arilfenol alcoxilado, un alcoxilato de alcohol graso o un alcoxilato de alcohol.

31. El método de la cláusula 29 ó 30, CARACTERIZADO PORQUE además comprende una sal de N-(fosfonometil)glicina distinta de amonio o diamonio.

32. El método de cualquiera de las cláusulas 1 a 31, CARACTERIZADO PORQUE el genoma de las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprende una o más moléculas de ADN seleccionadas del grupo formado por las SEQ ID Nº: 1, SEQ ID Nº: 2, SEQ ID Nº: 3 y SEQ ID Nº: 4; o

el genoma de las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato produce en un método de amplificación de ADN un amplicón que comprende la SEQ ID Nº: 1 o SEQ ID Nº: 2; o

las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprenden una característica de tolerancia a glifosato que está ligada genéticamente a un complemento de un marcador de ácido polinucleico y la molécula del marcador

de ácido polinucleico es homóloga o complementaria de una molécula de ADN seleccionada del grupo formado por las SEQ ID Nº: 1 y SEQ ID Nº: 2.

33. El método de cualquiera de las cláusulas 1 a 32, CARACTERIZADO PORQUE el cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprende plantas de algodón cultivadas a partir de semillas del evento de algodón denominado MON 88913 y con semillas representativas depositadas con *American Type Culture Collection* (ATCC) con el Nº Acceso PTA-4854 o una progenie tolerante al glifosato de las mismas.

34. El método de la cláusula 3 ó 29, CARACTERIZADO PORQUE el cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprende plantas de algodón cultivadas a partir de semillas del evento de algodón denominado 1445 o la progenie tolerante a glifosato de las mismas y la edad específica del desarrollo es cuando hay cuatro o menos nudos foliares en la planta de dicho cultivo.

35. Una composición herbicida de glifosato de utilidad para matar o controlar el crecimiento de malezas en un campo de un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, CARACTERIZADA PORQUE comprende:

N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma;

ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo; y

un agente protector a una concentración suficiente como para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la composición herbicida de glifosato, donde dicho agente protector se selecciona del grupo formado por iones de metales, antioxidantes, humectantes, compuestos que

absorben luz y mezclas de los mismos.

36. La composición herbicida de glifosato de la cláusula 35, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector comprende un ion metálico que está sujeto a la formación de un complejo o una sal con ácido N-(fosfonometil)imindiacético o un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo, donde la formación de dicho complejo o sal es eficaz para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en dicha composición herbicida de glifosato.

37. La composición de la cláusula 36, CARACTERIZADA PORQUE dicho ion metálico es polivalente.

38. La composición de la cláusula 36, CARACTERIZADA PORQUE dicho ion metálico es un ion de un metal de transición.

39. La composición de la cláusula 36 ó 37, CARACTERIZADA PORQUE el ion metálico se selecciona del grupo formado por aluminio, antimonio, hierro, cromo, níquel, manganeso, cobalto, cobre, zinc, vanadio, titanio, molibdeno, estaño, bario y mezclas de los mismos.

40. La composición de la cláusula 39, CARACTERIZADA PORQUE el ion metálico se selecciona del grupo formado por aluminio, cobre, hierro, zinc y mezclas de los mismos.

41. La composición de la cláusula 42, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector comprende una mezcla de iones metálicos de hierro y de zinc o una mezcla de iones metálicos de hierro y de cobre.

42. La composición de cualquiera de las cláusulas 36 a 41,

CARACTERIZADA PORQUE el agente protector de iones metálicos comprende un ion metálico polivalente seleccionado entre iones metálicos polivalentes de hierro, aluminio, zinc y cobre y mezclas de los mismos.

43. La composición de la cláusula 42, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector de iones metálicos comprende iones de hierro polivalente.

44. La composición de la cláusula 43, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector de iones metálicos deriva de un compuesto seleccionado del grupo formado por sulfato férrico, cloruro férrico, sales de hierro de di-, tri- y otros ácidos policarboxílicos y mezclas de los mismos.

45. La composición de cualquiera de las cláusulas 36 a 44, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de iones de metales a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético es de al menos 0,15:1 aproximadamente, al menos 0,2:1 aproximadamente, al menos 0,25:1 aproximadamente, al menos 0,3:1 aproximadamente, al menos 0,35:1 aproximadamente, al menos 0,4:1 aproximadamente, al menos 0,45:1 aproximadamente, al menos 0,5:1 aproximadamente, al menos 0,55:1 aproximadamente, al menos 0,6:1 aproximadamente, al menos 0,65:1 aproximadamente, al menos 0,7:1 aproximadamente, al menos 0,75:1 aproximadamente, al menos 0,8:1 aproximadamente, al menos 0,85:1 aproximadamente, al menos 0,9:1 aproximadamente o al menos 0,95:1 aproximadamente.

46. La composición de cualquiera de las cláusulas 36 a 45, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de iones de metales a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético no es mayor que 25:1 aproximadamente, no mayor que 20:1 aproximadamente, no mayor que 15:1

aproximadamente, no mayor que 10:1 aproximadamente, no mayor que 5:1 aproximadamente, no mayor que 4:1 aproximadamente, no mayor que 3:1 aproximadamente o no mayor que 2,5:1 aproximadamente.

47. La composición de cualquiera de las cláusulas 36 a 46, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de iones de metales a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético comprende entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 25:1, entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 20:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 25:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 15:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 9:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 8:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 7:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 6:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 5:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 3:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2,5:1 o entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1.

48. La composición de cualquiera de las cláusulas 36 a 47, CARACTERIZADA PORQUE la composición se encuentra en la forma de un concentrado y la composición comprende además un ligando solubilizante para ayudar a mantener el ion metálico en solución durante la preparación de la composición concentrada para que el ion metálico se encuentre disponible para formar un complejo o una sal con el ácido N-(fosfonometil)imindiacético o con un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo.

49. La composición de la cláusula 48, CARACTERIZADA PORQUE el ion

443

metálico comprende hierro polivalente derivado de sulfato férrico, cloruro férrico u óxido de hierro y la composición comprende la sal de potasio de N-(fosfonometil)glicina.

50. La composición de la cláusula 48 ó 49, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante se selecciona del grupo formado por poliácidos, ácidos hidroxílicos, un anhídrido, éster, amida, sal de haluro o un precursor del mismo, compuestos polihidroxi, aminoácidos, proteínas, polisacáridos y mezclas de los mismos.

51. La composición de la cláusula 50, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante comprende un ácido policarboxílico.

52. La composición de la cláusula 51, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante comprende ácido cítrico.

53. La composición de cualquiera de las cláusulas 48 a 52, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante está presente en la composición en un exceso molar con relación al ion metálico.

54. La composición de la cláusula 53, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de ligando solubilizante a ion metálico comprende entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 4:1.

55. La composición herbicida de glifosato de la cláusula 35, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector comprende un antioxidante seleccionado para que inhiba una necrosis foliar significativa en dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en dicha composición herbicida de glifosato.

56. La composición de la cláusula 55, CARACTERIZADA PORQUE el

antioxidante se selecciona del grupo formado por hidroquinona, resorcinol, BHA, BHT y mezclas de los mismos.

57. La composición de la cláusula 55 ó 56, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de antioxidante a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético comprende entre aproximadamente 50:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 40:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 30:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 15:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:1 o entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:1.

58. La composición herbicida de glifosato de la cláusula 35, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector comprende un humectante seleccionado para que inhiba una necrosis foliar significativa en dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en dicha composición herbicida de glifosato.

59. La composición de la cláusula 58, CARACTERIZADA PORQUE el humectante es higroscópico y sustancialmente no ionizable en agua.

60. La composición de la cláusula 58 ó 59, CARACTERIZADA PORQUE el humectante comprende un polihidroxialcohol.

61. La composición de la cláusula 60, CARACTERIZADA PORQUE el humectante se selecciona del grupo formado por sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol y derivados y mezclas de los mismos.

62. La composición de cualquiera de las cláusulas 58 a 61,

CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de humectante a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético comprende entre aproximadamente 1000:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 500:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 250:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 100:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 50:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 40:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 30:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 15:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:1, entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:1 o entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:1.

63. La composición herbicida de glifosato de la cláusula 35, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector comprende un compuesto que absorbe luz seleccionado para que inhiba una necrosis foliar significativa en dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en dicha composición herbicida de glifosato.

64. La composición de la cláusula 63, CARACTERIZADA PORQUE el compuesto que absorbe luz comprende un colorante.

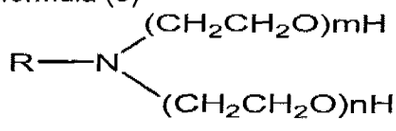
65. La composición de la cláusula 64, CARACTERIZADA PORQUE el compuesto que absorbe luz comprende la sal trisódica de 3-carboxi-5-hidroxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenilazopirazol.

66. La composición de cualquiera de las cláusulas 35 a 65, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende además un componente de agente tensioactivo.

67. La composición de la cláusula 66, CARACTERIZADA PORQUE el agente tensioactivo comprende al menos un agente tensioactivo seleccionado entre agentes tensioactivos catiónicos, agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos anfotéricos, agentes tensioactivos zwiteriónicos y mezclas de los mismos.

68. La composición de la cláusula 67, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo catiónico seleccionado entre el grupo que comprende alquilaminas, alquileteraminas, alcoxilatos de alquilamina, alcoxilatos de alquileteramina, alquilaminas cuaternarias, alquileteraminas cuaternarias, alquilaminas cuaternarias alcoxiladas, alquileteraminas cuaternarias alcoxiladas, acetatos de alquilamina, óxidos de amina, óxidos de amina alcoxilados, óxidos de eteramina alcoxilados y sales y mezclas de los mismos.

69. La composición de la cláusula 68, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende una alquilamina etoxilada de fórmula (3)



(3)

donde m + n comprende entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25 y R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 22 átomos de carbono.

70. La composición de la cláusula 67, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que comprende alquilpoliglucósidos, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol etoxilados, aceite de castor etoxilado, ésteres de

azúcares reducidos etoxilados, ésteres de alcoholes polihídricos, amidas etoxiladas, ésteres de polietilenglicol etoxilados, alquilfenoles etoxilados, arilfenoles etoxilados, etoxilatos de alcoholes grasos, copolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de propileno, organosiliconas, fluoro-orgánicos y mezclas de los mismos.

71. La composición de la cláusula 67, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo aniónico seleccionado del grupo que comprende ácidos grasos, jabones grasos, alquilsulfatos, aceites sulfatados, éter sulfatos, sulfonatos, alquilnaftalensulfonatos, alquilsulfonatos, sulfosucinnatos, amidas sulfonatadas, isetionatos, sarcosinatos, fosfatos y mezclas de los mismos.

72. La composición de la cláusula 67, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo anfotérico seleccionado del grupo que comprende betaínas, imidazolinios, alquilhidroxietilglicinas y alquilamindipropionatos.

73. La composición de cualquiera de las cláusulas 35 a 72, CARACTERIZADA PORQUE la composición es un concentrado acuoso y la cantidad de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, es menor que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ó 5 gramos por litro de composición sobre una base de equivalente ácido.

74. La composición de cualquiera de las cláusulas 35 a 73, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende además un agente tensioactivo de alquilglucósido donde el alquilo tiene entre 4 y 18 átomos de carbono y dicho agente tensioactivo contiene entre 1 y 3 unidades de glucósido por unidad de alquilo.

75. La composición de la cláusula 74, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende además un agente tensioactivo de alquilamina alcoxilada, donde el grupo alcoxi es etoxi o propoxi, el grado de alcoxilación comprende entre 1 y 15 y el grupo alquilo tiene entre 8 y 22 átomos de carbono.

76. La composición de cualquiera de las cláusulas 35 a 75, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de sodio, sal de potasio, sal de amonio, sal de diamonio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfonio, sal de sulfoxonio y mezclas o combinaciones de las mismas.

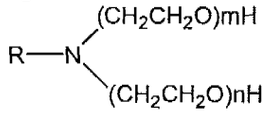
77. La composición de la cláusula 76, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de potasio.

78. La composición de cualquiera de las cláusulas 35 a 77, CARACTERIZADA PORQUE la composición es un concentrado acuoso y la concentración de dicha N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, es de al menos 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ó 600 o más gramos por litro aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

79. La composición de la cláusula 35, CARACTERIZADA PORQUE la concentración de dicha N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, no es mayor que aproximadamente 2% en peso y la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, es menor que un 0,0012% en peso.

4149

80. La composición de cualquiera de las cláusulas 35 a 79, CARACTERIZADA PORQUE el glifosato se encuentra predominantemente en la forma de la sal de potasio de N-(fosfonometil)glicina y la composición comprende además un componente de agente tensioactivo que comprende un agente tensioactivo de alquilamina etoxilada de fórmula (3)



(3)

donde m + n comprende entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25 y R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 22 átomos de carbono.

81. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, y menos que 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, donde:

la composición comprende además ácido aminometilfosfónico y la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico no es mayor que 0,25:1; o

la composición comprende además al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado; o

la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de una sal de potasio, dipotasio, monoamonio, diamonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio de la misma; o

la composición comprende además un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada y un éster de fosfato alcoxilado; o

la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de isopropilamina del mismo.

82. La composición de la cláusula 81, CARACTERIZADA PORQUE la cantidad de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o una sal del mismo, es menor que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3 ó 4 gramos por litro de composición sobre una base de equivalente ácido.

83. La composición de la cláusula 81 ú 82, CARACTERIZADA PORQUE la concentración de dicha N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, es de al menos 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ó 600 o más gramos por litro aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

84. La composición de la cláusula 81, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado o la composición comprende un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada y un éster de fosfato alcoxilado y la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de sodio, sal de potasio, sal de amonio, sal de diamonio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfonio, sal de sulfoxonio y mezclas o combinaciones de las mismas.

85. La composición de la cláusula 84, CARACTERIZADA PORQUE la N-

(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de potasio.

86. La composición de la cláusula 85, CARACTERIZADA PORQUE además comprende otra sal de N-(fosfonometil)glicina.

87. Una composición herbicida de glifosato de utilidad para matar o controlar el crecimiento de malezas en un campo que contiene un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato, CARACTERIZADA PORQUE comprende:

N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sales de alquilamina y sales de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina;

ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo; y

un agente protector que comprende un adyuvante a una concentración seleccionada para que la velocidad de transferencia de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, hacia los tejidos foliares de dicho cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato sea suficientemente baja como para inhibir una necrosis foliar significativa en dicho cultivo inducida por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato.

88. La composición de la cláusula 87, CARACTERIZADA PORQUE dicho adyuvante se selecciona del grupo formado por un alquilpoliglucósido, un diol, un triol, un poliol, una dialcanolamina, una trialcanolamina, un polialquilenglicol, un dialquilenglicol, un trialquilenglicol, un éster de alcohol polihídrico, una amida alcoxilada, un alquilfenol alcoxilado, un arilfenol alcoxilado, un alcoxilato

de alcohol graso, un alcoxilato de alcohol y mezclas de los mismos.

89. La composición de la cláusula 88, CARACTERIZADA PORQUE además comprende una sal de N-(fosfonometil)glicina distinta de la sal de amonio o diamonio.

90. Una composición herbicida de glifosato de utilidad para matar o controlar el crecimiento de vegetación no deseada, CARACTERIZADA PORQUE dicha composición herbicida de glifosato se encuentra en la forma de un concentrado acuoso y que comprende:

N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, donde la concentración de dicha N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, es de al menos 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 o 600 o más gramos por litro aproximadamente sobre una base de equivalente ácido;

ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo;

un ion metálico que está sujeto a la formación de un complejo o sal con el ácido N-(fosfonometil)imindiacético o con un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo, donde la relación molar de iones de metales a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético es de al menos 0,4:1 aproximadamente, al menos 0,45:1 aproximadamente, al menos 0,5:1 aproximadamente, al menos 0,55:1 aproximadamente, al menos 0,6:1 aproximadamente, al menos 0,65:1 aproximadamente, al menos 0,7:1 aproximadamente, al menos 0,75:1 aproximadamente, al menos 0,8:1 aproximadamente, al menos 0,85:1 aproximadamente, al menos 0,9:1 aproximadamente o al menos 0,95:1 aproximadamente; y

un componente de agente tensioactivo que comprende al menos un agente tensioactivo catiónico.

91. La composición de la cláusula 90, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sal de amonio, sal de diamonio, sales de alquilamina, sales de alcanolamina, sales de alquilsulfonio, sales de sulfoxonio y mezclas y combinaciones de las mismas.

92. La composición de la cláusula 91, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sal de sodio, sal de potasio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfonio y mezclas o combinaciones de las mismas.

93. La composición de la cláusula 91, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de una sal aceptable para uso agronómico de la misma seleccionada del grupo formado por sales de metales alcalinos, sales de alquilamina y mezclas o combinaciones de las mismas.

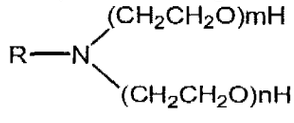
94. La composición de la cláusula 93, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de isopropilamina.

95. La composición de la cláusula 93, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de potasio.

96. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 95,

CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo catiónico seleccionado del grupo que comprende alquilaminas, alquileteraminas, alcoxilatos de alquilamina, alcoxilatos de alquileteramina, alquilaminas cuaternarias, alquileteraminas cuaternarias, alquilaminas cuaternarias alcoxiladas, alquileteraminas cuaternarias alcoxiladas, acetatos de alquilamina, óxidos de amina, óxidos de amina alcoxilados, óxidos de eteramina alcoxilados y sales y mezclas de los mismos.

97. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 95, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo de fórmula (3)



donde m + n comprende entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25 y R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 22 átomos de carbono.

98. La composición de la cláusula 97, CARACTERIZADA PORQUE el componente de agente tensioactivo comprende un mezcla de coco y seboaminas alcoxiladas.

99. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 98, CARACTERIZADA PORQUE dicho ion metálico es polivalente.

100. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 99, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector de iones metálicos comprende un ion metálico polivalente seleccionado entre iones metálicos polivalentes de hierro, aluminio, zinc y cobre y mezclas de los mismos.

101. La composición de la cláusula 100, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector de iones metálicos comprende iones de hierro polivalente.

102. La composición de la cláusula 101, CARACTERIZADA PORQUE el agente protector de iones metálicos deriva de un compuesto seleccionado del grupo formado por sulfato férrico, cloruro férrico, sales de hierro de di-, tri- y otros ácidos policarboxílicos y mezclas de los mismos.

103. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 102, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de iones de metales a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético no es mayor que 25:1 aproximadamente, no mayor que 20:1 aproximadamente, no mayor que 15:1 aproximadamente, no mayor que 10:1 aproximadamente, no mayor que 5:1 aproximadamente, no mayor que 4:1 aproximadamente, no mayor que 3:1 aproximadamente o no mayor que 2,5:1 aproximadamente.

104. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 103, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de iones de metales a equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético comprende entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 25:1, entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 20:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 25:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 15:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 10:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 9:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 8:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 7:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 6:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 5:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente

3:1, entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2,5:1 o entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1.

105. La composición de cualquiera de las cláusulas 90 a 104, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende además un ligando solubilizante para ayudar a mantener el ion metálico en solución durante la preparación de la composición concentrada de modo que el ion metálico se encuentre disponible para formar un complejo o una sal con el ácido N-(fosfonometil)imindiacético o con un anión formado por desprotonación o desprotonación parcial del mismo.

106. La composición de la cláusula 105, CARACTERIZADA PORQUE el ion metálico comprende hierro polivalente derivado de sulfato férrico, cloruro férrico o óxido de hierro y la composición comprende la sal de potasio de N-(fosfonometil)glicina.

107. La composición de la cláusula 105 ó 106, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante se selecciona del grupo formado por poliácidos, ácidos hidroxílicos, un anhídrido, éster, amida, sal de haluro o precursor de la misma, compuestos polihidroxi, aminoácidos, proteínas, polisacáridos y mezclas de los mismos.

108. La composición de la cláusula 107, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante comprende un ácido policarboxílico.

109. La composición de la cláusula 108, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante comprende ácido cítrico.

110. La composición de cualquiera de las cláusulas 105 a 109, CARACTERIZADA PORQUE el ligando solubilizante está presente en la composición en un exceso molar con relación al ion metálico.

457

111. La composición de la cláusula 110, CARACTERIZADA PORQUE la relación molar de ligando solubilizante a ion metálico comprende entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 4:1.

112. Una composición de glifosato de grado técnico, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 95% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos que 0,15% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un subproducto seleccionado entre no más que 0,7% en peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina o no más que 0,03% en peso de ácido N-metilimindiacético, siendo los porcentajes en peso sobre una base seca.

113. La composición de la cláusula 112, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende no más que 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ó 0,6% en peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina.

114. La composición de la cláusula 112 ó 113, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende no más que 0,01 o 0,02% en peso de ácido N-metilimindiacético.

115. La composición de cualquiera de las cláusulas 112 a 114, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende al menos 96, 97, 98 ó 99% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

116. Una composición de glifosato de grado técnico, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 90% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos que 0,6% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y ácido aminometilfosfónico, donde la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico no es mayor que 0,18:1, 0,19:1, 0,20:1,

0,21:1, 0,22:1, 0,23:1, 0,24:1 ó 0,25:1, siendo los porcentajes en peso sobre una base seca.

117. La composición de la cláusula 116, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende menos que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30 ó 0,40% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a N-(fosfonometil)glicina, e.a.

118. La composición de la cláusula 116 ó 117, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de N-(fosfonometil)glicina es de al menos 95% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

119. Una composición de glifosato de grado técnico, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 90% en peso de N-(fosfonometil)glicina, un ácido o una sal de la misma, menos que 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, y al menos 0,02% en peso de glicina o una sal de la misma, siendo los porcentajes en peso sobre una base de equivalente ácido seco.

120. La composición de la cláusula 119, CARACTERIZADA PORQUE contiene no más que un 0,010% en peso aproximadamente de glifosina sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

121. La composición de las cláusulas 119 ó 120, CARACTERIZADA PORQUE comprende un producto secundario o una impureza seleccionada del grupo formado por: ácido imindiacético, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,02% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; N-metilglifosato, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,01% en peso aproximadamente

4159

sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; N-formilglifosato, o una sal del mismo a una concentración de al menos un 0,010% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, a una concentración de al menos un 0,010% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, a una concentración de al menos un 0,010% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; y combinaciones de cualquiera de dichos productos secundarios e impurezas con cualquier otro de dichos productos secundarios e impurezas, o con más de uno de dichos otros producto secundarios e impurezas, a las concentraciones mínimas indicadas precedentemente.

122. La composición de cualquiera de las cláusulas 119 a 121, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,02% en peso aproximadamente y aproximadamente 1,5% en peso de ácido imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

123. La composición de la cláusula 122, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 1,0% en peso de ácido imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

124. La composición de la cláusula 123, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de ácido imindiacético o de sal del ácido imindiacético no es mayor que 0,58% en peso aproximadamente, no mayor que 0,55% en peso

aproximadamente o no mayor que 0,50% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

125. La composición de la cláusula 123, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,58% en peso, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,55% en peso o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,50% en peso de ácido imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

126. La composición de cualquiera de las cláusulas 119 a 123, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,5% en peso de N-metilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

127. La composición de la cláusula 126, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,0% en peso de N-metilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

128. La composición de la cláusula 127, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que 0,55% en peso aproximadamente, o no más que 0,50% en peso aproximadamente, de N-metilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

129. La composición de cualquiera de las cláusulas 119 a 127, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2% en peso de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

130. La composición de la cláusula 129, CARACTERIZADA PORQUE

comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,5% en peso de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

131. La composición de la cláusula 130, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos un 0,30% en peso aproximadamente de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

132. La composición de cualquiera de las cláusulas 119 a 130, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,5% en peso de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

133. La composición de la cláusula 132, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 1,0% en peso de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

134. La composición de la cláusula 133, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que un 0,70% en peso aproximadamente, no más que un 0,60% en peso aproximadamente, no más que un 0,50% en peso aproximadamente, no más que un 0,40% en peso aproximadamente o no más que un 0,30% en peso aproximadamente de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

135. La composición de cualquiera de las cláusulas 119 a 133, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5% en peso de ácido imino-bi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

136. La composición de la cláusula 135, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0% en peso de ácido imino-bi(metilenfosfónico) o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

137. La composición de la cláusula 136, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que un 0,8% en peso aproximadamente de ácido imino-bi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

138. La composición de la cláusula 136, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8% en peso de ácido imino-bi(metilenfosfónico) sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

139. La composición de cualquiera de las cláusulas 119 a 136, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,1 aproximadamente y aproximadamente 2% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

140. La composición de la cláusula 139, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,15 aproximadamente y aproximadamente 1,0% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

141. La composición de la cláusula 140, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 0,25% en peso aproximadamente de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

142. La composición de la cláusula 141, CARACTERIZADA PORQUE

comprende entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 0,6% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

143. Un lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 1500 toneladas métricas aproximadamente de un producto de glifosato seleccionado del grupo formado por glifosato ácido cuya composición promedio es como se definió en cualquiera de las cláusulas 119 a 142 y una solución acuosa concentrada de una sal de glifosato aceptable para uso agronómico producida combinando dicho glifosato ácido con una base.

144. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de la cláusula 143, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 3000 toneladas métricas de dicho producto de glifosato sobre una base de e.a. de glifosato.

145. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de las cláusulas 143 ó 144, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 1500 toneladas métricas de glifosato en estado sólido sobre una base de equivalente ácido.

146. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de la cláusula 145, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 3000 toneladas métricas de glifosato en estado sólido sobre una base de equivalente ácido.

147. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de las cláusulas 143 ó 144, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 1500 toneladas métricas de dicha solución acuosa concentrada sobre una base de

equivalente ácido.

148. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de la cláusula 147, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 3000 toneladas métricas de dicha solución acuosa concentrada sobre una base de equivalente ácido.

149. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de las cláusulas 147 ó 148, CARACTERIZADO PORQUE el glifosato contenido en dicha solución acuosa concentrada se encuentra predominantemente en la forma de una sal de monoamonio, diamonio, isopropilamina, potasio, dipotasio, sodio, monoetanolamina, etilamina, etilendiamina, n-propilamina, hexametilendiamina, o trimetilsulfonio o una combinación de las mismas.

150. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de cualquiera de las cláusulas 143, 144 ó 147 a 149, CARACTERIZADO PORQUE comprende una solución acuosa que contiene una sal de glifosato aceptable para uso agronómico y que tiene un contenido promedio de glifosato de al menos 360 gramos por litro aproximadamente, e.a.

151. El producto técnico, concentrado acuoso, lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de glifosato de cualquiera de las cláusulas 119 a 150, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético o contenido de sal o equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético promedio es menor que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 ó 0,40% en peso, en base a e.a. de glifosato.

152. El producto técnico, concentrado acuoso, lote, partida, embarque, segregado o suministro de glifosato de cualquiera de las cláusulas 119 a 151, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de equivalente ácido N-

(fosfonometil)imindiacético o contenido de sales o equivalente ácido N-(fosfonometil)imindiacético promedio es de al menos aproximadamente 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ó 0,05, 0,06, 0,07 0,08, 0,10, 0,12, 0,15 ó 0,18% en peso

153. El producto técnico, lote, partida, embarque, segregado o suministro de glifosato de cualquiera de las cláusulas 119 a 152, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 95% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

154. Una composición de glifosato técnico, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 90% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, entre 0,02% en peso aproximadamente y aproximadamente 0,25% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, y un subproducto seleccionado entre no más que 0,6% en peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina, siendo los porcentajes en peso sobre una base de equivalente ácido seco.

155. La composición de la cláusula 154, CARACTERIZADO PORQUE la composición comprende no más que un 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ó 0,6% en peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

156. La composición de las cláusulas 154 ó 155, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que un 0,03% en peso de NMIDA sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

157. La composición de la cláusula 156, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende no más que un 0,01 ó 0,02% en peso de NMIDA sobre una base de equivalente ácido con relación a e.a. de glifosato.

158. La composición de cualquiera de las cláusulas 154 a 157,

CARACTERIZADA PORQUE la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, no es mayor que 0,15% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a..

159. La composición de cualquiera de las cláusulas 116 a 157, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende al menos 95, 96, 97, 98 ó 99% en peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

160. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma; menos que 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo; y ácido aminometilfosfónico (equivalente ácido), donde la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico no es mayor que 0,25:1.

161. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, y al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

162. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente

en la forma de una sal de potasio, dipotasio, monoamonio, diamonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio de la misma, y menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo.

163. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que aproximadamente 5 gramos por litro (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo, y al menos un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

164. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de la sal de isopropilamina del mismo, y menos que 5 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo.

165. La composición de cualquiera de las cláusulas 160 a 164, CARACTERIZADA PORQUE la proporción de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, es menor que aproximadamente 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3 ó 4 gramos por litro de la composición sobre una base de equivalente ácido.

166. La composición de cualquiera de las cláusulas 160 a 165,

CARACTERIZADA PORQUE la concentración de dicha N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, es de al menos 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 o 600 o más gramos por litro aproximadamente sobre una base de equivalente ácido.

167. La composición de las cláusulas 161 o 163, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de sodio, sal de potasio, sal de amonio, sal de diamonio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfonio, sal de sulfoxonio y mezclas o combinaciones de las mismas.

168. La composición de la cláusula 167, CARACTERIZADA PORQUE la N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente en la forma de la sal de potasio.

169. La composición de la cláusula 168, CARACTERIZADA PORQUE además comprende otra sal de N-(fosfonometil)glicina.

170. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma; menos que 0,45% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de glifosato, e.a.; y ácido aminometilfosfónico, donde la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) a ácido aminometilfosfónico (equivalente ácido) no es mayor que 0,25:1.

171. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre

una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que 0,45% en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, e.a., y al menos un agente tensioactivo distinto de una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

172. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal de potasio, dipotasio, monoamonio, diamonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilendiamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio del mismo, y menos que 0,45% en peso aproximadamente ácido (fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo (equivalente ácido) sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, e.a..

173. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, o una sal aceptable para uso agronómico de la misma, menos que 0,45% en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, y al menos un componente de agente tensioactivo que comprende una alquilamina alcoxilada o un éster de fosfato alcoxilado.

174. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, predominantemente

en la forma de la sal de isopropilamina del mismo, y menos que 0,45% en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, (equivalente ácido) sobre una base de N-(fosfonometil)glicina, e.a..

175. La composición herbicida concentrada acuosa de cualquiera de las cláusulas 170 a 174, CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende menos que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30 ó 0,40% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

176. La composición de la cláusula 170, CARACTERIZADA PORQUE la relación ponderal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, a ácido aminometilfosfónico sobre una base de equivalente ácido no es mayor que 0,18:1, 0,19:1, 0,20:1, 0,21:1, 0,22:1, 0,23:1 ó 0,24:1.

177. La composición de cualquiera de las cláusulas 170 a 176, CARACTERIZADA PORQUE contiene no más que un 0,010% en peso aproximadamente de glifosina sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

178. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina, predominantemente en la forma de una sal de la misma, menos que 0,45% en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal (equivalente ácido), y al menos un 0,02% en peso aproximadamente de glicina o una sal del mismo (equivalente ácido), siendo los porcentajes en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a N-(fosfonometil)glicina, e.a.

179. La composición herbicida concentrada acuosa de la cláusula 178,

CARACTERIZADA PORQUE la composición comprende menos que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30 ó 0,40% en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

180. La composición de cualquiera de las cláusulas 170 a 179, CARACTERIZADA PORQUE comprende un producto secundario o una impureza seleccionada del grupo formado por: ácido imindiacético, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,02% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; N-metilglifosato, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,01% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; N-formilglifosato, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,010% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,010% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,010% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; y combinaciones de cualquiera de dichos productos secundarios e impurezas con cualquier de los otros productos secundarios e impurezas, o con más de uno de dichos otros productos secundarios e impurezas, a las concentraciones mínimas indicadas precedentemente.

181. La composición de cualquiera de las cláusulas 170 a 177, CARACTERIZADA PORQUE comprende un producto secundario o una

impureza seleccionada del grupo formado por: ácido imindiacético, o una sal del mismo, a una concentración entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,55% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; N-metilglifosato, o una sal del mismo, a una concentración entre aproximadamente 0,070% en peso y aproximadamente 1,5% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, a una concentración de al menos 0,30% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; N-formilglifosato, o una sal del mismo, a una concentración de entre aproximadamente 0,010% en peso y aproximadamente 0,70% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, a una concentración entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,8% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, a una concentración entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 0,6% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.; y combinaciones de cualquiera de dichos productos secundarios e impurezas con cualquier otro de dichos productos secundarios e impurezas, o con más de uno de dichos otros productos secundarios e impurezas, a las concentraciones mínimas indicadas precedentemente.

182. La composición de la cláusula 180, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,02% en peso aproximadamente y aproximadamente 1,5% en peso de ácido imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

183. La composición de la cláusula 182, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 1,0% en peso de ácido imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

184. La composición de la cláusula 183, CARACTERIZADA PORQUE el contenido de ácido imindiacético o sal de ácido imindiacético no es mayor que 0,58% en peso aproximadamente, no mayor que 0,55% en peso aproximadamente o no mayor que 0,50% en peso aproximadamente sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

185. La composición de la cláusula 183, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,58% en peso, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,55% en peso o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,50% en peso de ácido imindiacético, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

186. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 183, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,5% en peso de N-metilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

187. La composición de la cláusula 186, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,0% en peso de N-metilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

188. La composición de la cláusula 127, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que un 0,55% en peso aproximadamente o no más que un

0,50% en peso aproximadamente de N-metilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

189. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 187, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2% en peso de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

190. La composición de la cláusula 189, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,5% en peso de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

191. La composición de la cláusula 190, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 0,30% en peso aproximadamente de ácido aminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

192. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 190, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,5% en peso de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

193. La composición de la cláusula 192, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 1,0% en peso de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

194. La composición de la cláusula 182, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que 0,70% en peso aproximadamente, no más que 0,60% en peso aproximadamente, no más que 0,50% en peso aproximadamente, no

más que 0,40% en peso aproximadamente o no más que aproximadamente 0,30% en peso aproximadamente de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

195. La composición de la cláusula 193, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que 0,60% en peso aproximadamente de N-formilglifosato sobre una base de equivalente ácido con relación a e.a. de glifosato

196. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 193, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

197. La composición de la cláusula 196, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

198. La composición de la cláusula 197, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que 0,8% en peso aproximadamente de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

199. La composición de la cláusula 197, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

200. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 197, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,1 aproximadamente y aproximadamente 2% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal

más que 0,40% en peso aproximadamente o no más que aproximadamente 0,30% en peso aproximadamente de N-formilglifosato, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

195. La composición de la cláusula 193, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que 0,60% en peso aproximadamente de N-formilglifosato sobre una base de equivalente ácido con relación a e.a. de glifosato

196. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 193, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

197. La composición de la cláusula 196, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

198. La composición de la cláusula 197, CARACTERIZADA PORQUE comprende no más que 0,8% en peso aproximadamente de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

199. La composición de la cláusula 197, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8% en peso de ácido iminobi(metilenfosfónico), o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

200. La composición de cualquiera de las cláusulas 180 a 197, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,1 aproximadamente y aproximadamente 2% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal

del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

201. La composición de la cláusula 200, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre 0,15 aproximadamente y aproximadamente 1,0% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

202. La composición de la cláusula 201, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 0,25% en peso aproximadamente de ácido N-metilaminometilfosfónico sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

203. La composición de la cláusula 202, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 0,6% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

204. La composición de la cláusula 201, CARACTERIZADA PORQUE comprende entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 0,6% en peso de ácido N-metilaminometilfosfónico, o una sal del mismo, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

205. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro del concentrado herbicida acuoso de cualquiera de las cláusulas 170 a 204, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos aproximadamente 1500 toneladas métricas de dicha sal de glifosato sobre una base de glifosato, e.a..

206. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de la cláusula 205, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 3000 toneladas métricas de dicha sal de glifosato sobre una base de e.a. de glifosato.

207. El lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de las cláusulas 205 ó 206, CARACTERIZADO PORQUE el glifosato contenido en dicho concentrado se encuentra predominantemente en la forma de una sal de monoamonio, diamonio, isopropilamina, potasio, dipotasio, sodio, monoetanolamina, etilamina, etilendiamina, n-propilamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio de glifosato, o una combinación de las mismas.

208. El producto de glifosato técnico, concentrado acuoso, lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro de cualquiera de las cláusulas 170 a 207, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o la sal (equivalente ácido) o el contenido promedio de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o sal (equivalente ácido) es menor que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 ó 0,40% en peso, en base a e.a. de glifosato.

209. Un producto de glifosato técnico, lote, partida, embarque, segregado o suministro de cualquiera de las cláusulas 170 a 208, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal (equivalente ácido) o el contenido promedio de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o la sal (equivalente ácido) es de al menos 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 o 0,05, 0,06, 0,07 0,08, 0,10, 0,12, 0,15 ó 0,18% en peso aproximadamente.

210. Una composición herbicida concentrada acuosa, CARACTERIZADA PORQUE comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal del mismo, donde la preparación de dicha composición comprende hidrolizar un intermediario de fosfonato de dialquilo, donde dicho

intermediario comprende una sal de ácido carboxílico de dialquil-N-(fosfonometil)glicina o deriva de otra manera de la reacción de un dialquilfosfito con N-metilolglicina.

211. El concentrado herbicida acuoso de la cláusula 210, CARACTERIZADO PORQUE la preparación de dicho intermediario de dialquilo comprende la reacción de glicina, o una sal glicinato, con una fuente de formaldehído.

212. El concentrado herbicida acuoso de la cláusula 211, CARACTERIZADO PORQUE dicha reacción tiene lugar en presencia de una alquilamina.

213. El concentrado herbicida acuoso de la cláusula 212, CARACTERIZADO PORQUE dicha alquilamina se selecciona del grupo formado por trietilamina y tributilamina.

214. El concentrado herbicida acuoso de la cláusula 213, CARACTERIZADO PORQUE dicho intermediario de dialquilo es hidrolizado en presencia de una base.

215. El concentrado herbicida acuoso de la cláusula 214, CARACTERIZADO PORQUE dicha base se selecciona del grupo formado por KOH y NaOH.

216. El concentrado herbicida acuoso de cualquiera de las cláusulas 210 a 215, CARACTERIZADO PORQUE el glifosato contenido en dicho concentrado se encuentra predominantemente en la forma de una sal de monoamonio, diamonio, isopropilamina, potasio, dipotasio, sodio, monoetanolamina, etilamina, etilendiamina, n-propilamina, hexametilendiamina o trimetilsulfonio de glifosato, o una combinación de las mismas.

217. El concentrado herbicida acuoso de cualquiera de las cláusulas 212 a 216, CARACTERIZADO PORQUE dicha alquilamina comprende tributilamina.

218. Un lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro,

CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 1500 toneladas métricas aproximadamente de un concentrado herbicida acuoso preparado de acuerdo con el proceso definido en cualquiera de las cláusulas 212 a 217.

219. El lote, partida, campaña, embarque, suministro o segregado de la cláusula 218, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 3000 toneladas métricas de un concentrado herbicida acuoso preparado de acuerdo con el proceso definido en cualquiera de las cláusulas 212 a 217.

220. Un producto de glifosato, CARACTERIZADO PORQUE se selecciona del grupo formado por una composición de glifosato de grado técnico que comprende al menos 90% en peso aproximadamente de glifosato ácido y una solución acuosa concentrada que comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente de e.a. de una sal de glifosato aceptable para uso agronómico, donde dicho producto comprende menos que 0,45% en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo (equivalente ácido), y entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 2% en peso de glifosina, o una sal de la misma (equivalente ácido), sobre una base de glifosato, e.a..

221. El producto de glifosato de la cláusula 220, CARACTERIZADO PORQUE comprende entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8% en peso de glifosina, o una sal de la misma, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

222. El producto de glifosato de la cláusula 220 ó 221, CARACTERIZADO PORQUE la concentración de glifosina, o una sal de la misma, comprende entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,8% en peso, entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,6% en peso, entre

aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,5% en peso o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,4% en peso, entre 0,1 y 0,6% en peso, entre 0,1 y 0,5% en peso, entre 0,1 y 0,4% en peso y entre 0,1 y 0,3% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

223. El producto de glifosato de la cláusula 222, CARACTERIZADO PORQUE comprende entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,5% en peso de glifosina, o una sal de la misma, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

224. El producto de glifosato de la cláusula 220, CARACTERIZADO PORQUE comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,8% en peso de glifosina, o una sal de la misma, sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

225. El producto de glifosato de cualquiera de las cláusulas 220 a 224, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de glicina comprende entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 4% en peso sobre una base de equivalente ácido con relación a glifosato, e.a.

226. El producto de glifosato de cualquiera de las cláusulas 170 a 225, CARACTERIZADO PORQUE comprende un concentrado acuoso predominantemente en la forma de una sal de monoamonio, diamonio, isopropilamina, potasio, dipotasio, sodio, monoetanolamina, etilamina, etilendiamina, n-propilamina, hexametilendiamina, o trimetilsulfonio de glifosato, o una combinación de las mismas.

227. El producto de glifosato de la cláusula 226, CARACTERIZADO PORQUE comprende predominantemente la sal de potasio de glifosato.

228. El producto de glifosato de la cláusula 226, CARACTERIZADO

PORQUE comprende predominantemente la sal de isopropilamina de glifosato.

229. El producto de glifosato de la cláusula 226, CARACTERIZADO PORQUE comprende un concentrado que contiene una mezcla de sales de isopropilamina y potasio de glifosato.

230. El producto de glifosato de la cláusula 229, CARACTERIZADO PORQUE comprende un concentrado que contiene potasio a una relación molar con glifosato entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,9 e isopropilamina a una relación molar con glifosato entre aproximadamente 0,1 y 0,9.

231. El producto de glifosato de la cláusula 229, CARACTERIZADO PORQUE la relación molar de isopropilamina a potasio comprende entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,9.

232. El producto de glifosato de la cláusula 231, CARACTERIZADO PORQUE la relación molar de la suma de isopropilamina y potasio a glifosato comprende entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,2.

233. El producto de glifosato de la cláusula 226, CARACTERIZADO PORQUE comprende predominantemente una sal de monoamonio o diamonio de glifosato.

234. Un lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 1500 toneladas métricas aproximadamente de un producto de glifosato que tiene la composición promedio definida en cualquiera de las cláusulas 220 a 233.

235. Un lote, partida, embarque, campaña, segregado o suministro, CARACTERIZADO PORQUE comprende al menos 3000 toneladas métricas aproximadamente de un producto de glifosato que tiene la composición

promedio definida en cualquiera de las cláusulas 220 a 233.

236. El producto de glifosato de cualquiera de las cláusulas 220 a 225 o un lote, partida, campaña, embarque, suministro o segregado de la cláusula 234 o 235, CARACTERIZADO PORQUE comprende una composición de glifosato de grado técnico que contiene al menos 95% en peso de equivalente ácido de glifosato sobre una base seca.

237. El concentrado herbicida acuoso, lote, partida, campaña, embarque, suministro o segregado de cualquiera de las cláusulas 178 a 219 ó 220 a 235 CARACTERIZADO PORQUE además comprende un agente tensioactivo.

238. El concentrado herbicida acuoso, lote, partida, campaña, embarque, suministro o segregado de la cláusula 237, CARACTERIZADO PORQUE comprende un agente tensioactivo catiónico.

239. El concentrado herbicida acuoso, lote, partida, campaña, embarque, suministro o segregado de la cláusula 237, CARACTERIZADO PORQUE dicho agente tensioactivo se selecciona del grupo formado por una alquilamina alcoxilada, una eteramina alcoxilada, un éster de fosfato alcoxilado y combinaciones de los mismos.

240. El concentrado acuoso, lote, partida, campaña, embarque, suministro o segregado de la cláusula 237, CARACTERIZADO PORQUE comprende un alquilpoliglicósido.

241. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

poner un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-

(fosfonometil)imindiacético en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador para la oxidación;

recuperar un producto de glifosato a partir del glifosato obtenido en la solución de reacción de producto resultante,

donde la recuperación de dicho producto de glifosato comprende separar dicho producto de una mezcla acuosa, donde la relación de contenido total de ácido N-(fosfonometil)imindiacético a contenido total de glifosato es al menos 25% mayor que la relación correspondiente en dicha solución de reacción de producto, donde se ha hecho pasar oxígeno a través de dicho medio de reacción acuoso en presencia de dicho catalizador hasta un grado suficiente como para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en dicha solución de reacción de producto hasta un nivel tal que dicho producto de glifosato recuperado tiene un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 600 ppm aproximadamente, en base a glifosato; y

separar dicho producto de glifosato del proceso.

242. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

poner un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador para la oxidación;

recuperar un producto de glifosato a partir del glifosato obtenido en la solución de reacción de producto resultante, donde se ha hecho pasar oxígeno a través de dicho medio de reacción acuoso en presencia de dicho catalizador hasta un

grado suficiente como para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de dicha solución de reacción de producto hasta un nivel tal que dicho producto de glifosato recuperado tiene un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 600 ppm aproximadamente, en base a glifosato; y

separar dicho producto de glifosato del proceso.

243. El proceso de la cláusula 241 ó 242, CARACTERIZADO PORQUE comprende:

introducir de forma continua o intermitente un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético y un catalizador particulado en el primero de una serie de tanques reactores con agitación continua;

introducir un gas que comprende oxígeno molecular en cada uno de dicha serie de reactores;

transferir de forma continua o intermitente el medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético a cada reactor sucesivo desde el reactor inmediatamente precedente en dicha serie; y

retirar de forma continua la solución de reacción de producto que contiene glifosato del último de dicha serie de reactores;

donde el flujo de dicho gas hacia dichos uno o más reactores se mantiene a una relación con respecto al flujo de dicho medio acuoso suficiente como para que la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar en la solución de reacción de producto no sea mayor que 250 ppm aproximadamente.

244. El proceso de la cláusula 243, CARACTERIZADO PORQUE la relación de la suma de las velocidades de flujo de oxígeno hacia dicha serie de

reactores con respecto a la velocidad a la cual se introduce ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el primero de dicha serie se incrementa en al menos un 5% con relación al flujo de oxígeno en un proceso por lo demás idéntico, donde la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar en la solución de reacción de producto es de 800 ppm.

245. El proceso de la cláusula 244, CARACTERIZADO PORQUE la relación de flujo de oxígeno hacia el último de dicha serie de reactores con respecto a la velocidad a la cual se introduce ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el primero de dicha serie se incrementa entre aproximadamente 10% y aproximadamente 30% con relación al flujo de oxígeno en dicho proceso por lo demás idéntico.

246. El proceso de cualquiera de las cláusulas 243 a 245, CARACTERIZADO PORQUE la relación con respecto a dicha velocidad de ácido N-(fosfonometil)imindiacético del flujo de oxígeno hacia al menos uno de los reactores distinto del último de dicha serie de reactores se incrementa en al menos un 5% con relación al flujo de oxígeno en dicho proceso por lo demás idéntico.

247. El proceso de la cláusula 246, CARACTERIZADO PORQUE la relación con respecto a dicha velocidad de ácido N-(fosfonometil)imindiacético del flujo de oxígeno hacia el antepenúltimo de dicha serie de reactores se incrementa en al menos 5% con relación al flujo de oxígeno en dicho proceso por lo demás idéntico.

248. El proceso de la cláusula 247, CARACTERIZADO PORQUE la relación con respecto a dicha velocidad de ácido N-(fosfonometil)imindiacético del flujo de oxígeno hacia dicho antepenúltimo reactor y el penúltimo reactor de dicha

serie se incrementa en al menos 5% con relación al flujo de oxígeno en dicho proceso por lo demás idéntico.

249. El proceso de cualquiera de las cláusulas 243 a 248, CARACTERIZADO PORQUE dicho catalizador comprende un catalizador particulado de un metal noble sobre carbón.

250. El proceso de la cláusula 249, CARACTERIZADO PORQUE el catalizador presente en la última de dicha serie de zonas de reacción comprende además carbón activado.

251. El proceso de cualquiera de las cláusulas 241 a 250, CARACTERIZADO PORQUE la oxidación tiene lugar a una temperatura de al menos 115 °C aproximadamente.

252. El proceso de cualquiera de las cláusulas 241 a 251, CARACTERIZADO PORQUE la conversión de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en la solución de reacción que sale de uno o más de dichos reactores y/o la composición de dicha solución se estima por monitoreo del consumo de oxígeno, de la generación de dióxido de carbono, dela generación de calor o de una función de la energía consumida para mantener una determinada densidad de corriente o una diferencia de potencial seleccionada entre los electrodos sumergidos en la solución de reacción.

253. El proceso de la cláusula 252, CARACTERIZADO PORQUE la conversión de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en la solución de reacción que sale de uno o más de dichos reactores distintos del último reactor de dicha serie y/o la composición de dicha solución se estima por monitoreo del consumo de oxígeno, de la generación de dióxido de carbono, de la generación de calor o de una función de la energía consumida para mantener una

reactores como respuesta a dicha estimación.

258. El proceso de la cláusula 241, CARACTERIZADO PORQUE el gas que comprende oxígeno molecular se introduce en dicho medio de reacción acuoso en una zona de reacción por lotes, siendo el ciclo durante el cual se introduce oxígeno en dicha zona de reacción suficiente para reducir la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de la masa de reacción por lotes a no más de 150 ppm.

259. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

oxidar ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio de reacción acuoso para producir una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar; y

recuperar el glifosato de dicha solución de reacción de producto en una forma de producto que tiene un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético no mayor que 600 ppm sobre una base de glifosato, donde la recuperación de dicha forma de producto comprende poner una solución acuosa que comprende dicha solución de reacción de producto o una solución que comprende ácido N-(fosfonometil)imindiacético derivado de dicha solución de reacción de producto, en contacto con una resina de intercambio aniónico que tiene una afinidad selectiva de preferencia por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético antes que por glifosato.

260. El proceso de la cláusula 259, CARACTERIZADO PORQUE la recuperación de glifosato comprende:

cristalizar el glifosato a partir de una solución acuosa de cristalización que comprende, o deriva de, dicha solución de reacción de producto y que contiene glifosato y ácido N-fosfonometil-imindiacético;

someter la lechada de cristalización resultante a una separación de sólido/líquido para separar el glifosato cristalizado del licor madre de cristalización;

recuperar glifosato adicional de dicho licor madre; y

poner dicho licor madre en contacto con una resina de intercambio aniónico para separar el ácido N-(fosfonometil)imindiacético del mismo antes de dicha recuperación adicional de glifosato del mismo.

261. El proceso de la cláusula 260, CARACTERIZADO PORQUE la recuperación de glifosato adicional comprende someter dicho licor madre a otra cristalización.

262. El proceso de cualquiera de las cláusulas 259 a 261, CARACTERIZADO PORQUE dicho licor madre se pone en contacto, en una zona de intercambio iónico de cloruros, con una resina de intercambio aniónico que es selectiva con preferencia para cloruros frente al ácido N-(fosfonometil)imindiacético y, en una zona de intercambio iónico de PMIDA, con una resina de intercambio aniónico que es selectiva con preferencia por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético antes que por glifosato.

263. El proceso de la cláusula 260, CARACTERIZADO PORQUE el licor madre que sale de dicha zona de intercambio iónico de PMIDA se pone en contacto, en una zona de intercambio iónico de glifosato, con una resina de intercambio aniónico para separar el glifosato de dicho licor madre.

264. El proceso de la cláusula 262 ó 263, CARACTERIZADO PORQUE el

determinada densidad de corriente o una diferencia de potencial seleccionada entre los electrodos sumergidos en la solución de reacción.

254. El proceso de la cláusula 253, CARACTERIZADO PORQUE el flujo de oxígeno hacia uno o más de dichos otros reactores se ajusta como respuesta a la conversión estimada de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en dichos uno o más reactores y/o la composición de la solución de reacción que sale de dicho(s) otro(s) reactor(es) para mantener dicha conversión o la composición a un nivel eficaz de interés de modo que el producto de glifosato recuperado comprende menos que 600 ppm aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético sobre una base de glifosato.

255. El proceso de la cláusula 254, CARACTERIZADO PORQUE comprende estimar la conversión de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el antepenúltimo de dicha serie de reactores y/o la composición de la solución de reacción que sale del antepenúltimo de dicha serie de reactores y ajustar el flujo de oxígeno a dicho antepenúltimo reactor, al penúltimo reactor o tanto al antepenúltimo reactor como al penúltimo reactor de dicha serie como respuesta a dicha estimación.

256. El proceso de la cláusula 254 ó 255, CARACTERIZADO PORQUE comprende estimar la conversión de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el penúltimo reactor y/o la composición de la solución de reacción que sale del penúltimo reactor de dicha serie de reactores y ajustar el flujo de oxígeno a dicho antepenúltimo reactor, dicho penúltimo reactor o a ambos antepenúltimo reactor y penúltimo reactor como respuesta a dicha estimación.

257. El proceso de la cláusula 255 ó 256, CARACTERIZADO PORQUE además comprende ajustar el flujo de oxígeno a la última de dicha serie de

efluente de dicha zona de intercambio iónico de PMIDA se monitorea midiendo una función de la energía consumida para mantener una determinada densidad de corriente o una diferencia de potencial seleccionada entre los electrodos sumergidos en dicho efluente.

265. El proceso de cualquiera de las cláusulas 260 a 263, CARACTERIZADO PORQUE la recuperación de glifosato comprende cristalizar el glifosato a partir de dicha solución de reacción de producto, o de una solución derivada de la misma, en un cristalizador evaporador y dicho licor madre es reciclado hacia dicho cristalizador evaporador después de tomar contacto con dicha resina de intercambio aniónico en dicha zona de intercambio iónico de PMIDA.

266. El proceso de la cláusula 265, CARACTERIZADO PORQUE el glifosato se cristaliza a partir de dicha solución de reacción en un cristalizador de vacío, el glifosato cristalizado se separa del licor madre del cristalizador de vacío, se cristaliza glifosato adicional a partir de dicho licor madre del cristalizador de vacío en un cristalizador evaporador, el glifosato cristalizado se separa del licor madre del cristalizador evaporador y el licor madre del cristalizador evaporador se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico para eliminar el ácido N-(fosfonometil)imindiacético del mismo.

267. El proceso de la cláusula 265 o 266, CARACTERIZADO PORQUE dicho cristalizador evaporador comprende un separador de vapor-líquido, un intercambiador de calor externo, una línea de circulación entre dicho separador de vapor/líquido y dicho intercambiador de calor y una bomba de circulación en dicha línea de circulación.

268. El proceso de la cláusula 267, CARACTERIZADO PORQUE se introduce agua en la lechada de cristalización en dicho cristalizador evaporador

para reducir la concentración de sólidos en la lechada del cristalizador que se hace circular a través de dicho intercambiador de calor.

269. El proceso de la cláusula 268, CARACTERIZADO PORQUE dicho cristalizador evaporador comprende además una salida para vapor y un eliminador de vapores debajo del nivel de dicha salida para vapor, la introducción de agua en dicha lechada comprende introducir agua por encima de dicho eliminador de vapores, controlando así la acumulación de glifosato cristalino en dicho eliminador de vapores proveniente de los líquidos y/o sólidos arrastrados en dicho vapor.

270. El proceso de la cláusula 259, CARACTERIZADO PORQUE dicha solución de reacción de producto se pone en contacto con dicha resina de intercambio aniónico.

271. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

oxidar ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio de reacción acuoso para producir una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar;

cristalizar el glifosato a partir de una solución de cristalización que comprende o deriva de dicha solución de reacción de producto;

someter la lechada resultante de cristales de glifosato en el licor madre a una separación de sólido/líquido;

purgar una fracción de dicho licor madre para eliminar el ácido N-(fosfonometil)imindiacético del proceso; y

reciclar otra fracción de dicho licor madre hacia un cristalizador en el cual se cristaliza el glifosato a partir de dicha solución, donde el volumen de dicha fracción de purga con relación al volumen de dicha fracción de reciclaje es suficiente para que los cristales de glifosato sólido separados en dicho paso de separación de sólido/líquido tengan un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 600 ppm o se puede poner en contacto con un medio de lavado acuoso para obtener un producto de glifosato sólido con dicho menor contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético.

272. El proceso de la cláusula 271, CARACTERIZADO PORQUE, antes de purgar una fracción de dicho licor madre, el licor madre se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico que tiene una afinidad selectiva por ácido N-(fosfonometil)imindiacético mayor que por glifosato.

273. El proceso de cualquiera de las cláusulas 259 ó 272, CARACTERIZADO PORQUE dicho licor madre se pone en contacto, en una zona de intercambio iónico de cloruros, con una resina de intercambio aniónico que es selectiva con preferencia por cloruros antes que por ácido N-(fosfonometil)imindiacético y, en una zona de intercambio iónico de PMIDA, con una resina de intercambio aniónico que es selectiva con preferencia por ácido N-(fosfonometil)imindiacético antes que por glifosato.

274. El proceso de la cláusula 273, CARACTERIZADO PORQUE el licor madre que sale de dicha zona de intercambio iónico de PMIDA se pone en contacto, en una zona de intercambio iónico de glifosato, con una resina de intercambio aniónico en una segundo zona de intercambio iónico para separar el glifosato de dicho licor madre.

275. El proceso de cualquiera de las cláusulas 271 a 273, CARACTERIZADO

PORQUE el licor madre que sale de dicha zona de intercambio iónico de PMIDA se divide en una fracción de purga y una fracción de reciclaje, donde dicha fracción de reciclaje es reciclada hacia un cristalizador en el cual dicha solución de cristalización es cristalizada.

276. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

poner un medio acuoso que contiene ácido N-fosfonometil-imindiacético en un sistema de reacción primario en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador particulado para oxidación con el fin de producir una lechada de producto que comprende una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar, y suspender dicho catalizador particulado en la misma;

separar dicho catalizador de dicha solución de producto de reacción para producir una solución de reacción de producto filtrado; y

poner una solución acuosa que comprende dicha solución de reacción filtrada de producto, o que deriva de la misma, en contacto con un agente oxidante en una zona de reacción de acabado para una conversión adicional de ácido N-fosfonometil-imindiacético en glifosato.

277. El proceso de la cláusula 276, CARACTERIZADO PORQUE dicha solución acuosa que comprende dicha solución de reacción filtrada de producto, o que deriva de la misma, se pone en contacto con oxígeno molecular en presencia de un catalizador para una conversión adicional de ácido N-fosfonometil-imindiacético en glifosato.

278. El proceso de la cláusula 277, CARACTERIZADO PORQUE comprende: cristalizar el glifosato a partir de una solución de cristalización que comprende dicha solución de reacción filtrada de producto o una fracción de la misma; someter la lechada resultante de cristales de glifosato en el licor madre a una separación de sólido/líquido; y

poner el licor madre separado, o una fracción del mismo, en contacto con oxígeno molecular en una zona de reacción de acabado del licor madre en presencia de un catalizador para oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético contenido en el licor madre.

279. El proceso de la cláusula 278, CARACTERIZADO PORQUE dicha zona de reacción de acabado del licor madre comprende un lecho fijo que comprende dicho catalizador en el cual se introduce un gas que comprende oxígeno molecular, y a través del cual se hace pasar dicho licor madre o fracción de licor madre.

280. El proceso de cualquiera de las cláusulas 277 a 279, CARACTERIZADO PORQUE una solución de reacción de acabado que comprende dicha solución de reacción de producto filtrada, o una porción de la misma, se pone en contacto con oxígeno molecular en una zona de reacción de acabado de pre-recuperación en presencia de un catalizador para oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético contenido en dicha solución de reacción filtrada.

281. El proceso de cualquiera de las cláusulas 276 a 280, CARACTERIZADO PORQUE dicha zona de reacción de acabado de pre-recuperación comprende un lecho fijo que comprende dicho catalizador en el cual se introduce un gas que comprende oxígeno molecular y a través del cual se hace pasar dicha solución de reacción de acabado.

282. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

poner un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un gas que comprende oxígeno molecular en presencia de un catalizador de un metal noble sobre carbón y en ausencia de una concentración de un promotor que no es de un metal noble que sería eficaz para ya sea retardar la oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o causar un incremento material en la velocidad de consumo de oxígeno en la oxidación de formaldehído o ácido fórmico con relación a la velocidad de consumo de oxígeno en la oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético; y

mantener el contacto de dicho medio de reacción con el gas que comprende oxígeno molecular por un tiempo suficiente como para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de la solución de reacción de producto resultante a no más de 250 ppm.

283. Un proceso para la preparación de glifosato por oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético donde el producto de glifosato tiene un contenido bajo de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

oxidar ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio de reacción acuoso para producir una solución de reacción de producto que contiene glifosato y ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar;

transferir dicha solución de reacción de producto hacia un proceso de

recuperación de producto por el cual se produce una pluralidad de productos de glifosato; y

operar dicho proceso de recuperación de producto para producir al menos dos productos de sales de glifosato separados de diferente contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, donde el contenido en base glifosato de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de uno de dichos productos es menor que aproximadamente 1000 ppm y al menos un 25% menor que el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de otro de dicha pluralidad de productos de glifosato.

284. El proceso de la cláusula 283, CARACTERIZADO PORQUE el contenido en base a glifosato de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de dicho un producto de glifosato es menor que 600 ppm aproximadamente.

285. El proceso de la cláusula 283 ó 284, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso de recuperación de producto comprende:

en un primer cristalizador, cristalizar un primer producto de glifosato o una fuente del mismo a partir de una primera solución de carga del cristalizador que comprende o que deriva de dicha solución de reacción de producto, produciendo así una primera lechada de cristales de glifosato en un primer licor madre;

en un segundo cristalizador, cristalizar un segundo producto de glifosato o una fuente del mismo a partir de una segunda solución de carga del cristalizador que comprende o que deriva de dicha solución de reacción de producto, produciendo así una segundo lechada de cristales de glifosato en un segundo licor madre;

someter dicha primera lechada a separación de sólido/líquido con el fin de

separar una primera fracción de glifosato sólido;

someter dicha segunda lechada a separación de sólido/líquido con el fin de separar una segunda fracción de glifosato sólido; y

recuperar valores de glifosato a partir de una fracción de licor madre de cristalización que también contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar, donde la recuperación de dichos valores comprende asignar selectivamente el ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar contenido en dicho licor madre a un producto de glifosato que comprende o que deriva de una de dichas fracciones sólidas, preferencialmente a un producto que comprende o que deriva de la otra de dichas fracciones sólidas.

286. El proceso de la cláusula 285, CARACTERIZADO PORQUE comprende reciclar una fracción de licor madre que contiene ácido N-fosfonometil-imindiacético hacia dicho segundo cristalizador en una proporción tal que la relación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético a glifosato en la solución de carga a dicho segundo cristalizador es mayor que la relación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético a glifosato en la solución de carga a dicho primer cristalizador.

287. El proceso de la cláusula 285, CARACTERIZADO PORQUE dicha fracción de licor madre reciclado comprende el licor madre de dicho segundo cristalizador.

288. El proceso de la cláusula 287, CARACTERIZADO PORQUE dicho licor madre reciclado comprende además el licor madre de dicho primer cristalizador.

289. El proceso de cualquiera de las cláusulas 285 a 288, CARACTERIZADO PORQUE se retira una fracción de purga que contiene ácido N-

(fosfonometil)imindiacético del proceso, donde dicha fracción de purga se selecciona del grupo formado por el licor madre de dicho primer cristalizador, o una fracción del mismo, el licor madre del segundo cristalizador, o una fracción del mismo, o mezclas del licor madre de dicho primer y segundo cristalizador o fracciones de los mismos.

290. El proceso de cualquiera de las cláusulas 285 a 289, CARACTERIZADO PORQUE el licor madre de dicho primer cristalizador, o una fracción del mismo se hace reciclar hacia dicho reactor de oxidación.

291. El proceso de cualquiera de las cláusulas 285 a 290, CARACTERIZADO PORQUE al menos dos tercios del licor madre reciclado a dicho segundo cristalizador deriva del licor madre de dicho segundo cristalizador y no más que un tercio de dicho licor madre reciclado deriva del licor madre de dicho primer cristalizador.

292. El proceso de la cláusula 285, CARACTERIZADO PORQUE comprende combinar dicha fracción de licor madre o una porción de la misma con uno de dichos productos sólidos y una base en un medio acuoso para producir una sal de glifosato concentrado.

293. El proceso de cualquiera de las cláusulas 283 a 291, CARACTERIZADO PORQUE el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de dicho un producto es al menos un 50%, o al menos un 75%, menor que el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en dicho otro producto.

294. El proceso para la preparación de glifosato de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 241 a 293, o cualquier combinación de las mismas, CARACTERIZADO PORQUE además comprende:

medir determinadas variables de proceso que afectan al contenido de ácido N-

(metilfosfónico)imindiacético de uno o más productos de glifosato producidos por el proceso;

controlar dichas variables de proceso seleccionadas a través de bucles de control automáticos para ajustarlas a puntos de referencia establecidos respectivamente en dichos bucles de control;

transmitir señales a dicho controlador programado transfiriendo los valores de dichas mediciones y dichos puntos de referencia;

calcular ajustes para dichos puntos de referencia como respuesta a dichas señales de acuerdo con un algoritmo grabado en el software con el cual se programa dicho controlador; y

transmitir señales de dicho controlador programado a dichos bucles de control para ajustar dicho punto de referencia a fin de adaptarlo a la operación de dicho proceso a dicho algoritmo.

295. Un proceso para la preparación de una composición herbicida concentrada acuosa que comprende al menos 360 gramos por litro aproximadamente (sobre una base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente en la forma de una sal del mismo, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

hidrolizar un intermediario de dialquilo que comprende dialquil-N-(fosfonometil)glicina, una sal carboxilato de dialquil-N-(fosfonometil)glicina u otro intermediario éster producido por reacción de un fosfito de dialquilo con N-metilolglicina, para obtener una solución que comprende glifosato o una sal de glifosato aceptable para uso agronómico; y

recuperar glifosato ácido sólido o un concentrado acuoso que comprende una sal de glifosato aceptable para uso agronómico a una concentración de al

menos 360 gramos por litro de e.a. aproximadamente.

296. El proceso de la cláusula 295, CARACTERIZADO PORQUE la preparación de dicho intermediario de dialquilo comprende hacer reaccionar glicina, o una sal glicinato, con una fuente de formaldehído para obtener N-metilolglicina y hacer reaccionar N-metilolglicina con dicho dialquilfosfito.

297. El proceso de la cláusula 296, CARACTERIZADO PORQUE la reacción de dicha fuente de formaldehído y glicina o sal glicinato tiene lugar en presencia de una alquilamina.

298. El proceso de la cláusula 297, CARACTERIZADO PORQUE dicha alquilamina se selecciona del grupo formado por trietilamina y tributilamina.

299. El proceso de la cláusula 298, CARACTERIZADO PORQUE dicho intermediario de dialquilo se hidroliza en presencia de una base.

300. El proceso de la cláusula 299, CARACTERIZADO PORQUE dicha base comprende KOH.

301. El proceso de cualquiera de las cláusulas 295 a 300, CARACTERIZADO PORQUE el glifosato contenido en dicho concentrado se encuentra predominantemente en la forma de una sal de monoamonio, diamonio, isopropilamina, potasio, dipotasio, sodio, monoetanolamina, etilamina, etilendiamina, n-propilamina, hexametilendiamina, o trimetilsulfonio de glifosato o una combinación de las mismas.

302. El proceso de cualquiera de las cláusulas 295 a 301, CARACTERIZADO PORQUE dicha alquilamina comprende tributilamina.

303. Un proceso para la preparación de glifosato que comprende oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, CARACTERIZADO PORQUE dicho proceso comprende:

poner ácido N-(fosfonometil)imindiacético en contacto con un agente oxidante en un medio de reacción acuoso dentro de una zona de reacción de oxidación en presencia de un catalizador para oxidación, oxidando así el ácido N-(fosfonometil)imindiacético y produciendo una solución de reacción que comprende glifosato u otro intermediario que puede ser convertido en glifosato; y

procesar aún más dicha solución de reacción para producir un producto de glifosato que contiene no más que 600 ppm aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético o una sal del mismo;

donde la oxidación de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en dicho medio de reacción acuoso continúa hasta que se ha reducido la concentración de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en dicho medio de reacción hasta una concentración terminal tal que el procesamiento adicional no permite obtener más que 600 ppm aproximadamente, en base glifosato.

304. El proceso de la cláusula 303, CARACTERIZADO PORQUE la reacción continúa hasta que el contenido terminal de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de dicha reacción no es mayor que la suma de: (i) 60 ppm aproximadamente, en base glifosato o dicho otro intermediario; y (ii) un incremento, si alguno, correspondiente al reciclaje de ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar de dicho procesamiento adicional hacia dicha zona de reacción de oxidación.

305. El proceso de la cláusula 303 ó 304, CARACTERIZADO PORQUE comprende:

introducir un agente oxidante en un medio de reacción acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)imindiacético en presencia de un catalizador para

oxidación; y

continuar introduciendo dicho agente oxidante en dicho medio hasta que el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético del medio de reacción se ha reducido hasta dicha concentración terminal.

306. El proceso de la cláusula 303 ó 305, CARACTERIZADO PORQUE además comprende monitorear la conversión de N-(fosfonometil)imindiacético.

307. Una campaña para elaborar glifosato, CARACTERIZADA PORQUE comprende la operación del proceso de cualquiera de las cláusulas 303 a 306 sobre el período de tiempo necesario para producir al menos 1500 toneladas métricas de glifosato.

308. Un método para suministrar un producto de glifosato para aplicaciones en las cuales resulta deseable mantener el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético del producto a un valor consistentemente menor que aproximadamente 0,06% en peso sobre una base de glifosato, CARACTERIZADO PORQUE dicho método comprende:

producir glifosato en una planta de elaboración, donde la producción de glifosato en dicha instalación comprende una oxidación catalítica de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en un medio acuoso en presencia de un catalizador para oxidación;

durante las operaciones designadas dentro de dicha instalación, conducir el proceso bajo condiciones eficaces para producir consistentemente produce un producto de glifosato con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que aproximadamente 0,06% en peso, en base glifosato; y

segregar el glifosato producido durante dichas operaciones designadas de otro producto de glifosato producido durante otras operaciones, donde dicho otro

producto de glifosato tiene un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético mayor que aproximadamente 0,06% en peso, en base glifosato.

309. El proceso de la cláusula 308, CARACTERIZADO PORQUE comprende:

oxidar catalíticamente ácido N-(fosfonometil)imindiacético para producir una solución de reacción que comprende glifosato u otro intermediario que pueda ser convertido en glifosato;

conducir la oxidación catalítica en dichas operaciones designadas bajo condiciones eficaces para reducir el contenido residual de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en el medio de reacción acuoso hasta un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de interés en dicha solución de reacción de producto; y

procesar aún más la solución de reacción de producto para obtener un producto de glifosato con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético no mayor que aproximadamente 0,06% en peso, en base glifosato;

donde dicho contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético de interés de dicha solución de reacción de producto no es mayor que la suma de: (i) aproximadamente 60 ppm, en base glifosato o dicho otro intermediario; y (ii) un incremento, si alguno, correspondiente a todo reciclaje de ácido N-(fosfonometil)imindiacético sin reaccionar a dicho procesamiento adicional de dicha solución de reacción de producto.

310. El método de la cláusula 308 ó 309, CARACTERIZADO PORQUE dichas operaciones designadas comprenden una campaña durante el cual todo el glifosato producido se obtiene bajo condiciones eficaces para reducir el contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en dicho producto de glifosato a menos que aproximadamente 0,06% en peso, en base a glifosato.

307

311. El método de cualquiera de las cláusulas 308 a 310, CARACTERIZADO PORQUE se produce una cantidad de al menos 1500 toneladas métricas de glifosato con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que aproximadamente 0,06% en peso y que es segregado durante dichas operaciones designadas.

312. El método de cualquiera de las cláusulas 310 ó 311, CARACTERIZADO PORQUE dicha planta de elaboración comprende una pluralidad de reactores para la conversión de N-(fosfonometil)imindiacético en glifosato, donde dicho método comprende dedicar uno o más de dicha pluralidad de reactores por un determinado período de tiempo a una operación bajo condiciones eficaces para producir una solución de reacción de producto con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético no mayor que aproximadamente 250 ppm en peso, en base glifosato o dicho otro intermediario para glifosato.

313. El método de la cláusula 312, CARACTERIZADO PORQUE dicha instalación comprende una pluralidad de reactores por lotes, al menos uno de los cuales está dedicado a producir una solución de reacción de producto que contiene no más que aproximadamente 60 ppm en peso de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, en base a glifosato o dicho otro intermediario.

314. El método de cualquiera de las cláusulas 308 a 313, CARACTERIZADO PORQUE dicha instalación comprende al menos un reactor de terminación continuo donde se produce una mezcla de reacción de producto con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 250 ppm en peso aproximadamente sobre una base de glifosato; donde el proceso además comprende operar al menos uno de dichos reactores de terminación bajo condiciones eficaces para producir una mezcla de reacción de producto que

contiene menos que 250 ppm en peso aproximadamente de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, en base a glifosato o dicho otro intermediario, sobre un período de tiempo determinado.

315. El método de la cláusula 314, CARACTERIZADO PORQUE dicho al menos un reactor de terminación está dedicado a operar bajo dichas condiciones durante una campaña que se conduce por el período de tiempo necesario para producir una cantidad determinada de producto de glifosato con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 0,06% en peso aproximadamente.

316. El método de la cláusula 315, CARACTERIZADO PORQUE dicha planta de elaboración comprende una pluralidad de trenes de reacción continuas, cada uno de los cuales comprende una pluralidad de tanques reactores continuos con agitación en serie, donde al menos uno de dicha pluralidad de trenes de reacción continua está dedicado durante dicha campaña a operar bajo las condiciones necesarias para producir una determinada cantidad de producto de glifosato recuperado con un contenido de ácido N-(fosfonometil)imindiacético menor que 0,06% en peso aproximadamente.

317. El método de cualquiera de las cláusulas 308 a 316, CARACTERIZADO PORQUE comprende una oxidación catalítica de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en glifosato.

318. El método de cualquiera de las cláusulas 308 a 316, CARACTERIZADO PORQUE comprende la conversión de ácido N-(fosfonometil)imindiacético en N-(fosfonometil)imindiacético N-óxido por reacción con un compuesto peróxido en presencia de un catalizador metálico.

319. El método de la cláusula 318, CARACTERIZADO PORQUE comprende

la conversión de ácido N-(fosfonometil)imindiacético N-óxido en glifosato en presencia de un catalizador de ion metálico.

320. Un método para examinar una formulación herbicida de glifosato para su uso en la aplicación foliar a un cultivo de plantas transgénicas tolerantes a glifosato sujetas a una necrosis foliar causada por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en las formulaciones herbicidas de glifosato, CARACTERIZADO PORQUE dicho método comprende:

(a) cultivar una planta de dicho cultivo hasta una edad predeterminada del desarrollo o por un intervalo de tiempo predeterminado;

(b) aplicar la formulación herbicida de glifosato que comprende N-(fosfonometil)glicina o una sal del mismo a la planta;

(c) mantener la planta tratada por un intervalo de tiempo predeterminado bajo condiciones predeterminadas de temperatura y humedad seleccionadas para generar una respuesta de lesión foliar por necrosis en la planta causada por el ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, presente en la formulación herbicida de glifosato; y

(d) determinar el grado de lesión foliar por necrosis en la planta.

321. El método de la cláusula 320, CARACTERIZADO PORQUE además comprende correlacionar el grado de dicha lesión foliar por necrosis con la cantidad de ácido N-(fosfonometil)imindiacético, o una sal del mismo, en la formulación herbicida de glifosato evaluada.

322. El método de la cláusula 320 ó 321, CARACTERIZADO PORQUE en el paso (c) la planta tratada se mantiene en una cámara de crecimiento durante al menos dos días aproximadamente a una temperatura máxima no mayor que

27°C aproximadamente, durante aproximadamente 14 horas continuas por día y a una temperatura menor por el resto del día.

323. El método de cualquiera de las cláusulas 320 a 322, CARACTERIZADO PORQUE después del paso (a) y antes del paso (b) la planta se mantiene en una cámara de crecimiento durante al menos dos días aproximadamente a una temperatura máxima de no más que 27°C aproximadamente durante aproximadamente 14 horas continuas por día y a una menor temperatura por el resto del día.

324. El método de las cláusulas 322 ó 323, CARACTERIZADO PORQUE la menor temperatura es de aproximadamente 15°C.

325. El método de cualquiera de las cláusulas 322 a 324, CARACTERIZADO PORQUE la planta se mantiene a una humedad relativa de 60% aproximadamente durante dicho período de 14 horas aproximadamente y a una humedad relativa de 80% aproximadamente durante dicho resto del día.

326. El método de cualquiera de las cláusulas 320 a 325, CARACTERIZADO PORQUE la planta es una planta de algodón transgénico tolerante a glifosato.

327. El método de la cláusula 326, CARACTERIZADO PORQUE el genoma de la planta de algodón transgénica tolerante a glifosato comprende una o más moléculas de ADN seleccionada del grupo formado por las SEQ ID Nº: 1, SEQ ID Nº: 2, SEQ ID Nº: 3 y SEQ ID Nº: 4; o

el genoma de las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato en produce en un método de amplificación de ADN un amplicón que comprende la SEQ ID Nº: 1 o SEQ ID Nº: 2; o

las plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato comprenden una característica de tolerancia a glifosato que está ligada genéticamente al

complemento de un ácido polinucleico marcador y la molécula de ácido polinucleico marcador es homóloga o complementaria de una molécula de ADN seleccionada del grupo formado por la SEQ ID Nº: 1 y SEQ ID Nº: 2.

328. El método de la cláusula 327, CARACTERIZADO PORQUE la planta de algodón transgénica tolerante a glifosato se cultiva a partir de semillas del evento de algodón denominado MON 88913 y cuyas semillas representativas están depositadas con *American Type Culture Collection* (ATCC) con el Nº Acceso PTA-4854 o la progenie tolerante a glifosato de las mismas.

329. El método de la cláusula 326, CARACTERIZADO PORQUE la planta de algodón transgénico tolerante a glifosato se cultiva a partir de semillas del evento de algodón denominado 1445 o la progenie tolerante a glifosato de las mismas.

p.p. Monsanto Technology LLC

Fernando Noetinger (465)

MITIGACIÓN DE LA NECROSIS EN PLANTAS DE ALGODÓN TRANSGÉNICAS TOLERANTES AL GLIFOSATO TRATADAS CON FORMULACIONES HERBICIDAS DE GLIFOSATO

RESUMEN

Métodos mejorados y composiciones herbicidas de glifosato para su uso en el control del crecimiento de malezas y de vegetación no deseada y, en particular, para su uso en el control de malezas en un cultivo de plantas de algodón transgénicas tolerantes al glifosato por aplicación foliar, superficial, de una formulación herbicida de glifosato.

FIG. 1

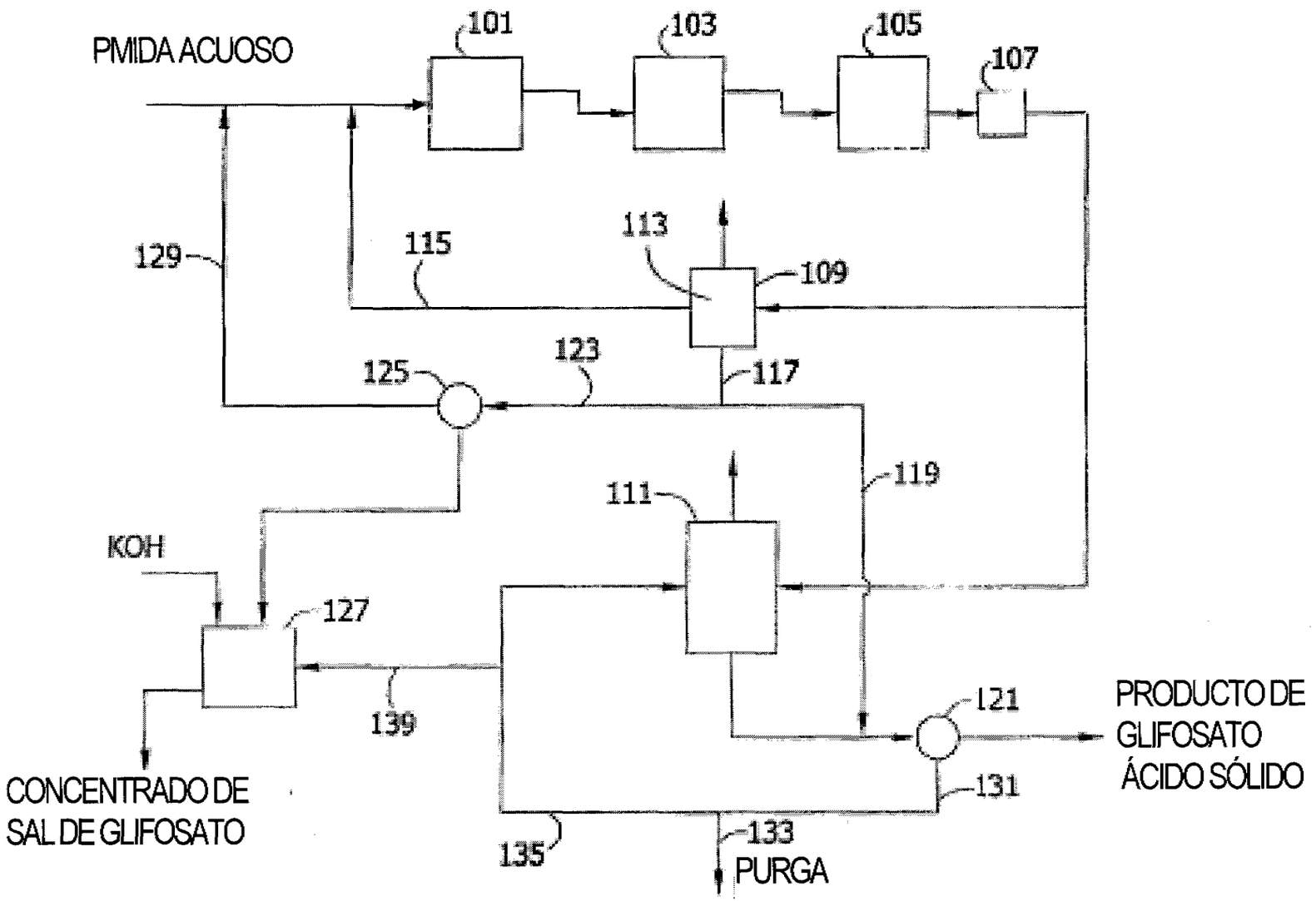

PMIDA ACUOSO
101
103
105
107
113
115
129
109
123
125
117
119
111
KOH
127
139
121
PRODUCTO DE GLIFOSATO ÁCIDO SÓLIDO
131
CONCENTRADO DE SAL DE GLIFOSATO
135
133
PURGA

FIG. 2

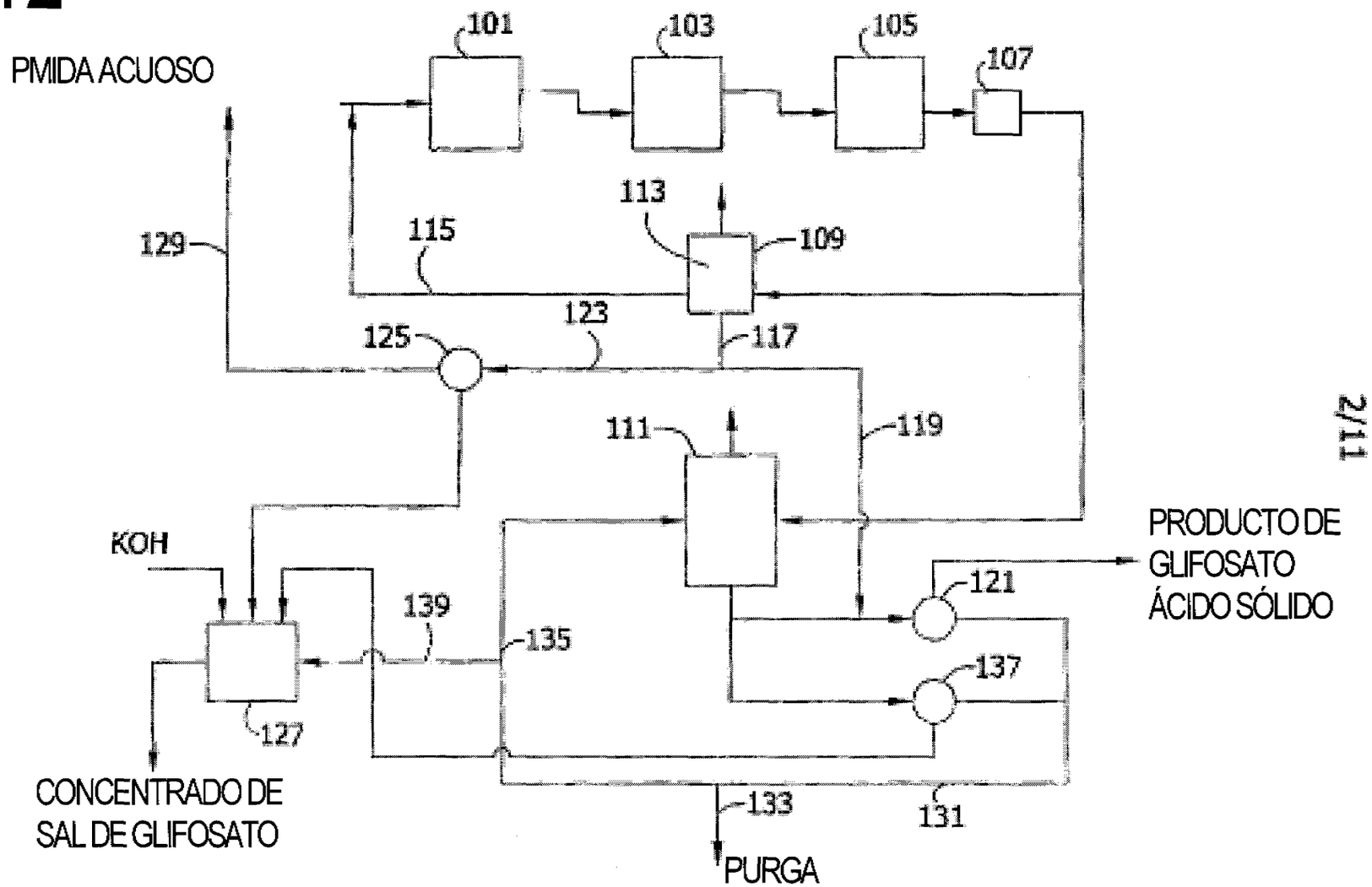

PMIDA ACUOSO
101
103
105
107
113
109
115
129
123
125
117
111
119
KOH
139
135
121
PRODUCTO DE GLIFOSATO ÁCIDO SÓLIDO
137
127
CONCENTRADO DE SAL DE GLIFOSATO
133
131
PURGA

FIG. 3

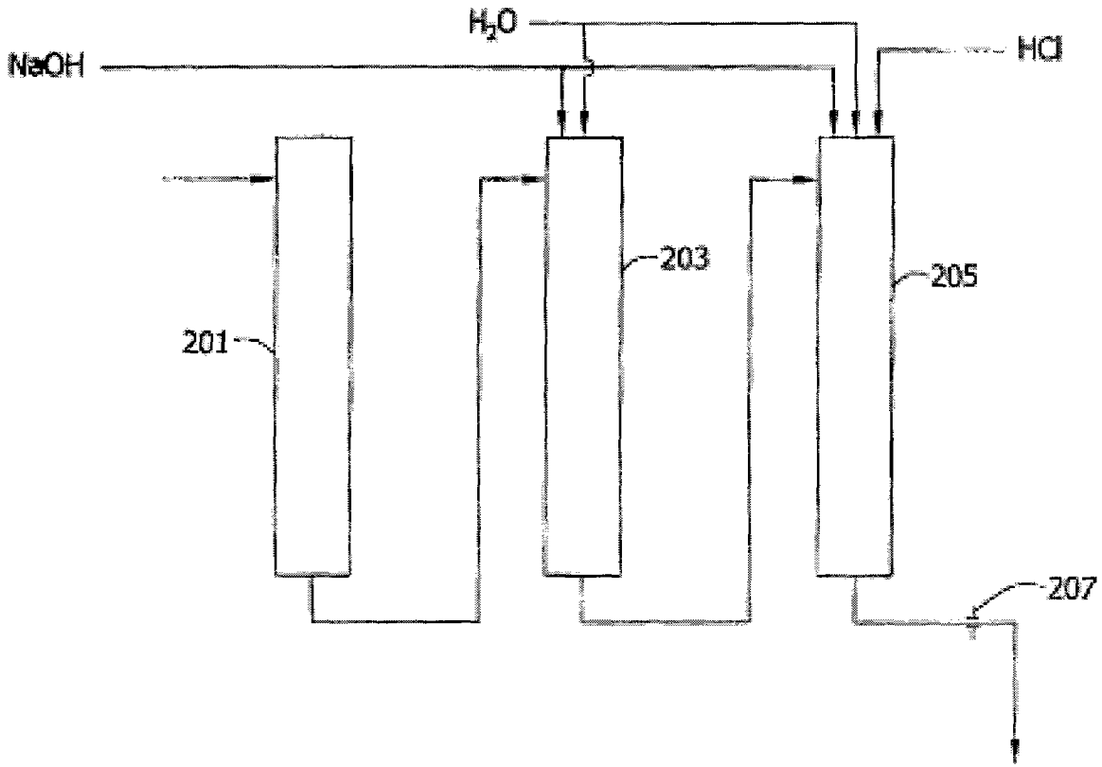


FIG. 4

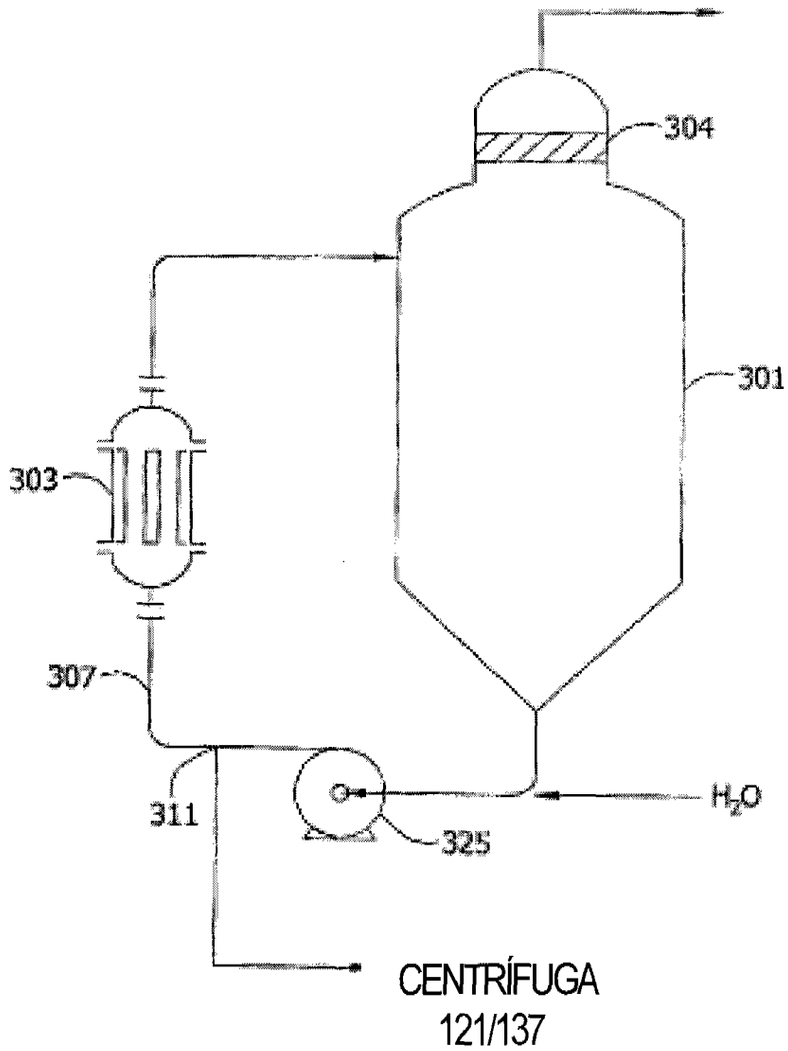


FIG. 5

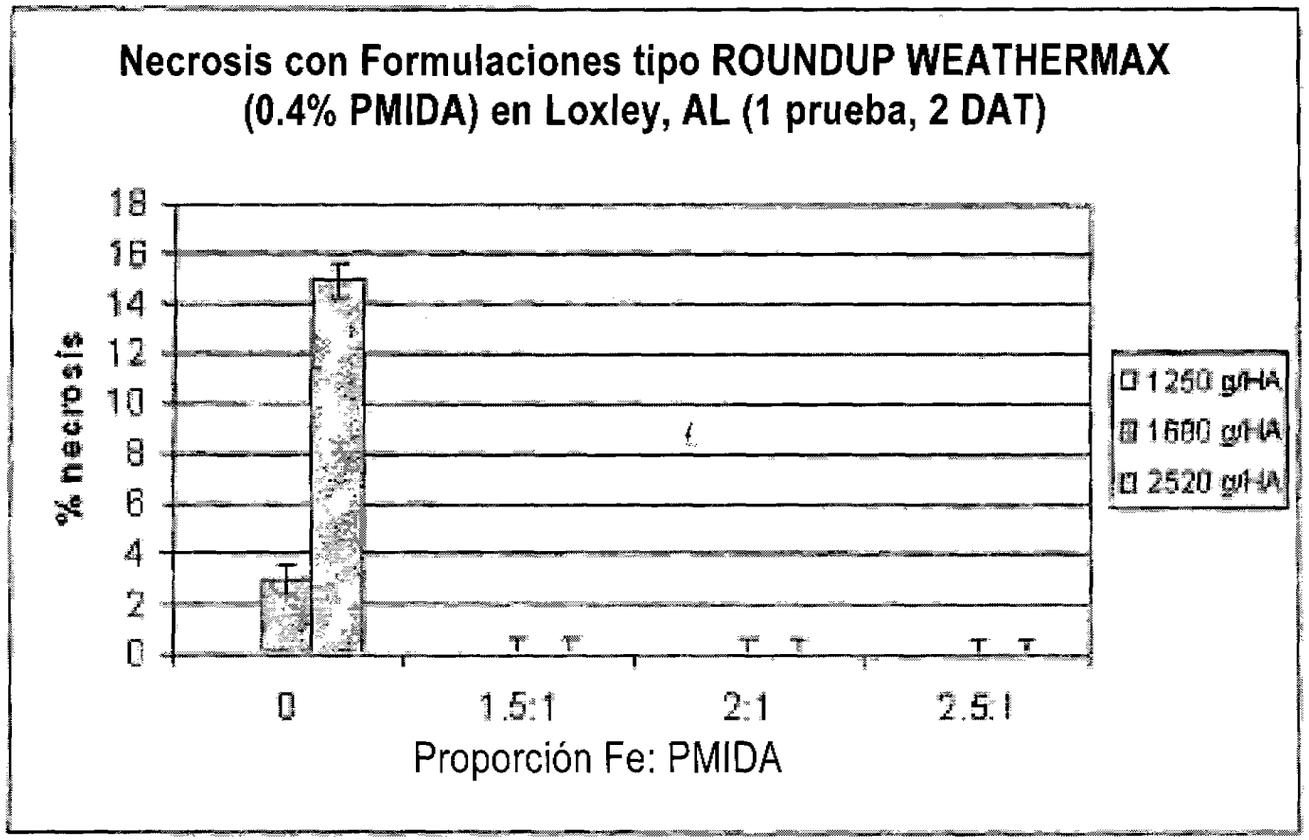

Necrosis con Formulaciones tipo ROUNDUP WEATHERMAX
(0.4% PMIDA) en Loxley, AL (1 prueba, 2 DAT)
% necrosis
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
1.5:1
2:1
2.5:1
Proporción Fe: PMIDA
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 6

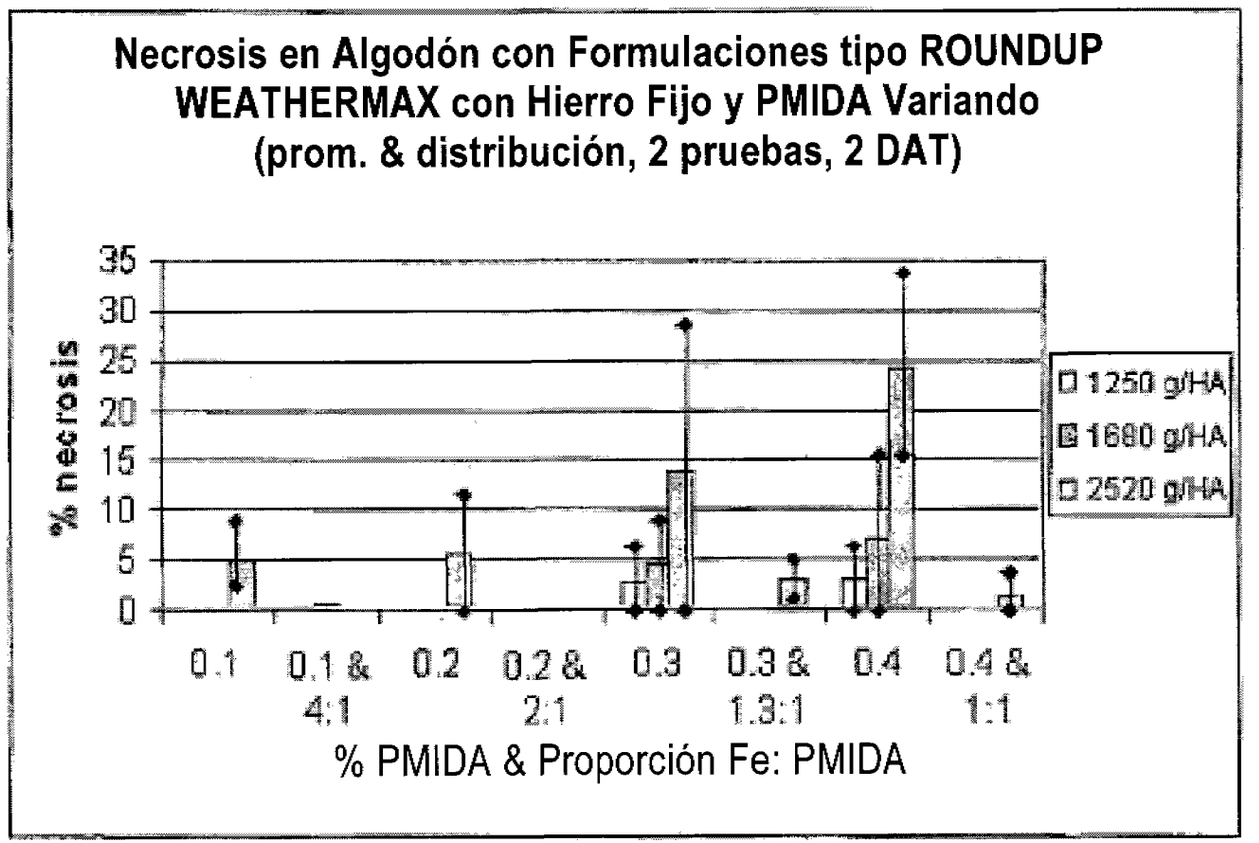

Necrosis en Algodón con Formulaciones tipo ROUNDUP WEATHERMAX con Hierro Fijo y PMIDA Variando (prom. & distribución, 2 pruebas, 2 DAT)
% necrosis
35
30
25
20
15
10
5
0
0.1
0.1 & 4:1
0.2
0.2 & 2:1
0.3
0.3 & 1.3:1
0.4
0.4 & 1:1
% PMIDA & Proporción Fe: PMIDA
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 7

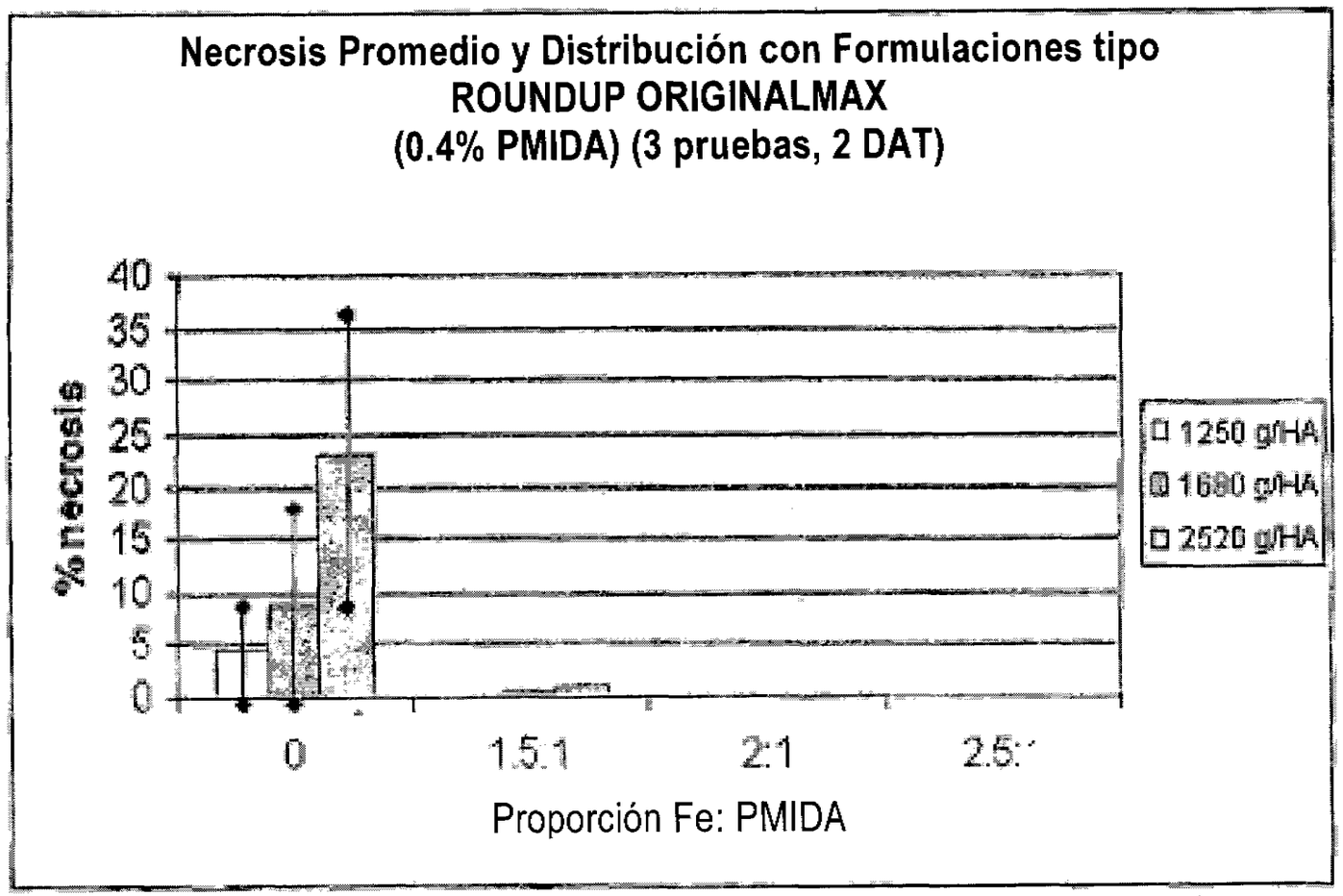

Necrosis Promedio y Distribución con Formulaciones tipo
ROUNDUP ORIGINALMAX
(0.4% PMIDA) (3 pruebas, 2 DAT)
% necrosis
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
1.5:1
2:1
2.5:1
Proporción Fe: PMIDA
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 8

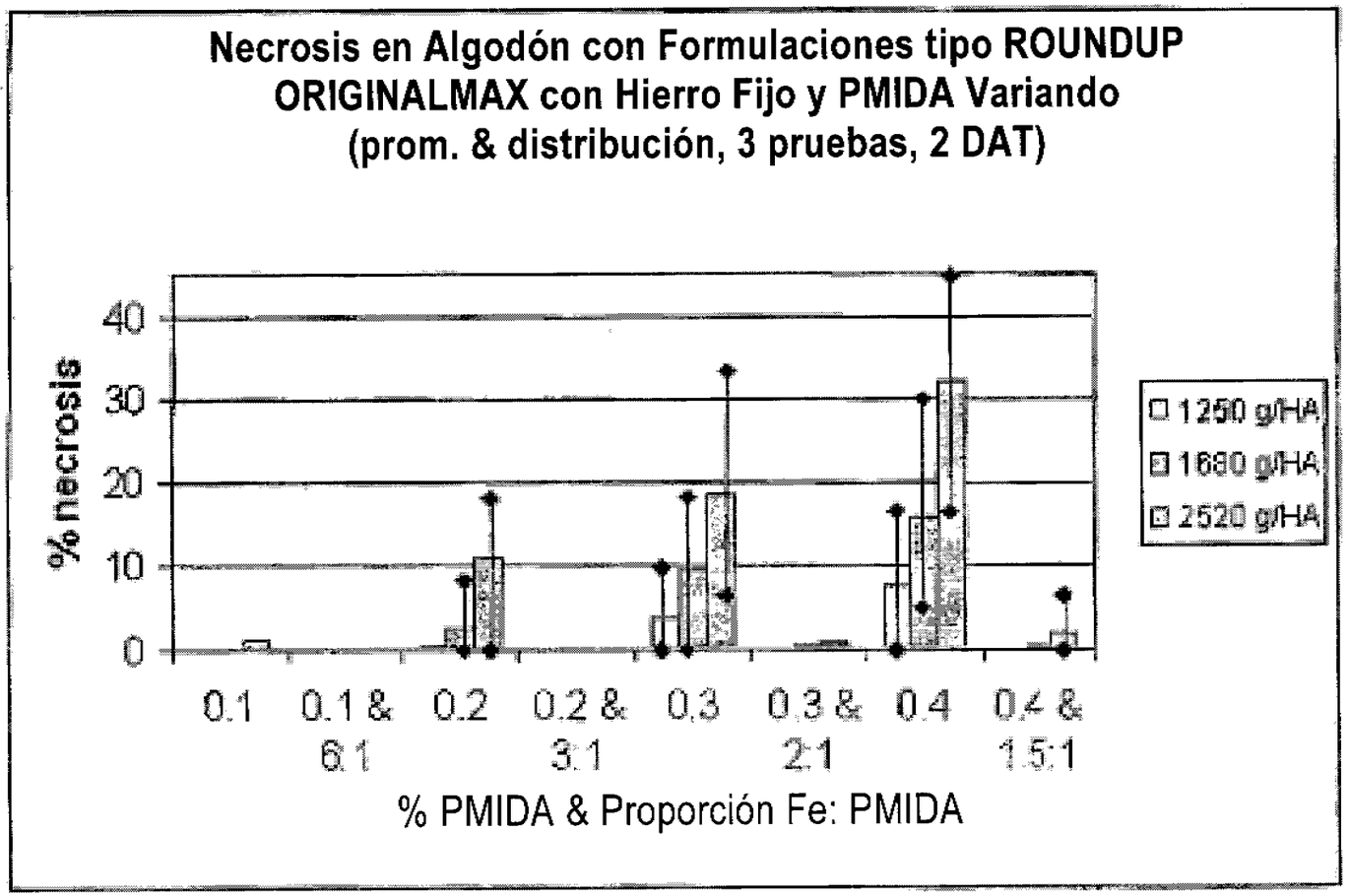

Necrosis en Algodón con Formulaciones tipo ROUNDUP ORIGINALMAX con Hierro Fijo y PMIDA Variando (prom. & distribución, 3 pruebas, 2 DAT)
% necrosis
40
30
20
10
0
0.1
0.1 & 6:1
0.2
0.2 & 3:1
0.3
0.3 & 2:1
0.4
0.4 & 1.5:1
% PMIDA & Proporción Fe: PMIDA
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 9

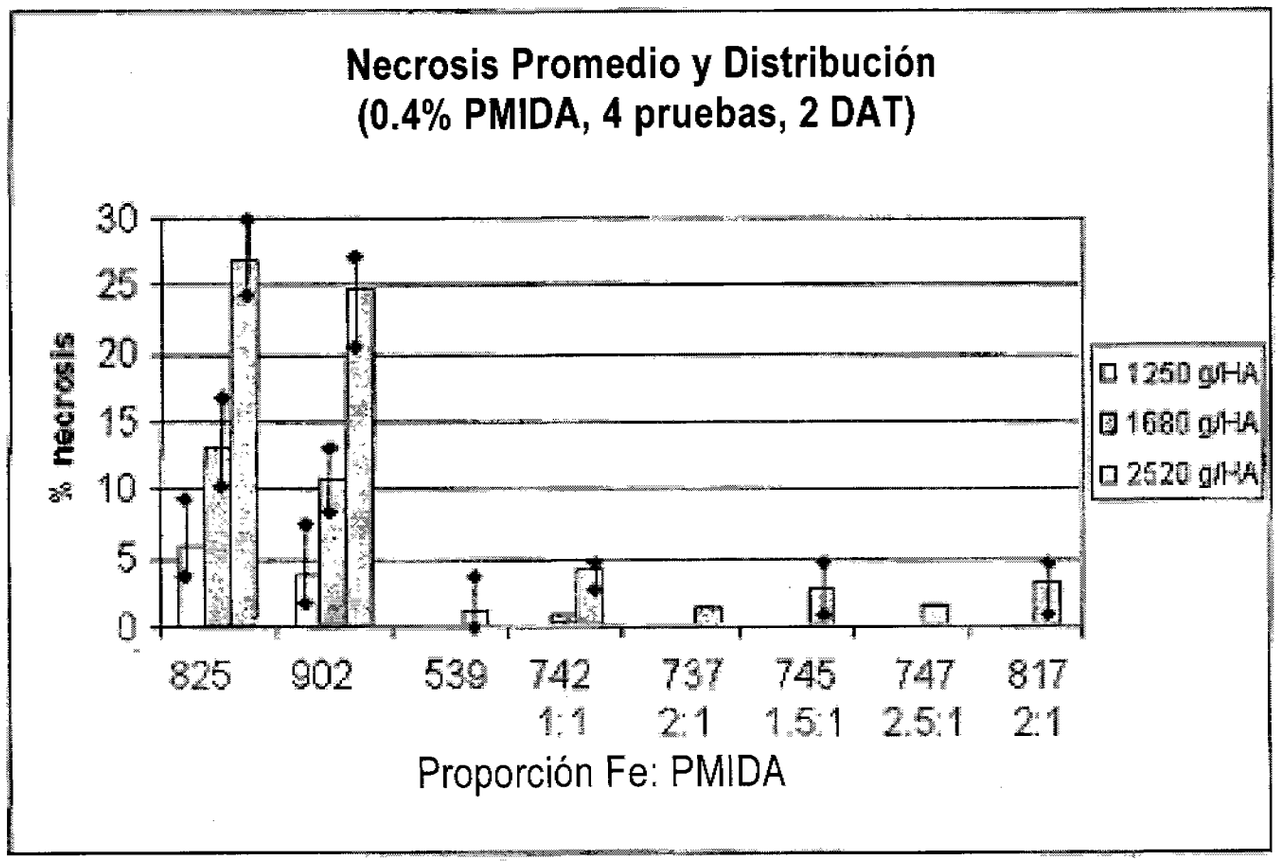

Necrosis Promedio y Distribución
(0.4% PMIDA, 4 pruebas, 2 DAT)
% necrosis
30
25
20
15
10
5
0
825
902
539
742
1:1
737
2:1
745
1.5:1
747
2.5:1
817
2:1
Proporción Fe: PMIDA
1250 g/HA
1680 g/HA
2520 g/HA

FIG. 10

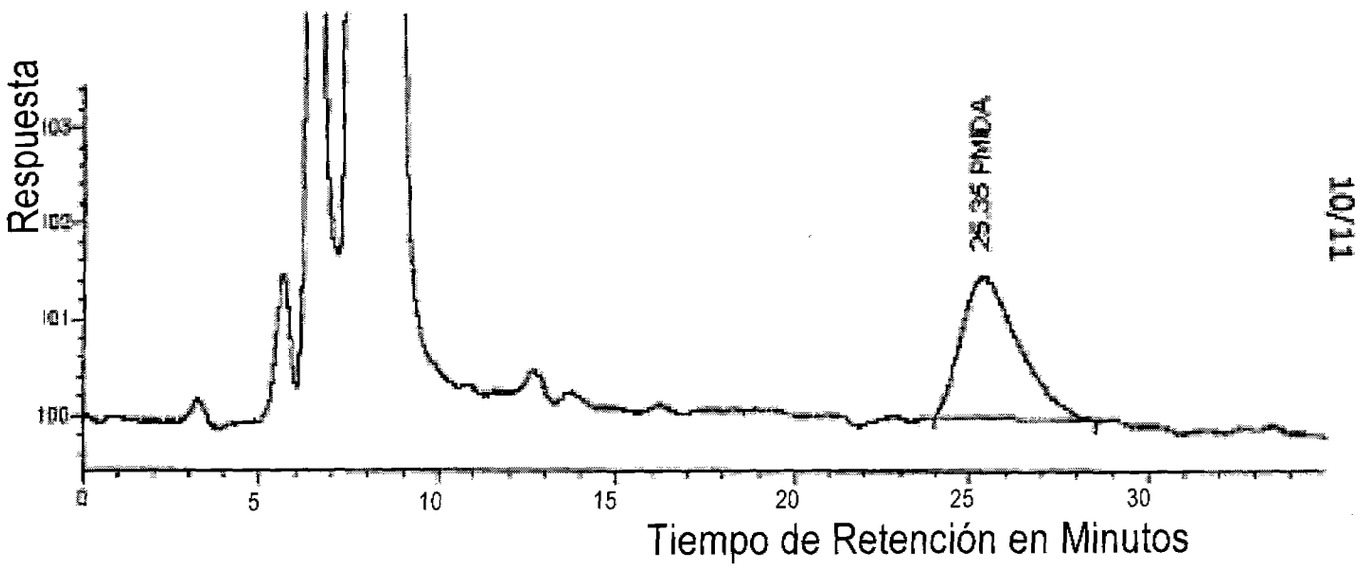
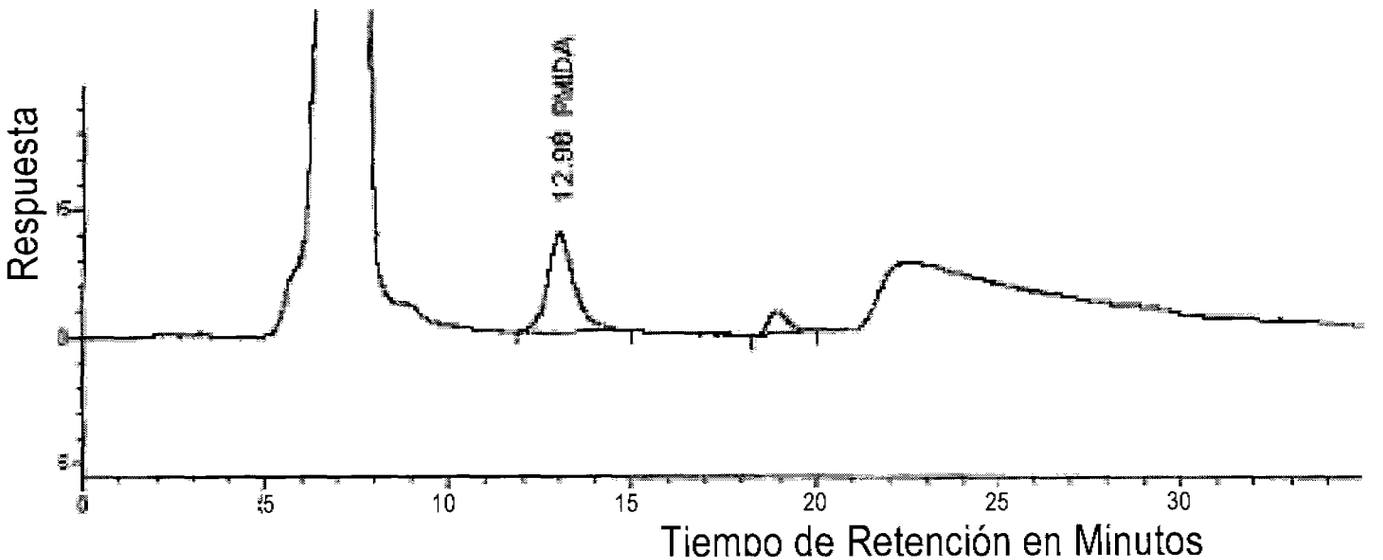

Respuesta
103
102
101
100
0
5
10
15
20
25
30
Tiempo de Retención en Minutos
25.35 PMDA

FIG. 11


Respuesta
12.90 PMIDA
0
5
10
15
20
25
30
Tiempo de Retención en Minutos

SCANNED / DOWNLOADED
RFS
6.20.07

521

PATENT COOPERATION TREATY

RECEIVED JUN 18 2007

JDH → JDH 6.18.07

CC: CLIENT
H. Wuellner
H. Bosch

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

SENNINGER POWERS
Attn. Keil, Vincent M.
1 Metropolitan Square
16th Floor
St. Louis, MO 63102
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Mon Ref 39.21(53864)C

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing *(day/month/year)* 12/06/2007	
Applicant's or agent's file reference MTC 6923.7	**FOR FURTHER ACTION** See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2006/007871	International filing date *(day/month/year)* 03/03/2006
Applicant MONSANTO TECHNOLOGY LLC	

1. ☐ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

   Filing of amendments and statement under Article 19:
   The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

   When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.

   Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland, Fascimile No.: (41-22) 338.82.70

   For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☒ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

   ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

   ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. **Reminders**

   Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90*bis*.1 and 90*bis*.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

   The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

   Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

   In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

   See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	John De Bruijn

RFS

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the *PCT Applicant's Guide*, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report and the written opinion of the International Searching Authority, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims,description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Annexes B1 and B2).

The attention of the applicant is drawn to the fact that amendments to the claims under Article 19 are not allowed where the International Searching Authority has declared, under Article 17(2), that no international search report would be established (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, paragraph 296).

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When? Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How? Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped),whether

(i) the claim is unchanged;

(ii) the claim is cancelled;

(iii) the claim is new;

(iv) the claim replaces one or more claims as filed;

(v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."

2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."

3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."

4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments and any accompanying statement, under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the time of filing the amendments (and any statement) with the International Bureau, also file with the International Preliminary Examining Authority a copy of such amendments (and of any statement) and, where required, a translation of such amendments for the procedure before that Authority (see Rules 55.3(a) and 62.2, first sentence). For further information, see the Notes to the demand form (PCT/IPEA/401).

If a demand for international preliminary examination is made, the written opinion of the International Searching Authority will, except in certain cases where the International Preliminary Examining Authority did not act as International Searching Authority and where it has notified the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b), be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority. If a demand is made, the applicant may submit to the International Preliminary Examining Authority a reply to the written opinion together, where appropriate, with amendments before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later (Rule 43*bis*.1(c)).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 203

The present application contains 329 claims of which 42 are independent. There is no clear distinction between the independent claims because of overlapping scope, see for example the multiple claims relating to the method for selectivelly controlling weeds, to the herbicidal glyphosate composition, to the aqueous herbicidal concentrate, to the technical grade glyphosate composition, to the lot, run, shipment, campaign, segregate or supply and to the process for the preparation of glyphosate. There are so many claims, and they are drafted in such a way that the claims as a whole are not in compliance with the provisions of clarity and conciseness (Article 6 PCT), as it is particularly burdensome for a skilled person to analyse the subject-matter for which protection is sought. Since there is no reasonable basis in the application that clearly indicates the subject-matter which might be expected to form the subject-matter of the claims later in the procedure because of the multiple likely fallback positions in the description, no search at all was deemed possible.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Applicant's or agent's file reference see form PCT/ISA/220	Date of mailing *(day/month/year)* see form PCT/ISA/203 **FOR FURTHER ACTION** See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/US2006/007871	03.03.2006	04.03.2005

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. A01N57/20 A01N25/32 A01P13/02

Applicant
MONSANTO TECHNOLOGY LLC

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

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☐ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:	Date of completion of this opinion	Authorized Officer
European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	see form PCT/ISA/203	Fort, Marianne Telephone No. +31 70 340-4123

Form (PCT/ISA/237) (Cover Sheet) (April 2005)

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing *(day/month/year)* see form PCT/ISA/203	
Applicant's or agent's file reference see form PCT/ISA/220	**FOR FURTHER ACTION** See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/US2006/007871	03.03.2006	04.03.2005

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. A01N57/20 A01N25/32 A01P13/02

Applicant
MONSANTO TECHNOLOGY LLC

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

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☐ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:	Date of completion of this opinion	Authorized Officer
European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	see form PCT/ISA/203	Fort, Marianne Telephone No. +31 70 340-4123

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2006/007871

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed

   ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

   a. type of material:

      ☐ a sequence listing

      ☐ table(s) related to the sequence listing

   b. format of material:

      ☐ on paper

      ☐ in electronic form

   c. time of filing/furnishing:

      ☐ contained in the international application as filed.

      ☐ filed together with the international application in electronic form.

      ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2006/007871

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

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.

because:

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

☒ no international search report has been established for the whole application or for said claims Nos. ___

☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:

  ☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

  ☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

  ☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rules 13*ter*.1(a) or (b).

☐ a meaningful opinion could not be formed without the tables related to the sequence listings; the applicant did not, within the prescribed time limit, furnish such tables in electronic form complying with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions, and such tables were not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in electronic form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions.

☒ See Supplemental Box for further details

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2006/007871

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed

   ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

   a. type of material:

      ☐ a sequence listing

      ☐ table(s) related to the sequence listing

   b. format of material:

      ☐ on paper

      ☐ in electronic form

   c. time of filing/furnishing:

      ☐ contained in the international application as filed.

      ☐ filed together with the international application in electronic form.

      ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2006/007871

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

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.

because:

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

☒ no international search report has been established for the whole application or for said claims Nos. ___

☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:

  ☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

  ☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

  ☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rules 13*ter*.1(a) or (b).

☐ a meaningful opinion could not be formed without the tables related to the sequence listings; the applicant did not, within the prescribed time limit, furnish such tables in electronic form complying with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions, and such tables were not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.

☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in electronic form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions.

☒ See Supplemental Box for further details

Re Item III.

The present application contains 329 claims of which 42 are independent. There is no clear distinction between the independent claims because of overlapping scope, see for example the multiple claims relating to the method for selectively controlling weeds, to the herbicidal glyphosate composition, to the aqueous herbicidal concentrate, to the technical grade glyphosate composition, to the lot, run, shipment, campaign, segregate or supply and to the process for the preparation of glyphosate. There are so many claims, and they are drafted in such a way that the claims as a whole are not in compliance with the provisions of clarity and conciseness (Article 6 PCT), as it is particularly burdensome for a skilled person to analyse the subject-matter for which protection is sought. Since there is no reasonable basis in the application that clearly indicates the subject-matter which might be expected to form the subject-matter of the claims later in the procedure because of the multiple likely fallback positions in the description, no search at all was deemed possible and consequently the questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step or to be industrially applicable have not been examined by the International Searching Authority (Rule 66.1 (e) PCT).

Re Item III.

The present application contains 329 claims of which 42 are independent. There is no clear distinction between the independent claims because of overlapping scope, see for example the multiple claims relating to the method for selectively controlling weeds, to the herbicidal glyphosate composition, to the aqueous herbicidal concentrate, to the technical grade glyphosate composition, to the lot, run, shipment, campaign, segregate or supply and to the process for the preparation of glyphosate. There are so many claims, and they are drafted in such a way that the claims as a whole are not in compliance with the provisions of clarity and conciseness (Article 6 PCT), as it is particularly burdensome for a skilled person to analyse the subject-matter for which protection is sought. Since there is no reasonable basis in the application that clearly indicates the subject-matter which might be expected to form the subject-matter of the claims later in the procedure because of the multiple likely fallback positions in the description, no search at all was deemed possible and consequently the questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step or to be industrially applicable have not been examined by the International Searching Authority (Rule 66.1 (e) PCT).

KEIL

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2006/007871

G. Wuellner
H. Bosch

RECEIVED JUN 2 , 2006

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

DLG → JDH/VMK
6.26.06

KEIL, Vincent, M.
SENNIGER POWERS
1 Metropolitan Square
16th Floor
St. Louis, MO 63102
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

14
6.28.06

Date of mailing *(day month year)* 07 June 2006 (07.06.2006)	
Applicant's or agent's file reference MTC 6923.7 Mon Ref. 39-21(53864)C/WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2006/007871 ✓	International filing date *(day month year)* 03 March 2006 (03.03.2006) ✓
International publication date *(day month year)* **Not yet published**	Priority date *(day month year)* 04 March 2005 (04.03.2005) ✓
Applicant MONSANTO TECHNOLOGY LLC et al	

1 By means of this Form which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2 *(If applicable)* The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote **a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. *(If applicable)***An asterisk (*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes **a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
04 March 2005 (04.03.2005)	60/659,001 ✓	US	02 May 2006 (02.05.2006)
01 September 2005 (01.09.2005)	60/713,948 ✓	US	02 May 2006 (02.05.2006)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Ellen Moyse

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

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-SAFE [EASY mode] Version 3.51.001.176 MT/FOP 20060101/0.20.4rc.2.7
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 6923.7
I	**Title of Invention**	MITIGATING NECROSIS IN TRANSGENIC GLYPHOSATE-TOLERANT COTTON PLANTS TREATED WITH HERBICIDAL GLYPHOSATE FORMULATIONS
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.	314-694-9058

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)	PROSCH, Stephen, D.
III-1-5	Address	1717 Carman Valley Drive Ballwin, MO 63021 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US
III-2	**Applicant and/or inventor**	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	SEITZ, Michael, E.
III-2-5	Address	3275 Dublin Boulevard Dublin, CA 94555 United States of America
III-2-6	State of nationality	US
III-2-7	State of residence	US
III-3	**Applicant and/or inventor**	
III-3-1	This person is	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	HAUPFEAR, Eric, A.
III-3-5	Address	5452 Legend Court St. Charles, MO 63304 United States of America
III-3-6	State of nationality	US
III-3-7	State of residence	US
III-4	**Applicant and/or inventor**	
III-4-1	This person is	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	CASANOVA, Eduardo
III-4-5	Address	15680 Coventry Farm Drive Chesterfield, MO 63016 United States of America
III-4-6	State of nationality	US
III-4-7	State of residence	US

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

III-5	**Applicant and/or inventor**	
III-5-1	This person is	applicant and inventor
III-5-2	Applicant for	US only
III-5-4	Name (LAST, First)	ROGERS, Peter, E.
III-5-5	Address	2027 Firethorn Drive St. Louis, MO 63131 United States of America
III-5-6	State of nationality	US
III-5-7	State of residence	US
III-6	**Applicant and/or inventor**	
III-6-1	This person is	applicant and inventor
III-6-2	Applicant for	US only
III-6-4	Name (LAST, First)	EATON, David, R.
III-6-5	Address	421 Central Place St. Louis, MO 63122 United States of America
III-6-6	State of nationality	US
III-6-7	State of residence	US
III-7	**Applicant and/or inventor**	
III-7-1	This person is	applicant and inventor
III-7-2	Applicant for	US only
III-7-4	Name (LAST, First)	BECHER, David, Z.
III-7-5	Address	12829 Mariners Point Court St. Louis, 63141 United States of America
III-7-6	State of nationality	US
III-7-7	State of residence	US
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)	KEIL, Vincent, M.
IV-1-2	Address	SENNIGER POWERS 1 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-1-6	Agent's registration No.	36,838

IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	MCBRIDE,Timothy, B.(47,781); ADZAMLI,Kofi(52,545); AGOVINO,Frank, R.(27,416); ALLEN,Derick, E.(43,468); BAIN,Robert, M.(36,736); BARTA,James, J. Jr.(47,409); BOETTLER,Jeannie, M.(55,822); BRENNAN,Patrick, E.(56,511); BRIDGE,Richard, L.(40,529); EVANS,Robert, M. Jr.(36,794); FLEISCHUT,Paul, I.J.(35,513); GODAR,Michael, E.(28,416); GOFF,Christopher, M.(41,785); HARPER,James, D.(51,781); HEJLEK,Edward, J.(31,525); HENDRICKSON,Janet, S.(55,258); HEYWOOD,Richard, G.(18,224); HILMERT,Laura, J.(55,871); HOEKEL,Jennifer, E.(48,330); JAMES,Kurt, F.(33,716); KINNEY,Anthony, R.(44,834); 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); ROEDEL,John, K. Jr.(25,914); SCHAMMEL,Bradley, S.(54,667); SCHUTH,Richard, A.(47,929); SURI,Aleksandra(55,958); WALTERS,N., Chris(52,338); WEGMAN,Andrew, C.(54,530); ENYARD,Robert, O. Jr.(57,780); GILLETTE,Sara, W.(55,892); VANDER MOLEN,Michael, J.(57,274)
IV-3	Additional agent(s)	agent
IV-3-1	Name (LAST, First)	SCHAPER, Joseph, A.
IV-3-2	Address	Monsanto Technology LLC 800 North Lindbergh Boulevard St. Louis, MO 63167 United States of America
IV-3-3	Telephone No.	314-694-7652
IV-3-4	Facsimile No.	314-694-9058
IV-3-5	e-mail	
IV-3-6	Agent's registration No.	30,493

IV-4	**Additional agent(s)**	agent
IV-4-1	Name (LAST, First)	HOERNER, Dennis, R. Jr.
IV-4-2	Address	Monsanto Technology LLC 800 North Lindbergh Boulevard St. Louis, MO 63167 United States of America
IV-4-3	Telephone No.	314-694-7652
IV-4-4	Facsimile No.	314-694-9058
IV-4-5	e-mail	
IV-4-6	Agent's registration No.	30,914
IV-5	**Additional agent(s)**	agent
IV-5-1	Name (LAST, First)	BONNER, Grace, L.
IV-5-2	Address	Monsanto Technology LLC 800 North Lindbergh Boulevard St. Louis, 63167 United States of America
IV-5-3	Telephone No.	314-694-7652
IV-5-4	Facsimile No.	314-694-9058
IV-5-5	e-mail	
IV-5-6	Agent's registration No.	32,963
IV-6	**Additional agent(s)**	agent
IV-6-1	Name (LAST, First)	BOSCH, Henry, A.
IV-6-2	Address	Monsanto Services International S.A./N.V. Avenue de Tervuren 270-272 Terurenlaan 270-272 B-1150 Brussels Belgium
IV-6-3	Telephone No.	011-32-2-776-4111
IV-6-4	Facsimile No.	011-32-2-776-4040
IV-6-5	e-mail	
IV-6-6	Agent's registration No.	

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

IV-7	**Additional agent(s)**	agent
IV-7-1	Name (LAST, First)	TRIEBE, Frederick, M.
IV-7-2	Address	Monsanto Technology LLC 800 North Lindbergh Boulevard St. Louis, MO 63167 United States of America
IV-7-3	Telephone No.	314-694-7652
IV-7-4	Facsimile No.	314-694-9058
IV-7-5	e-mail	
IV-7-6	Agent's registration No.	52,300
V	**DESIGNATIONS**	
V-1	**The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.**	
VI-1	**Priority claim of earlier national application**	
VI-1-1	Filing date	04 March 2005 (04.03.2005)
VI-1-2	Number	60/659,001
VI-1-3	Country	US
VI-2	**Priority claim of earlier national application**	
VI-2-1	Filing date	01 September 2005 (01.09.2005)
VI-2-2	Number	60/713,948
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)

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

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)	8	✓
IX-2	Description	154	-
IX-3	Claims	76	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	11	-
IX-7	TOTAL	250	
	Accompanying Items	*paper document(s) attached*	*electronic file(s) attached*
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	**Figure of the drawings which should accompany the abstract**	5	
IX-20	**Language of filing of the international application**	English	
X-1	**Signature of applicant, agent or common representative**	Vincent M. Keil	
X-1-1	Name (LAST, First)	KEIL, Vincent, M.	
X-1-2	Name of signatory		
X-1-3	Capacity		

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

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

MTC 6923.7

PCT (ANNEX - FEE CALCULATION SHEET)

Original (for **SUBMISSION**)

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

0	**For receiving Office use only**			
0-1	International Application No.			
0-2	Date stamp of the receiving Office			

0-4	**Form PCT/RO/101 (Annex) PCT Fee Calculation Sheet**			
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.001.176 MT/FOP 20060101/0.20.4rc.2.7		
0-9	**Applicant's or agent's file reference**	MTC 6923.7		
2	**Applicant**	MONSANTO TECHNOLOGY LLC		
12	**Calculation of prescribed fees**	fee amount/multiplier	Total amounts (USD)	
12-1	Transmittal fee T	⇨	300	
12-2-1	Search fee S	⇨	1871	
12-2-2	International search to be carried out by	EP		
12-3	International filing fee (first 30 sheets) i1	1086		
12-4	Remaining sheets	220		
12-5	Additional amount (X)	12		
12-6	Total additional amount i2	2640		
12-7	i1 + i2 = I	3726		
12-12	EASY Filing reduction R	-78		
12-13	Total *international filing* fee (i-R) I	⇨	3648	
12-14	Fee for priority document Number of priority documents requested	2		
12-15	Fee per document (X)	20		
12-16	Total priority document fee: P	⇨	40	
12-17	**TOTAL FEES PAYABLE (T+S+I+P)**	⇨	5859	
12-19	**Mode of payment**	authorization to charge deposit account		
12-20	**Deposit account instructions** The receiving Office	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)		
12-20-1	Authorization to charge the total fees indicated above	✓		
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		
12-22	Date	03 March 2006 (03.03.2006)		
12-23	Name and signature	KEIL, Vincent, M. Vincent M. Keil		

Apostille

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by CAITLIN E. MACAGY

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC

4. bears the seal/stamp of CAITLIN E. MACAGY-NOTARY PUBLIC-STATE OF MISSOURI

Certified

5. at Jefferson City, Missouri

6. the 28th. day of JANUARY, 2002.

7. by Matt Blunt, Secretary of State, State of Missouri

8. No. 70695

9. Seal/Stamp

10. Signature:

Matt Blunt

Comm. 48 (12-2000)

COMO NOTARIO ... CERTIFICO ... QUE ESTA COPIA ... ES FIEL COPIA DEL ORIGINAL ... BOGOTA D.C.

11 SET 2006

OSCAR ALARCON NUÑEZ

NOTARIO CUARENTA Y SEIS

COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

El abajo firmado

The undersigned MONSANTO TECHNOLOGY LLC, a Delaware Limited Liability company, located at 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, United States of America

Nombra por el presente a

hereby appoint Ramiro Castro-Duque y/o Juan Pablo Cadena Sarmiento y/o Beatríz Jaramillo S.

a los apoderados que él o ellos designen nuestro representante legal y verdadero en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al párrafo lo, del Articulo 543 del Decreto 410 de 1971, quedando especialmente facultados para representarnos ante las autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la Propiedad Industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones y reclamos; formular descripciones, enmiendas; oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones; abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyen conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasar los antecedentes a los tribunales, quedando facultado, para intervenir como demandante o demandado ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a arbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dicho representante y/o los apoderados que el nombre hicieren en nuestro beneficio.

or the agents appointed by him or them, our true and legal representative in Bogota, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1, Article 543 of Decree 410 of 1971, and they are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps to the said end; to file petitions, declarations, claims, cancellations, and administrative injunction proceedings; to draw up specifications; to make amendments, oppositions and appeals, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agent(s) to act on our behalf, as complainant(s) as well as defendant(s), before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required; and we hereby declare from now on as valid and good all that said representative and/or the agents by him appointed may do for our benefit.

Asimismo, facultamos a los abogados arriba indicados para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que otorguen a nombre nuestro.

We also authorize said attorneys to apply for protocolization of this document and any power of attorney by him conferred in our name, before the Office of Industrial Property, as well as to substitute these presents.

Given and signed at (Dado y firmado en) St. Louis, Missouri

this (a los) 9th day of(dias de) January de (of) 2006

MONSANTO TECHNOLOGY LLC

Por (By) Barbara Bunning-Stevens

Titulo (Title) Barbara Bunning-Stevens, Intellectual Property Counsel

NOTARIO CUARENTA Y SEIS

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Estados Unidos de América)
Estado de) SS
Condado de)

United States of America)
State of MISSOURI) SS
County of ST. LOUIS)

Hoy de de 20 , compareció , a quien conozco y de

On this 9th day of January of 2002 personally came

Barbara Bunning-Stevens

quien me consta que firmó el anterior documento, y quien debidamente juramentado declaró y dijo que él es

to me known, and known to me to be the person who signed the foregoing instrument, who being by me duly sworn did depose and say that she is the Intellectual Property Counsel

de

of Monsanto Technology LLC

la compañía nombrada en el documento, que antecede, una sociedad debidamente organizada y esixtente conforme a las leves del Estado de

Estados Unidos de America, domiciliada en la ciudad de
Condado de
Estado de , Estados Unidos de América y legalmente constituida para un período de duración que aún no ha determinada; que el declarante está autorizado por dicha Compañía para conferir este poder; que el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y en representación de la expresada Compañía, es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se confiere este instrumento está comprendido dentro del de la sociedad.

the company named within, a limited liability company organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America, domiciled at the City of Creve Coeur

County of St. Louis
State of Missouri
United States of America, and legally constituted for a period of tenure not yet expired; that the deponent is authorized by said Limited Liability Company to confer this power of attorney; that the seal affixed hereunto by the deponent in the name and on behalf of said Limited Liability Company is the seal thereof; and that the purpose for which this instrument is granted is included within the corporate purposes of the Limited Liability Company.

El suscrito notario ha visto los estatutos de incorporación firmados en
Estado de
con fecha , y certifica que de conformidad con la legislación de dicho Estado la anterior declaración juramentada es prueba suficiente de que los hechos sobre que ella versa son ciertos o verdaderos, de lo cual da de.

The undersigned Notary Public has seen the Certificate of Formation of the said Limited Liability Company executed at Wilmington State of Delaware, under date of March 2, 2000 and hereby certifies that under the laws of said State the foregoing acknowledgment is sufficient proof that the facts therein contained are true, which she attests.

(Seal)

CAITLIN E. MACAGY
St. Louis County
My Commission Expires
January 21, 2005

Notary Public
(Notario Público)

11 SET 2006
OSCAR ALARCON NUÑEZ
NOTARIO CUARENTA Y SEIS

/2

REPÚBLICA DE COLOMBIA

GAVIRIA

ORGANIZACION ELECTORAL
REGISTRADURÍA NACIONAL DEL ESTADO CIVIL

REGISTRO CIVIL DE DEFUNCIÓN

Indicativo Serial 5562241

Datos de la oficina de registro

Clase de oficina: Registraduría [ ] Notaría [X] Consulado [ ] Corregimiento [ ] Insp. de Policía [ ] Código 9795

País - Departamento - Municipio - Corregimiento o Inspección de Policía

COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTA D.C. NOTARIA 32

Datos del fallecido

Apellidos y nombres completos

CASTRO DUQUE RAMIRO

Documento de identificación (Clase y número): C.C. No. 170322 DE BOGOTA

Sexo (en Letras): MASCULINO

Datos de la defunción

Lugar de la Defunción: País - Departamento - Municipio - Corregimiento o Inspección de Policía

COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTA D.C.

Fecha de la defunción										Hora	Número de certificado de defunción
Año	2	0	0	4	Mes	1	0	Día	3	04:10 PM	A-. 2094375

Presunción de muerte

Juzgado que profirió la sentencia | Fecha de la sentencia: Año | Mes | Día

Documento presentado

Autorización Judicial [ ] Certificado Médico [X]

Nombre y cargo del funcionario: ANDRES DIAZ CAMPOS
R.M. No. 79982662

Datos del denunciante

Apellidos y nombres completos

EDGAR DAVID REGINO H.

Documentos de Identificación (Clase y número): C.C. No. 15.030.154 DE LORICA CORDOBA

Firma

Primer testigo

Apellidos y nombres completos

Documentos de Identificación (Clase y número) | Firma

Segundo testigo

Apellidos y nombres completos

Documentos de Identificación (Clase y número) | Firma

Fecha de inscripción: Año 2004 Mes 1 Día 02

Nombre y firma del funcionario que autoriza
BLANCA LIGIA MONTERO RESTREPO
NOTARIA

ESPACIO PARA NOTAS

PADRES: ALFONSO CASTRO
MERCEDES DUQUE

O para el Ilte. 170.021(1)(c)

5 550

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 07-089715- -00000-0000

Fecha: 2007-08-31 16:09:01 Dep: 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 550

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION [X] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Descripción de la invención [ ]
- Dibujos de ser estos pertinentes [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

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 se 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 trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Edgar Noguino
Firma Responsable

Fecha_____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

551

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
MONSANTO TECHNOLOGY LLC.

REFERENCIA	Radicación No.	7 89715
	Solicitud internacional	PCT/US2006/007871
	Fecha inicio fase nacional	04/10/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	13317

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:

1. 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.

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 Unica No.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
jfernand

NOTARIA 32
DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, D.C.

Germán Eleázar Moreno L.
Notario

COMO SECRETARIO DELEGADO DE LA NOTARIA TREINTA Y DOS (32) DEL CIRCULO DE BOGOTA

CERTIFICO Y DOY:

La presente acta es fiel copia del original tomada del registro civil de defunciones serial indicativo número: 5763291 que expido en la ciudad de Bogotá D.C., hoy: 05 NOV. 2004

NELSON FLOREZ G.
SECRETARIO OFICIALIZADO