

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0609260-8 A2**



(22) Data de Depósito: 03/03/2006
(43) Data da Publicação: 09/03/2010
(RPI 2044)

(51) *Int.Cl.:*
A01N 57/20 (2010.01)
A01N 25/32 (2010.01)
A01P 13/02 (2010.01)

(54) Título: **MÉTODO PARA SELETIVAMENTE CONTROLAR ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO TENDO TOLERÂNCIA AO GLIFOSATO AUMENTADA EM TECIDOS VEGETATIVOS E REPRODUTIVOS, COMPOSIÇÃO DE GLIFOSATO HERBICIDA ÚTIL PARA MATAR OU CONTROLAR O CRESCIMENTO DE ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO E COMPOSIÇÃO DE CONCENTRADO HERBICIDA AQUOSA**

(57) Resumo: MÉTODO PARA SELETIVAMENTE CONTROLAR ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO TENDO TOLERÂNCIA AO GLIFOSATO AUMENTADA EM TECIDOS VEGETATIVOS E REPRODUTIVOS, COMPOSIÇÃO DE GLIFOSATO HERBICIDA ÚTIL PARA MATAR OU CONTROLAR O CRESCIMENTO DE ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO E COMPOSIÇÃO DE CONCENTRADO HERBICIDA AQUOSA. A presente invenção refere-se de modo geral a métodos melhorados e composições de glifosato herbicida para uso no controle do crescimento de ervas daninhas e vegetação indesejada, e particularmente para uso no controle de ervas daninhas em uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato por aplicação folhear sobre o topo, de uma formulação de glifosato herbicida.

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2005 US 60/659,001,
01/09/2005 US 60/713,948, 01/09/2005 US 60/713,948, 04/03/2005
US 60/659,001

(73) Titular(es): MONSANTO TECHNOLOGY LLC

(72) Inventor(es): DAVID R. EATON, DAVID Z. BECHER,
EDUARDO CASANOVA, ERIC A. HAUPFEAR, MICHAEL E. SEITZ,
PETER R. ROGERS, STEPHEN D. PROSCH

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006007871 de 03/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/096617 de 14/09/2006

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MITIGAR NECROSE EM PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO TRATADAS COM FORMULAÇÕES DE GLIFOSATO HERBICIDA".

5 Antecedentes da Invenção

A presente invenção refere-se, de modo geral, a métodos melhorados para controlar ervas daninhas em uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato por aplicação folhear de uma formulação de herbicida glifosato sobre o topo. A presente invenção é também
10 direcionada a composições de herbicida glifosato úteis na prática dos métodos de controle de ervas daninhas descritos aqui.

O algodão (isto é, *Gossypium hirsutum*) fornece uma fibra ideal para fabricação têxtil bem como óleo para o consumo humano, alimentação para criação e químicas de base para uma variedade de produtos industriais.
15 A produção de algodão é bem-estabelecida nos Estados Unidos e muitas outras áreas do mundo. Como em outras colheitas cultivadas, ervas daninhas podem causar significantes perdas de produção e requerem controle cuidadoso pelo cultivador quando eles interferem através de sua competição por recursos disponíveis incluindo água, nutrientes e luz. Em algodão, as
20 ervas daninhas podem também impedir a colheita e têm um impacto econômico negativo sobre o cultivador não apenas reduzindo a produção de algodão de fios de linhos, porém também qualidade de gaze. As práticas de controle de erva daninha em algodão têm incluído métodos culturais, mecânicos, biológicos e químicos. Entre estes, o controle de erva daninha química
25 tem sido amplamente adotado juntamente com o uso de métodos de lavoura (por exemplo, preparação de leito de semente, lavoura) e e culturais (por exemplo, rotação de colheira, seleção de campo).

A N-(fosfonometil)glicina, conhecida na técnica química agrícola como glifosato, é um fitotóxico altamente eficaz e de amplo espectro comercialmente importante útil no controle do crescimento de sementes germinantes, mudas emergentes, vegetação herbácea ou lenhosa em maturação
30 e estabilizada, e plantas aquáticas. O glifosato é usado como um herbicida

pós-emergente para controlar o crescimento de uma ampla variedade de grama anual e perene e espécies de erva daninha de folha ampla em terras de colheita cultivadas, incluindo produção de algodão, e é o ingrediente ativo na família ROUNDUP de herbicidas disponibilizados pela Monsanto Com-
5 pany (Saint Louis, MO).

Glifosato e sais deste são convenientemente aplicados em formulações herbicidas, geralmente contendo um ou mais tensoativos, aos tecidos folheares (isto é, as folhas ou outros órgãos de fotossintetização) da planta alvo. Após aplicação, o glifosato é absorvido pelos tecidos folheares e
10 translocado em toda a planta. O glifosato não competitivamente bloqueia uma trilha bioquímica importante que é comum para virtualmente todas as plantas. Mais especificamente, o glifosato inibe a trilha de ácido chiquímico que induz à biossíntese de aminoácidos aromáticos. O glifosato inibe a conversão de ácido fosfoenolpirúvico e ácido 3-fosfochiquímico no ácido 5-
15 enolpiruvil-3-fosfochiquímico inibindo a enzima síntese de ácido 5-enolpiruvil-3-fosfochiquímico (síntase de EPSP ou EPSPS) encontrada em plantas.

Avanços em engenharia genética têm fornecido as ferramentas de requisito para transformar algodão e outras plantas cultivadas para conter
20 genes estranhos para a melhora de certas características agronômicas e a qualidade do produto. Uma tal característica de importância agronômica e ambiental particular é a tolerância herbicida, em particular, tolerância ao herbicida de glifosato. Plantas tolerantes ou resistentes ao glifosato podem reduzir a necessidade de lavoura de controlar ervas daninhas, desse modo
25 eficazmente reduzindo a erosão do solo. Além disso, as plantas de colheita tolerantes ao glifosato fornecem simplicidade e flexibilidade maior no alcance do controle adequado de erva daninha.

O algodão tolerante ao glifosato pode ser produzido, por exemplo, introduzindo no genoma da planta, a capacidade de expressar várias
30 enzimas de EPSPS bacterianas ou de planta variantes e nativas, que têm uma menor afinidade para o glifosato e, portanto, retêm sua atividade catalítica na presença de glifosato (Veja, for exemplo, as Patentes U.S. nºs

5.633.435, 5.094.945, 4.535.060, 6.040.497 e 6.740.488). A tolerância ao glifosato foi introduzida em plantas de algodão e é um produto bem-sucedido atualmente amplamente em produção de algodão. O evento de algodão ROUNDUP READY comercial atual designado 1445 disponibilizado pela

5 Monsanto Company fornece excelente resistência ao glifosato. O glifosato é tipicamente aplicado sobre o topo (OTT) de algodão ROUNDUP READY de emergência através do estágio de nodo de quatro folhas de desenvolvimento (por exemplo, em taxas de até cerca de 340,19 gramas (0,75 libra) de equivalente de ácido de glifosato por acre (lb a.e./A ou cerca de 0,84 kg a.e./ha).

10 Variedades de algodão ROUNDUP READY usadas em combinação com formulações herbicidas de glifosato ROUNDUP tornaram-se o programa padrão para controle de erva daninha na produção de algodão nos Estados Unidos. A vantagem primária dos cultivadores para usar o sistema de algodão ROUNDUP READY é que ele permite aplicação simples e conveniente

15 de glifosato, um herbicida pós-emergência, de amplo espectro, para eficazmente controlar as ervas daninhas e gramas com excelente segurança de colheita e menos dependência das aplicações de herbicida pré-plantar. Outros benefícios incluem um melhor ajuste nos sistemas de nenhum cultivo e lavoura reduzida. Algodão ROUNDUP READY tem expandido as opções

20 para controle de erva daninha, e tornado a prática de controle de erva daninha muito mais fácil, menos dispendiosa e mais flexível. Os cultivadores têm reportado fazer menos viagens através dos campos para aplicar herbicidas, bem como fazer menos viagens de cultivo, o que economiza combustível e reduz a erosão do solo. O algodão tolerante ao glifosato, portanto, diminui os

25 riscos ambientais apresentados pelos herbicidas, enquanto ao mesmo tempo aumentando a eficácia de controle de erva daninha químico necessário.

Embora amplamente aceito como um padrão em produção de algodão, as variedades de algodão ROUNDUP READY entretanto, apresentam algumas limitações para o agricultor. As variedades de algodão ROUNDUP READY possuem corpos reprodutivos que são suscetíveis ao dano

30 mediado por glifosato que pode, em alguns casos, resultar em maturidade retardada ou dano reprodutivo como avaliado por derramamento de pólen de

flor, queda de flor, queda do casulo, e/ou perda de produção de fios de linho. Conseqüentemente, a fim de evitar ou minimizar tal dano reprodutivo, aplicações sobre o topo de herbicidas de glifosato à plantas de algodão cultivadas de semente de evento de algodão ROUNDUP READY 1445 e as progê-

5 nies destas são de modo geral descontinuadas a partir do quinto estágio de nodo de folha e além (por exemplo, através de reserva) e em lugar deste glifosato é usualmente aplicado como um spray pós-direcionado entre as fileiras de colheita durante este período de crescimento, a fim de minimizar o contato com as plantas de algodão. A aplicação direcionada requer equipa-

10 mento especializado que é freqüentemente suscetível à aplicação errada, deve ser operado em velocidades menores e requer um maior número de viagens por acre em comparação com os aplicadores difundidos.

Acredita-se que a falta de tolerância ao glifosato reprodutivo que limita a aplicação de último estágio folhear de glifosato à plantas de algodão

15 correspondendo ao evento de algodão ROUNDUP READY designado 1445 é o resultado de expressão de EPSPS CP4 insuficiente em tecidos críticos, maior sensibilidade destes tecidos ao glifosato, e acúmulo de quantidades elevadas de glifosato naqueles tecidos de pia fortes. Recentemente, como descrito na Publicação Internacional nº WO 2004/072235, Monsanto Com-

20 pany desenvolveu um novo algodão tolerante ao evento de glifosato (designado MON 88913, a ser comercialmente denominado algodão ROUNDUP READY FLEX e tendo semente depositada com a American Type Culture Collection com o Número de Acesso PTA-4854) para fornecer cultivadores de algodão com um produto melhorado para controle de ervas daninhas e-

25 conomicamente prejudiciais. O algodão ROUNDUP READY FLEX fornece uma margem aumentada de retenção de fruto e proteção de colheita, devido à tolerância aumentada ao glifosato em tecidos reprodutivos. Isto provê uma janela expandida para aplicação ao solo sobre o topo de herbicidas agrícolas de glifosato (por exemplo, em taxas de até cerca de 510,291 Kg (1,125 libra)

30 equivalente ácido de glifosato por acre (lb a.e./A ou cerca de 1,26 kg a.e./ha) extendendo-se da emergência de algodão até a reserva, a cronometragem crítica para o controle de erva daninha em algodão. Através destas oportuni-

dades de tratamento realçado, o agricultor pode mais eficazmente administrar o controle de erva daninha em algodão empregando-se aplicações de herbicida sobre o topo quando comparado às aplicações com vaporizados pós-direcionado ou de capuz.

- 5 A despeito das vantagens amplamente reconhecidas em controle de erva daninha fornecidas pelo algodão ROUNDUP READY e ROUNDUP READY FLEX, observou-se que estas variedades de algodão transgênico, sob certas condições ambientais, exibem uma suscetibilidade à necrose de tecido de folha, seguindo a aplicação sobre o topo de herbicidas de
- 10 glifosato. No caso de aplicação sobre o topo de herbicidas de glifosato ao algodão ROUNDUP READY FLEX nos últimos estágios de desenvolvimento da planta, o aparecimento de lesões necróticas sobre as plantas de algodão tratadas pode parecer ser mais pronunciado devido à canopia mais totalmente desenvolvida e maior área de folha disponível. Este fenômeno é raro
- 15 e tal dano de folha, se for encontrado absolutamente, é de modo geral limitado com pouca ou nenhuma expressão de dano e as plantas de algodão restabelecem-se sem essencialmente nenhuma perda de produção ou efeito prejudicial sobre a fertilidade sob protocolos de tratamento com ROUNDUP padrão ou recomendados. Em particular, o ponto de crescimento apical de
- 20 algodão e subseqüentes folhas parece não afetado.

- Conseqüentemente, neste contexto existe uma necessidade de métodos e formulações de herbicidas de glifosato úteis para aplicação folhear sobre o topo de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato que são eficazes em controle de erva daninha e consistentemente evitam a
- 25 indução de significativa necrose de folha nas plantas tratadas nas condições ambientais variáveis que pode ser encontrada durante a estação de crescimento.

Sumário da Invenção

- Como descrito em detalhes abaixo, de acordo com a presente
- 30 invenção, descobriu-se que o fenômeno de necrose de folha algumas vezes observado em plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato em seguida à aplicação sobre o topo de herbicidas de glifosato e sob certas

condições de crescimento é induzida, pelo menos em parte, por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) e/ou sais deste que estão frequentemente presentes em concentrações relativamente baixas em formulações de herbicida de glifosato. A presente invenção abrange vários aspectos e modalidades direcionadas às estratégias para mitigar a necrose induzida por PMIDA em plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tratadas com as formulações herbicida de glifosato, incluindo métodos de controle de erva daninha, composições herbicidas de glifosato e formulações para uso na prática de tais métodos de controle de erva daninha, bem como métodos de fabricação de produto de glifosato de grau técnico para uso na preparação de tais composições e formulações herbicidas de glifosato. Embora a presente invenção tenha aplicação específica na mitigação de necrose induzida por PMIDA em plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, muitos aspectos e modalidades da invenção descritos aqui têm aplicação mais ampla.

Conseqüentemente, em várias modalidades, métodos são fornecidos para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato. Os métodos compreendem aplicar uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta à folhagem da colheita e ervas daninhas para controlar o crescimento das ervas daninhas. Em algumas modalidades, a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tem tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos tal que a aplicação da formulação herbicida de glifosato quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da colheita não incorre em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à planta. Em uma modalidade, a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação de glifosato e a frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato são controlados a fim de não induzir significativa necrose de folha nas plantas de algodão.

Em outra modalidade, a formulação de glifosato compreende

ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um agente de proteção em uma concentração suficiente para inibir significativa necrose de folha na colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato.

5 Em outra modalidade, a formulação herbicida de glifosato aplicada à colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um adjuvante, exceto uma alquilamina alcoxilada. O adjuvante está presente em uma quantidade eficaz para diminuir a permeabilidade da membrana celular na
10 colheita para diminuir a captação celular do ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste na colheita tratada com a formulação, quando comparado às colheitas tratadas com uma mistura de aplicação tendo a mesma composição da formulação, exceto que uma alquilamina alcoxilada é substituída pelo adjuvante.

15 Alternativamente, a formulação herbicida de glifosato compreende N-(fosfonometil)glicina, predominantemente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina e sais de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um agente de
20 proteção compreendendo um adjuvante. A concentração do adjuvante na formulação herbicida de glifosato é selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha
25 na colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato.

A presente invenção também fornece composições herbicida glifosato (por exemplo, soluções de spray, misturas de tanque e concentrados) úteis para matar ou controlar o crescimento de ervas daninhas em um
30 campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato bem como em outras aplicações de controle de erva daninha. Em uma modalidade, a composição compreende N-(fosfonometil)glicina ou

um sal agronomicamente aceitável desta, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, e um agente de proteção em uma concentração suficiente para inibir significativa necrose de folha na colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na composição de glifosato. Agentes de proteção adequados podem ser selecionados do grupo consistindo em íons de metal, antioxidantes, umectantes, compostos absorventes de luz, e misturas destes.

Em outra modalidade, a composição herbicida concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta e menos do que 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste. A composição também compreende ácido aminometilfosfônico e a relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste no ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,25:1; ou a composição também compreende pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado; ou a N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametilendiamina ou trimetilsulfônio deste; ou a composição também compreende um componente tensoativo compreendendo uma alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado; ou a N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente na forma do sal de isopropilamina deste.

Em outra modalidade, Composição herbicida de glifosato compreende N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina e sais de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina; ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e um agente de proteção compreendendo um adjuvante em uma concentração selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente

lenta para inibir significativa necrose de folha na colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, a concentração da N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta sendo pelo menos cerca de 360 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido; ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; um íon de metal agente de proteção que é sujeito à formação de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é pelo menos de cerca de 0,4:1; e um componente tensoativo compreendendo pelo menos um tensoativo catiônico.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta; menos do que 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e ácido aminometilfosfônico (equivalente ácido), em que uma relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste ao ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,25:1.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, e pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcóxilada ou um éster de fosfato alcóxilado.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro

(em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina ou trimetilsulfônio deste, e menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, e pelo menos um componente tensoativo compreendendo uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de isopropilamina deste, e menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta; menos do que 0,45 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base, de equivalente ácido (a.e.), de glifosato; e ácido aminometilfosfônico,, em que uma relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste (equivalente ácido) ao ácido aminometilfosfônico (equivalente ácido) não é maior do que 0,25:1.

Em outra modalidade, a composição de herbicida glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, menos do que cerca de 0,45 % em peso

de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, e pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxiado.

- 5 Em outra modalidade, a composição de herbicidade glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametil-
- 10 lenodiamina ou trimetilsulfônio deste, e menos do que cerca de 0,45 % em peso (ácido fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

- Em outra modalidade, a composição de herbicidade glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro
- 15 (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, menos do que cerca de 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste em uma base de N-(fosfonometil)glicina, e pelo menos um componente tensoativo compreendendo uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado.

- 20 Em outra modalidade, a composição de herbicidade glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de isopropilamina deste, e menos do que cerca de 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equiva-
- 25 lente ácido) em uma base de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

- Em uma outra modalidade, a composição de herbicidade glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal deste, menos do que cerca de 0,45 % em
- 30 peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal (equivalente ácido), e pelo menos cerca de 0,02 % em peso glicina ou um sal deste (equivalente ácido), as percentagens de peso sendo em uma base de equivalente ácido

com relação ao equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

Em ainda uma outra modalidade, a composição de herbicidade glifosato concentrada aquosa compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal deste, uma preparação da composição compreendendo hidrolizar um intermediário de fosfonato de dialquila, o intermediário compreendendo um sal de ácido carboxílico de N-(fosfonometil)glicina de dialquila ou de outro modo derivado de reação de um dialquillfosfito com N-metilolglicina.

10 A presente invenção também fornece várias composições de glifosato de grau técnico úteis na preparação de composições de herbicida-
de glifosato e formulações. Em uma modalidade a composição de glifosato de grau técnico compreende, em uma base seca, pelo menos 95 % em peso equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos do que 0,15 % em peso
15 ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e um subproduto selecionado de não mais do que 0,7 % em peso N-formil-N-(fosfonometil)glicina ou não mais do que 0,03 % em peso ácido N-metiliminodiacético.

De acordo com outra modalidade, a composição de glifosato de grau técnico compreende pelo menos 90 % em peso equivalente ácido de N-
20 (fosfonometil)glicina, menos do que 0,6 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e ácido aminometilfosfônico, em que uma relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste para ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,25:1, quando percentagens de peso sendo em uma base seca.

25 De acordo com outra modalidade, a composição de glifosato de grau técnico compreende pelo menos 90 % em peso de ácido de N-(fosfonometil)glicina ou sal deste, menos do que 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e pelo menos 0,02 % em peso glicina ou sal deste, as percentagens de peso sendo em uma base de equi-
30 valente ácido seco.

De acordo com uma outra modalidade, a composição de glifosato técnica compreende pelo menos 90 % em peso equivalente ácido de N-

(fosfonometil)glicina, entre cerca de 0,02 % em peso e cerca de 0,25 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e um subproduto selecionado de não mais do que 0,6 % em peso N-formil-N-(fosfonometil)glicina, as percentagens de peso sendo em uma base de equivalente ácido seco.

5 Em outra modalidade, o produto de glifosato é selecionado do grupo consistindo em composição de glifosato de grau técnico compreendendo pelo menos cerca de 90 % em peso de ácido de glifosato e uma solução aquosa concentrada compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas
10 por litro de equivalente ácido de um sal agronomicamente aceitável de glifosato. A composição compreende menos do que cerca de 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste (equivalente ácido), e entre cerca de 0,05 e cerca de 2 % em peso glifosina ou um sal deste (equivalente ácido), em uma base de equivalente ácido de glifosato.

15 A presente invenção também fornece vários processos para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que um produto de glifosato tem um baixo teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Em uma modalidade, o processo compreende
20 contatar um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um catalisador para a oxidação; recuperando um produto de glifosato de glifosato obtido na solução de reação de produto resultante, a recuperação do produto de glifosato compreendendo separar tal produto de uma mistura aquosa, em que uma relação de teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético
25 total para teor de glifosato total é pelo menos 25% maior do que a relação correspondente na solução de reação de produto, o oxigênio tendo causado fluir através do meio de reação aquoso na presença do catalisador em uma extensão suficiente para reduzir o teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da solução de reação de produto em um nível tal que o produto de
30 glifosato recuperado tenha um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que cerca de 600 ppm, glifosato de base; e removendo o produto de glifosato do processo.

Em outra modalidade, o processo compreende contatar um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um catalisador para a oxidação; recuperando um produto de glifosato de glifosato obtido na solução de reação de produto resultante, o oxigênio tendo sido causado fluir através do meio de reação aquoso na presença do catalisador em uma extensão suficiente para reduzir o teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da solução de reação de produto em um nível tal que o produto de glifosato recuperado tenha um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menos do que cerca de 600 ppm, glifosato de base; e removendo o produto de glifosato do processo.

De acordo com outra modalidade, o processo compreende oxidar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio de reação aquoso para produzir uma solução de reação de produto contendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido; recuperando glifosato da solução de reação de produto em uma forma de produto tendo um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não maior do que 600 ppm em uma base de glifosato, a recuperação da forma de produto compreendendo contatar uma solução aquosa compreendendo a solução de reação de produto, ou uma solução compreendendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético derivado de uma solução de reação de produto, com uma resina de permuta de ânion que tem uma afinidade seletiva para ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em preferência ao glifosato.

Em outra modalidade, o processo compreende oxidar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio de reação aquoso para produzir uma solução de reação de produto contendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido; cristalizar glifosato de uma solução de alimentação do cristalizador compreendendo ou derivado de uma solução de reação de produto; submeter a suspensão resultante de cristais de glifosato em licor mãe para separação de sólido/líquido; purgar uma fração do licor mãe para remoção de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do processo; e reciclar outra fração do licor mãe em um cristalizador em que o glifosato

to é cristalizado da solução de alimentação, o volume da fração de purga com relação ao volume da fração de reciclo sendo suficiente de modo que os cristais de glifosato sólidos separados na etapa de separação de sólido/líquido tenham um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que 600 ppm ou possam ser contatados com um meio de lavagem aquoso para produzir um produto de glifosato sólido tendo tal teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor.

Em uma outra modalidade, o processo compreende contatar um meio aquoso contendo ácido N-fosfonometil-iminodiacético em um sistema de reação primário com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um catalisador particulado para a oxidação para produzir uma suspensão de produto compreendendo uma solução de reação de produto compreendendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido, e tendo o catalisador particulado suspenso nele; separar o catalisador da solução de produto de reação para produzir uma solução de reação de produto filtrado; e contatar uma solução aquosa compreendendo a solução de reação de produto filtrada, ou derivado dela, com um agente de oxidação em uma zona de reação de polimento para outra conversão de ácido N-fosfonometil-iminodiacético em glifosato.

Em uma outra modalidade, o processo compreende contatar um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um metal nobre em catalisador de carbono, e na ausência de uma concentração de um promotor de metal não nobre que seria eficaz para ou retardar a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou causar a taxa de consumo de oxigênio na oxidação de formaldeído ou ácido fórmico ser materialmente aumentada com relação à taxa de consumo de oxigênio na oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético; e mantendo contato do meio de reação com o gás compreendendo oxigênio molecular durante um tempo suficiente para reduzir o teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da solução de reação de produto resultante para não maios do que 250 ppm.

Em uma outra modalidade, o processo compreende oxidar ácido

N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio de reação aquoso para produzir uma solução de reação de produto contendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido; transferir a solução de reação de produto para um processo de recuperação de produto, pelo qual uma pluralidade de produtos de glifosato é produzida; e operar o processo de recuperação de produto para produzir pelo menos dois produtos de sal de glifosato separados de teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético divergente, em que um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de base de glifosato de um dos produtos é menor do que cerca de 1000 ppm, um pelo menos 25% menor do que o teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de outro da pluralidade de produtos de glifosato.

Em ainda uma outra modalidade, o processo compreende contactar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um agente de oxidação em um meio de reação aquoso dentro de uma zona de reação de oxidação na presença de um catalisador para a oxidação, desse modo realizando a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e produzindo uma solução de reação compreendendo glifosato ou outro intermediário que possa ser convertido em glifosato; e também processando a solução de reação para produzir um produto de glifosato contendo não mais do que cerca de 600 ppm ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético no meio de reação aquoso sendo continuado até a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético no meio de reação ter sido reduzida para uma concentração terminal de modo que o outro processamento produz não mais do que cerca de 600 ppm, glifosato de base.

A presente invenção também fornece um esquema de controle programado para uso em conjunto com os vários processos para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Tais processos também compreendem avaliar as variáveis de processo seletas que afetam o teor de ácido N-(metilfosfônico)iminodiacético de um ou mais produtos de glifosato quando produzidos pelo processo; controlar as variáveis de processo seletas por meio de circuitos de controle automatizado para

adaptarem-se aos pontos de fixação respectivamente estabelecidos nos circuitos de controle; transmitir sinais para o controlador programado transmitindo os valores das avaliações e os pontos de fixação; computando os ajustes aos pontos de fixação em resposta aos sinais de acordo com um algoritmo inscrito no *software* com o qual o controlador está programado; e transmitir sinais do controlador programado para os circuitos de controle para ajuste do ponto de fixação para adaptar a operação do processo ao algoritmo.

A presente invenção também fornece um processo para a preparação de composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal deste. O processo compreende hidrolizar um intermediário de dialquila compreendendo N-(fosfonometil)glicina de dialquila, um sal de carboxilato de N-(fosfonometil)glicina de dialquila ou outro intermediário de éster produzido pela reação de um fosfito de dialquila com N-metilolglycine, para produzir uma solução compreendendo glifosato ou um sal agronomicamente aceitável de glifosato; e recuperar o ácido de glifosato sólido ou um concentrado aquoso compreendendo um sal agronomicamente aceitável de glifosato em uma concentração de pelo menos cerca de 360 gramas por litro de equivalente ácido.

A presente invenção também fornece método de fornecimento de um produto de glifosato para aplicações em que é desejável manter o teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do produto em consistentemente menos do que cerca de 0,06 % em peso em uma base de glifosato. O método compreende produzir o glifosato em uma facilidade de fabricação, uma produção de glifosato em uma tal facilidade compreendendo oxidação catalítica de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio aquoso na presença de um catalisador para a oxidação; durante as operações designadas dentro da facilidade, conduzindo o processo sob condições eficazes para consistentemente produzir um produto de glifosato tendo um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que cerca de 0,06 % em peso, glifosato de base; e segregar o glifosato produzido durante as operações de-

signadas de outro produto de glifosato produzido durante outras operações, em que um outro produto de glifosato tem um teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético maior do que cerca de 0,06 % em peso, glifosato de base.

- 5 Em um outro aspecto da invenção, é fornecido um método para avaliar a formulação herbicida de glifosato para uso em aplicação folhear a uma colheita de plantas tolerantes ao glifosato transgênico submetidas à necrose de folha causada pelo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste presente nas formulações herbicida glifosato. O método compre-
- 10 ende (a) desenvolver uma planta da colheita até uma idade de desenvolvimento predeterminada ou durante um intervalo de tempo predeterminado; (b) aplicar a formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal deste à planta; (c) manter a planta tratada durante um intervalo de tempo predeterminado sob temperatura predeterminada e con-
- 15 dições de umidade selecionadas para eliciar a resposta ao dano de necrose de folha na planta causao pelo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste presente na formulação de glifosato herbicida; e (d) determinar a extensão do dano de necrose de folha à planta.

- Outros aspectos e modalidades da invenção são descritos no
- 20 seguinte relatório descritivo e detalhados nas reivindicações mencionadas abaixo.

Breve Descrição dos Desenhos

- A figura 1 é uma folha de fluxo esquemático ilustrando um processo contínuo para a fabricação de glifosato de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que as modificações da presente invenção para a produção
- 25 de um baixo teor de produto de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético glifosato podem ser implementadas;

- A figura 2 é uma folha de fluxo esquemático ilustrando uma modalidade alternativa do processo de figura 1 em que o ácido N-
- 30 (fosfonometil)iminodiacético que acumula-se na área de recuperação de produto pode ser removido do processo de uma maneira controlada, mais particularmente de uma maneira que aloca a remoção do ácido N-

(fosfonometil)iminodiacético entre um produto de ácido de glifosato sólido, uma solução de sal de glifosato concentrada, e uma corrente de purga;

A figura 3 é uma folha de fluxo esquemático ilustrando um sistema de permuta de íon exemplar, que pode ser usado em conjunto com o processo para a fabricação de glifosato ilustrado nas figuras 1 ou 2;

A figura 4 é uma folha de fluxo esquemático ilustrando um sistema de cristalização evaporativo modificado para acomodar o teor de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) na solução de alimentação, sem sujeira excessiva das superfícies de permuta de calor e que pode ser usado em conjunto com o processo para a fabricação de glifosato ilustrado nas figuras 1 ou 2;

A figura 5 é uma representação gráfica do grau de redução de necrose em algodão ROUNDUP READY FLEX 2 dias após o tratamento (2 DAT) seguindo a aplicação de campo de formulações herbicidas de glifosato do tipo ROUNDUP WEATHERMAX (0,4% de PMIDA) protegidas com a adição de sulfato férrico no Exemplo 2A.

A figura 6 é uma representação gráfica do grau de redução de necrose em algodão ROUNDUP READY FLEX 2 dias após o tratamento (2 DAT) seguindo a aplicação de campo de formulações herbicidas de glifosato do tipo ROUNDUP WEATHERMAX com níveis de PMIDA variáveis e protegidas com níveis fixos de ferro no Exemplo 2B.

A figura 7 é uma representação gráfica da necrose média e distribuição em algodão ROUNDUP READY FLEX 2 dias após o tratamento (2 DAT) seguindo a aplicação de campo de formulações herbicidas de glifosato do tipo ROUNDUP ORIGINALMAX (0,4% PMIDA) e relações variáveis de ferro para PMIDA no Exemplo 2C.

A figura 8 é uma representação gráfica do grau de redução de necrose em algodão ROUNDUP READY FLEX 2 dias após o tratamento (2 DAT) seguindo a aplicação de campo de formulações herbicidas de glifosato do tipo ROUNDUP ORIGINALMAX com níveis de PMIDA variáveis e protegidas com níveis fixos de ferro no Exemplo 2D.

A figura 9 é uma representação gráfica da necrose média e dis-

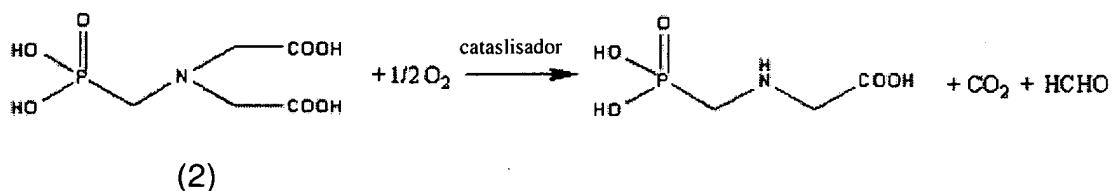
tribuição em algodão ROUNDUP READY FLEX 2 dias após o tratamento (2 DAT) seguindo a aplicação de campo de: ROUNDUP WEATHERMAX ou formulações herbicidas de glifosato do tipo ROUNDUP ORIGINALMAX (0,4% PMIDA) e relações variáveis de ferro para PMIDA; ou formulações herbicidas de glifosato do tipo ROUNDUP WEATHERMAX de baixo teor de PMIDA (0,06% de PMIDA) sem adição de sulfato férrico no Exemplo 2E.

A figura 10 é o cromatograma (primeiro sistema de solvente isocrático) para um concentrado de formulação de glifosato contendo ferro submetido ao procedimento analítico de cromatografia líquida de pressão elevada de Exemplo 3 para determinar a concentração de PMIDA no concentrado de formulação; e

A figura 11 é o cromatograma (sistema de solvente isocrático alternativo) para um concentrado de formulação contendo ferro submetido ao procedimento analítico de cromatografia líquida de pressão elevada de Exemplo 3 para determinar uma concentração de PMIDA no concentrado de formulação.

Descrição Detalhada da Invenção

De acordo com a presente invenção, descobriu-se que o fenômeno de necrose de folha algumas vezes observado em plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato em seguida à aplicação sobre o topo de herbicidas de glifosato e sob certas condições de desenvolvimento é induzido, pelo menos em parte, por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) e/ou sais deste que estão frequentemente presentes em concentrações relativamente baixas em formulações herbicidas de glifosato. Um método convencional de fabricação de glifosato, descrito em maiores detalhes abaixo, inclui clivagem oxidativa catalítica de fase líquida de um substituinte de carboximetila de PMIDA (fórmula (1)) para produzir N-(fosfonometil)glicina (fórmula (2)) de acordo com a seguinte reação:



Sob condições de escala comercial, conversão elevada do PMIDA no produto de N-(fosfonometil)glicina é facilmente conseguida. Entretanto, baixas concentrações (por exemplo, de cerca de 0,15% a cerca de 0,6% em base de peso seco) de PMIDA não reagido tipicamente permanece no produto de N-(fosfonometil)glicina de grau técnico fabricado isolado da mistura de reação de oxidação. Além disso, PMIDA pode também estar presente como um subproduto ou contaminante em N-(fosfonometil)glicina fabricada por outros métodos convencionais conhecidos na técnica. PMIDA residual em produtos N-(fosfonometil)glicina fabricados está desse modo frequentemente presente na herbicida glifosato composições formuladas empregando-se estes produtos. Devido à solubilidade em água relativamente limitada do ácido orgânico N-(fosfonometil)glicina, as composições de herbicida glifosato aquosas são tipicamente formuladas empregando-se um ou mais dos sais solúveis em água e agronomicamente aceitáveis de glifosato e, em tais casos, o PMIDA é está predominantemente presente na composição como o sal correspondente, tipicamente o sal mono- ou dibásico correspondente. Como aqui empregado, a menos que o contexto requeira de outro modo, o termo "PMIDA" inclui ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e/ou sais e outros derivados destes e o termo "glifosato" inclui qualquer forma herbicamente eficaz de N-(fosfonometil)glicina que resulta na produção do ânion de glifosato ânion em plantas, incluindo ácido de glifosato e/ou sais ou outros derivados destes.

Na maioria das aplicações, os níveis baixos de PMIDA tipicamente presentes nas formulações herbicidas de glifosato não são um problema. Entretanto, como observado acima, algodão, incluindo transgênico. As variedades de algodão tolerante ao glifosato, são suscetíveis sob certas condições de crescimento para desenvolvimento de necrose de folha induzida pela presença de mesmo níveis relativamente baixos de PMIDA frequentemente encontrado em formulações comerciais de herbicida glifosato. Quando a suscetibilidade à necrose induzida por PMIDA é comum tanto ao algodão tolerante ao glifosato (isto é, algodão transgênico) bem como algodão não-transgênico, parece que o fenômeno de necrose de folha induzido

- por PMIDA no algodão tolerante ao glifosato não está relacionado ao transgene. A necrose de folha induzida por PMIDA algumas vezes observada em algodão transgênico tolerante ao glifosato tal como ROUNDUP READY e variedades do algodão ROUNDUP READY FLEX é caracterizada por um
- 5 rápido início de sintomologia, tipicamente dentro de cerca de 2 dias seguindo a aplicação sobre o topo de herbicidas glifosato. O desenvolvimento do sintoma adicional além deste período duraante a maior parte não foi observado, indicando que este fenômeno não é um efeito sistêmico. Além disso, a expressão de sintoma parece ser ligeiramente ativada.
- 10 Sem ser limitado a qualquer teoria particular, estas observações sugerem que a necrose induzida por PMIDA pode operar através de um mecanismo similar àquele observado com herbicidas que funcionam através da inibição da enzima protoporfirinogênio-oxidase (PPO). PPO é inibido por uma faixa ampla de herbicidas, tais como, os difeniléteres, oxadiazóis, imi-
- 15 das cíclicas, fenil pirazóis e derivados de piridina. PMIDA pode agir através do mesmo mecanismo como aqueles herbicidas onde o rompimento da membrana é iniciado pela inibição de PPO nos últimos estágios de trilhas heme biossintéticas e de clorofila induzindo a uma formação de intermediários fitotóxicos tais como radicais livres resultando em necrose de tecido.
- 20 Mais particularmente, acredita-se que PPO catalise a oxidação de protoporfirinogênio IX (PPGIX) em protoporfirina IX (PPIX). A inibição de PPO induz a um acúmulo de PPGIX, o primeiro precursor de clorofila absorvente de luz. O acúmulo de PPGIX é aparentemente transitório quando ele transborda seu ambiente normal na membrana tilacóide e oxida em PPIX. Esta oxidação
- 25 pode ser catalisada por uma enzima *plasmalemma* que tem atividade protox, porém é insensível a, é acreditado, PMIDA. PPIX formado de seu ambiente nativo provavelmente é separado de Mg quelatase e outras enzimas de trilha que normalmente previne o acúmulo de PPIX. A absorção de luz por PPIX aparentemente produz PPIX de estado tripleto que interage com o oxigênio
- 30 de estado de solo para formar oxigênio singleto. Tanto o PPIX tripleto quanto o oxigênio singleto pode abstrair um hidrogênio de lipídeos insaturados, produzindo um radical de lipídeo e iniciando uma reação de cadeia de peroxida-

ção de lipídeo. Os lipídeos e proteínas são presos e oxidados, resultando em perda de clorofila e carotenóides e em membranas gotejantes que permitem células e organelas celulares secarem e desintegrarem-se rapidamente. Quotação de *Herbicida Handbook* (William K. Vencill ed., Weed Science Society of America, 8ª edição, páginas 69 e 329-330, (2002)).

A expressão de necrose de folha induzida por PMIDA e a gravidade do dano da folha resultante são enormemente dependentes das condições de crescimento predominantes e fatores ambientais e é de modo geral mais severa quando a concentração de PMIDA em uma composição herbicida de glifosato e taxa de aplicação aumenta. Mais particularmente, as condições que favorecem lento metabolismo na planta de algodão ou estresse metabólico de modo geral seguindo aplicação de glifosato parecem ser um fator chave que contribui para o início e gravidade de necrose de folha. Por exemplo, observou-se que a exposição a baixas temperaturas é um contribuidor para dano de folha induzido por PMIDA observado em estufa e ambientes de câmara de desenvolvimento. Descobriu-se que as plantas de algodão tolerantes ao glifosato que experimental condições de crescimento "frias" (isto é, temperaturas máximas de cerca de 27°C (80°F) ou menos) seguindo a aplicação folhear de herbicidas de glifosato têm tendência significantemente aumentada para exibir dano de folha quando comparado a plantas que experimentam condições de crescimento "quentes" (isto é, temperaturas máximas de cerca de 32°C (90°F)). Plantas de algodão experimentando temperaturas máximas de cerca de 21°C (70°F) seguindo aplicação de glifosato mostrou uma quantidade similar de dano de folha quando comparado a plantas desenvolvidas a 27°C (80°F). Observou-se que as condições de crescimento frias seguindo a aplicação de glifosato produziu dano de folha significantemente maior do que as condições de desenvolvimento frias experimentadas antes do tratamento de glifosato. Acredita-se que o metabolismo da planta de algodão em temperaturas de crescimento de pelo menos cerca de 32°C (90°F) é suficiente para superar os efeitos de níveis de PMIDA tipicamente presentes na composição de glifosato, porém a 80°F (27°C) e temperaturas menores de crescimento máximo, o metabolismo de planta pode ser bastan-

te lento para superar estes efeitos, com dano de folha resultante.

Se a necrose induzida por PMIDA for observada, o dano pode variar de lesões necróticas menores afetando em média cerca de 1% a cerca de 5% da área de superfície da folha total da planta a lesões necróticas mais pronunciadas afetando em média cerca de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% ou mais da área de superfície da folha total das plantas afetadas. Lesões necróticas menores de modo geral aparecem como lesões múltiplas, muito pequenas, de forma circular e uniformemente distribuídas sobre a superfície da folha de algodão tratada tendo um diâmetro de menos do que cerca de 0,5 cm e e pode coalescer em lesões necróticas maiores na forma de áreas ou emplastros circulares ou irregularmente modeladas maiores sobre a superfície de folha de algodão tratada tendo uma maior dimensão maior do que cerca de 0,5 cm. Em casos severos, lesões necróticas podem tornar-se suficientemente grandes para resultar em dano de folha altamente visíveis, ou mesmo perda das folhas afetadas. A necrose de folha induzida por PMIDA ou morte de tecido é visivelmente distinta de "queima tensoativa" tal como "vidraças de janela" comumente associadas com o uso de certos tensoativos em formulações herbicidas aplicadas às colheitas tolerantes ao glifosato.

De acordo com a presente invenção, uma variedade de estratégias foi planejada para prover controle eficaz de erva daninha em produção de algodão de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato empregando-se composições herbicidas de glifosato ao mesmo tempo que mitigando a necrose induzida por PMIDA a fim de evitar significativo dano de folha à colheita de algodão desenvolvida sob condições ambientais variáveis. Um método geral é controlar ou limitar a concentração de PMIDA no produto de glifosato fabricado e sucessivamente composição de herbicida de glifosato formulada empregando-se o produto de modo que na taxa de aplicação requisitada necessária para atingir o controle de erva daninha adequado na colheita de algodão, necrose significativa de folha não é induzida nas plantas tratadas. Entretanto, em algumas circunstâncias, uma fonte de glifosato fabricado tendo uma concentração suficientemente baixa de PMIDA

pode ser indisponível ou ela pode ser de custo proibitivo ou de outro modo não prático para obter ou produzir um tal produto de glifosato. Conseqüentemente, outro aspecto da presente invenção é incluir em uma composição herbicida de glifosato contendo níveis apreciáveis de PMIDA, certos agentes de proteção que agem para mitigar ou inibir a necrose induzida por PMIDA na colheita de algodão.

Embora a suscetibilidade à necrose induzida por PMIDA seja comum ao algodão de modo geral, este potencial para dano de folha é particularmente problemático em plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato por que estas variedades são construídas para permitir aplicação sobre o topo de herbicidas de glifosato. Conseqüentemente, as estratégias e métodos descritos aqui para mitigar a necrose induzida por PMIDA são particularmente pretendidas para o controle de ervas daninhas em produção de algodão de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato.

Como aqui usado plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato incluem plantas desenvolvidas da semente de qualquer evento de algodão que forneça tolerância ao glifosato e progênie deste tolerante ao glifosato. Tais eventos de algodão tolerante ao glifosato incluem, sem limitação, aqueles que conferem tolerância ao glifosato pela inserção ou introdução, no genoma da planta, da capacidade de expressar várias enzimas EPSPS bacterianas ou de planta variante e nativa por quaisquer métodos de engenharia genética conhecidos na técnica para introduzir segmentos de DNA de transformação em plantas para conferir resistência ao glifosato bem como os eventos de algodão tolerante ao glifosato que conferem tolerância ao glifosato por outros métodos tal como descrito nas Patentes U.S. nºs 5.463.175 e 6.448.476 e Publicação Internacional Nºs WO 2002/36782, WO 2003/092360 e WO 2005/012515.

Exemplos não-limitantes de eventos de algodão transgênico tolerante ao glifosato incluem o evento de algodão ROUNDUP READY comercial em circulação designado 1445 e descrito na Patente U.S. nº 6.740.488. De particular interesse na prática da presente invenção são os métodos para controle de erva daninha em uma colheita de plantas transgênicas de algo-

dão tolerantes ao glifosato em que a resistência ao glifosato é conferida de uma maneira que permite aplicação ao estágio tardio de herbicidas de glifosato sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado pelo glifosato. Exemplos não limitantes de tais plantas transgênicas de algodão tolerantes

5 ao glifosato incluem aquelas desenvolvidas da semente do evento de algodão ROUNDUP READY FLEX (designado MON 88913 e tendo semente representativa depositado com a American Type Culture Collection (ATCC) com o Nº de Acesso PTA-4854) e similar. Os eventos de algodão tolerante ao glifosato e progênie deste como descrito na Publicação Internacional Nº

10 WO 2004/072235. O evento de algodão ROUNDUP READY FLEX MON 88913 e similar. Os eventos de algodão tolerante ao glifosato podem ser caracterizados pelo fato de que o genoma compreende uma ou mais moléculas de DNA selecionado do grupo consistindo em SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, e SEQ ID NO:4; ou o genoma em um método de amplificação

15 de DNA produz um amplicon compreendendo SEQ ID NO:1 ou SEQ ID NO:2; ou a plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende uma característica tolerante ao glifosato que é geneticamente ligada a um complemento de um ácido polinucleico marcador, e a molécula de ácido polinucleico marcador é homóloga ou complementar a uma molécula de

20 DNA selecionada do grupo consistindo em SEQ ID NO:1 e SEQ ID NO:2 como descrito na Publicação Internacional Nº WO 2004/072235, o teor total das quais é incorporado aqui por referência.

Como observado acima, o evento de algodão ROUNDUP READY FLEX MON 88913 provê a aplicação sobre o topo de herbicidas de glifosato em estágios avançados de desenvolvimento da planta sem incorrer

25 em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato (por exemplo, como quantificado, por exemplo, por vazamento de pólen de flor e/ou produção de fios de linho). Quando comparado ao evento de algodão ROUNDUP READY comercial anterior designado 1445, o evento de algodão ROUNDUP READY

30 FLEX MON 88913 é particularmente vantajoso por permitir a aplicação foliar de herbicida de glifosato para controle de erva daninha em uma idade de desenvolvimento caracterizada por pelo menos cinco nodos de folha pre-

sentes em uma planta de algodão da colheita. Como aqui usado, um nodo tendo uma ramificação de folha é referido como um nodo de folha de acordo com o método de nodo convencional usado na avaliação da idade de desenvolvimento da planta de algodão. Além disso, cotilédones são folhas originalmente contidas na semente e não são consideradas como folhas ou nodos de planta para os propósitos de determinação do estágio de desenvolvimento de algodão. Isto é, como de modo geral aceito por aqueles versados na técnica e como aqui empregado, o termo ponto de ligação do cotilédone é referenciado como o Nodo 0. O quinto e subsequente nodos de folha são tipicamente as primeiras ramificações reprodutivas (isto é, frutificação) e pode desenvolver um botão de frutificação e folha associada. Um nodo de folha tendo uma ramificação reprodutiva pode ser referenciado como um nodo reprodutivo. As plantas de algodão podem desenvolver-se tanto quanto cerca de 25 nodos de folha, com nodos 5-25 potencialmente desenvolvendo-se em nodos reprodutivos. Na prática de controle de erva daninha em uma colheita de algodão tolerante ao glifosato transgênico desenvolvido de semente de evento de algodão ROUNDUP READY FLEX MON 88913 ou eventos de algodão similares e progênie destes, as formulações herbicidas de glifosato podem ser aplicadas sobre o topo da colheita em idades de desenvolvimento mais avançadas caracterizadas, por exemplo, por seis, dez, doze, quatorze ou mais nodos de folha presentes em uma planta de algodão da colheita e até e incluindo extremidade sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à colheita. A formulação herbicida de glifosato pode ser aplicada sobre o topo da colheita de algodão em vários intervalos de desenvolvimento avançado, caracterizado, por exemplo, por seis ou mais nodos de folha e não mais do que dez, doze, quatorze, dezesseis, dezoito, vinte ou vinte e cinco nodos de folha em uma planta de algodão da colheita. As estratégias e métodos descritos aqui para mitigar a necrose induzida por PMIDA são particularmente vantajosas em métodos de controle de erva daninha usados em cultivo de algodão ROUNDUP READY FLEX e eventos similares que permitem tal aplicação sobre o topo em estágio tardio de herbicidas de glifosato uma vez que o aparecimento de lesões necróticas sobre

as plantas tratadas de algodão pode parecer ser mais pronunciado devido à canopia mais totalmente desenvolvida e maior área de folha disponível.

Empregando os vários estágios descritos em detalhes abaixo, a necrose de folha induzida por PMIDA em algodão transgênico tolerante ao glifosato pode ser substancialmente evitada sob condições de crescimento relevantes ou pelo menos suficientemente mediada ou inibida. A extensão de necrose de folha é facilmente quantificada por biólogos e técnicos de planta através de avaliação visual da área de quaisquer lesões necróticas com relação à área de superfície de folha total das plantas de algodão seguindo o tratamento com um herbicida de glifosato. Na prática dos métodos de controle de erva daninha da presente invenção, lesões necróticas induzidas por PMIDA sobre a superfície das folhas das plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato são de modo geral inibidas, de modo a em média ser responsável por não mais do que cerca de 25% da área total da folha das plantas da colheita tratada. Preferivelmente, as lesões necróticas sobre a superfície das folhas das plantas de algodão tratadas de acordo com a presente invenção na média responsável por não mais do que cerca de 20%, e ainda mais preferivelmente não mais do que cerca de 15% da área total da folha das plantas da colheita tratada. Praticando as modalidades mais preferidas da presente invenção descritas aqui, as lesões necróticas induzidas por PMIDA sobre a superfície das folhas das plantas de algodão podem ser vantajosamente inibidas de modo a na média responsável por não mais do que cerca de 10% ou não mais do que cerca de 5% da área total da folha das plantas da colheita tratada. De acordo com modalidades especialmente preferidas da presente invenção, o início de necrose induzida por PMIDA é substancialmente evitada sob todas as condições de crescimento pertinentes incluindo aquelas observadas acima e descritas abaixo que podem de outro modo tender à realçar o início e severidade de Necrose induzida por PMIDA.

Como observado acima, o início e severidade de necrose induzida por PMIDA de folha em plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato é dependente das condições de desenvolvimento predominantes,

bem como a concentração de PMIDA no herbicida de glifosato aplicado às plantas. De acordo com a presente invenção, foi determinado que sob muitas condições de desenvolvimento e em taxas de aplicação de glifosato típicas necessárias para controle de erva daninha adequado (por exemplo, em

5 taxas de cerca de 0,34 a cerca de 0,51 kg (0,75 a cerca de 1,125 lb) de equivalente ácido de glifosato/A ou cerca de 0,84 a cerca de 1,26 kg equivalente ácido de glifosato/ha) necrose de folha induzida por PMIDA significativa pode de modo geral ser evitada controlando a concentração de PMIDA na

10 composição herbicida de glifosato tal que a taxa de aplicação de PMIDA seja de não mais do que cerca de 2,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare, preferivelmente não mais do que cerca de 2,2 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare, mais preferivelmente não mais do que cerca de 2 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare, e ainda mais preferivelmente não mais do que cerca de 1,7 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare.

15 Entretanto, por que a suscetibilidade da planta de algodão à necrose induzida por PMIDA é dependente das condições ambientais que podem variar amplamente de um local de crescimento para outro e em toda a estação de crescimento, a fim de fornecer um fator seguro e mais consistentemente evitar o risco de expressão de dano à folha, é preferido controlar a concentração

20 de PMIDA em composição de herbicida glifosato e a frequência de aplicação da composição às plantas de algodão para também reduzir a taxa de aplicação de PMIDA a não mais do que cerca de 1,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare, ainda mais preferivelmente não mais do que cerca de 1,2 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare, e ainda preferivelmente não mais do que cerca de 1 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare.

25 De acordo com modalidades ainda mais preferidas da presente invenção, a concentração de PMIDA em composição de herbicida glifosato e a frequência de aplicação da composição são controladas tal que a taxa de aplicação de PMIDA não seja mais do que cerca de 0,7 g de equivalente

30 ácido de PMIDA por hectare, ainda mais preferivelmente não mais do que cerca de 0,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare e especialmente não mais do que cerca de 0,25 g de equivalente ácido de PMIDA por hecta-

re.

Como evidente para aqueles versados na técnica, com base em taxas de aplicação de glifosato típicas necessárias para controle adequado de erva daninha em algodão transgênico tolerante ao glifosato (por exemplo, em taxa de cerca de 0,34 a cerca de 0,51 kg (0,75 a cerca de 1,125 lb) de equivalente ácido de glifosato/A ou cerca de 0,84 a cerca de 1,26 kg de equivalente ácido de glifosato/ha), uma composição incluindo a concentração de PMIDA na formulação herbicida de glifosato aplicada às plantas, concentrados dos quais tais formulações são preparadas e finalmente uma composição do produto de glifosato de grau técnico fabricado, do qual tais composições são preparadas, podem facilmente ser determinadas. Os processos de fabricação de glifosato tais como aqueles que incluem a clivagem oxidativa de um substrato de PMIDA ou aqueles que utilizam glicina, podem ser facilmente praticados ou modificados para produzir um produto de N-(fosfonometil)glicina de grau técnico de ensaio de glifosato suficiente e tendo uma concentração de PMIDA adequada para produzir composições de glifosato herbicidas capazes de atingir taxas de aplicação de PMIDA a fim de não induzir significativa necrose de folha nas plantas tratadas. As estratégias de processo exemplares para produzir produtos de glifosato de grau técnico fabricada tendo teor de PMIDA suficientemente baixo são descritas em detalhes abaixo.

Em algumas situações, uma fonte de glifosato fabricado tendo uma concentração suficientemente baixa de PMIDA pode estar indisponível ou pode ser de custo proibitivo ou de outro modo impraticável para obter ou produzir um tal produto de glifosato. Isto é, não pode sempre ser praticável ou economicamente prática para controlar a concentração de PMIDA em composição de herbicida glifosato aplicado às plantas de algodão na taxa necessária para obter controle de erva daninha ao mesmo tempo que minimizando a taxa de aplicação de PMIDA em uma extensão suficiente para evitar a indução de necrose de folha significativa nas plantas tratadas. Entretanto, de acordo com outro aspecto da presente invenção, a composição de herbicida de glifosato contendo níveis apreciáveis de PMIDA (por exemplo,

correspondendo a uma taxa de aplicação em excesso de cerca de 2,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare e até a cerca de 5 g ou 10 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare ou maior) que podem de outro modo induzir à necrose de folha pode ser profegidda pela inclusão de certos agentes de proteção de PMIDA ou protetores que agem para mitigar ou inibir a necrose induzida por PMIDA na colheita de algodão. Além disso, mesmo formulações de herbicida de glifosato contendo níveis reduzidos de PMIDA suficiente para atingir uma taxa de aplicação de PMIDA de não mais do que cerca de 2,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare podem também incluir um agente de proteção como uma medida adicionada de proteção contra a necrose induzida por PMIDA.

Diversas classes de agentes de proteção de PMIDA adequados para a inclusão em composições herbicidas de glifosato contendo PMIDA têm sido descritas. Alguns destes agentes de proteção são acreditados inibirem a necrose de folha induzida por PMIDA significante inibindo a formação de radicais livres fitotóxicos nos tecidos de plantas de algodão que podem de outro modo induzir ao rompimento de membrana e morte de tecido. Exemplos não limitantes de agentes de proteção que interrompem a formação de radical livre, resultantes da captação de PMIDA nos tecidos folheares das plantas de algodão tratadas, incluem antioxidantes, certos íons de metal e compostos absorventes de luz.

Antioxidantes são acreditados mitigar a necrose de folha induzida por PMIDA por recuperação e destruição dos radicais livres gerados nas plantas de algodão tratadas. Realmente, a redução obsesrvada de necrose induzida por PMIDA através do uso de antioxidantes de acordo com a presente invenção é outra evidência de que o fenômeno de necrose é pelo menos em parte o resultado de formação de radical livre. Mais particularmente, os antioxidantes adicionados às formulações de glifosato da presente invenção são acreditados recuperarem os radicais livres e retardarem a oxidação de materiais e planta orgânicos tais como lipídeos e proteínas que podem resultar em dano ao tecido de planta tal como por perda de clorofila e carotenóides e em membranas celulares gotejantes com concomitante secagem

e desintegração da célula e organela celular.

Tais antioxidantes adequados ou recuperadores de radical livre incluem aqueles considerados como de modo geral reconhecidos como seguros (GRAS) como especificado em 21 C.F.R. §182. Por exemplo, os anti-

5 oxidantes de proteção podem ser selecionados de ácido ascórbico, ácido desidroascórbico, palmitato de ascorbila, estearato de ascorbila, ascorbato de sódio, ácido sórbico, sorbato de sódio, sorbato de potássio, anoxômero, retinol, resorcinol, os vários tocoferóis e tocofatrienos (por exemplo, acetato e D- α -tocoferila, succinato de ácido de D- α -tocoferila, D- β -tocoferol, D- γ -

10 tocoferol, D- δ -tocoferol, D- α -tocotrienol, D- β -tocotrienol, D- γ -tocotrienol, DL- α -tocoferol, acetato de DL- α -tocoferila, succinato de cálcio de DL- α -tocoferila, nicotinato de DL- α -tocoferila, oleato/linoleato de DL- α -tocoferila e os derivados ou formas estereo isoméricas destes), hidroquinona, hidroxito-

15 lueno butilado (BHT), hidroxianisol butilado (BHA), hidroquinona de t-butila (TBHQ), galato e propila, galato de dodecila, galato de isoamila, galato de octila, coenzima-Q reduzida, flavonas e isoflavonas tais como apigenina, quercetina, genisteína e daidzeína, picnogenol, ubiquinona, ubiquinol, glutamato de monossódio, hidroximetilfenol butilado, tiodipropionato dilaurila, tetraacetato de etilenodiamina de dissódio, ácido tartárico, ácido eritórbito,

20 eritorbato de sódio, etoxiquina, protocatecuato de etila, resina guaiac, goma guaiac, citrato de isopropila, citrato de monoglicerídeo, lecitina, ácido nordiidroguaiarético, ácido fosfórico, lactato de potássio, metabissulfito de potássio, sulfito de potássio, hipofosfito de sódio, lactato de sódio, metabissulfito de sódio, sulfito de sódio, tiosulfato de sódio, cloreto estanoso, butilidroqui-

25 nona terciária, 3-t-butil-4-hidroxianisol, ascorbato de cálcio, EDTA de dissódio de cálcio, catalase, galato de cetila, extrato de cravo da índia, extrato de grão de café, 2,6-di-t-butilfenol, citrato de dissódio, ácido edético, 6-etóxi-1,2-diidro-2,2,4-trimetilquinolina, galato de etila, maltol de etila, extrato de eucalipto, ácido fumárico, extrato de gentian, glicose oxidase, heptil parabeno,

30 hesperetina, 4-hidroximetil-2,6-di-t-butilfenol, ácido N-hidroxissuccínico, suco de limão, sólidos de suco de limão, maltol, galato de metil, metilparabeno, fosfatidilcolina, extrato de pimenta, bissulfeto de potássio, anidro de tartarato

de sódio de potássio, extrato de farelo de arroz, extrato de rosemary, extrato de sálvia, ascorbato de sódio, eritorbato de sódio, hipofosfato de sódio, hipofosfato de sódio, pentaidrato de tiossulfato de sódio, farinha de soja, sacarose, α -terpineol, tocoferol, D- α -tocoferol, DL- α -tocoferol, acetato de tocoferila, acetato de D- α -tocoferila, acetato de DL- α -tocoferila, 2,4,5-triidroxibutirofenona, óleo de germe de trigo, ácido tiodipropiônico e misturas destes. Em alguns casos, uma combinação de antioxidantes é usada como o agente de proteção, em que os antioxidantes trabalham juntos para produzir um efeito na mitigação da necrose induzida por PMIDA que é maior do que aquela obtida empregando-se uma quantidade comparável de cada antioxidante individualmente.

Resultados experimentais indicam que todos os antioxidantes avaliados mostraram alguma capacidade de neutralizar a necrose induzida por PMIDA em algodão tratado com glifosato. De acordo com uma modalidade preferida, o agente de proteção antioxidante é selecionado de hidroquinona, resorcinol, BHA, BHT e misturas destes.

A quantidade requisitada de antioxidante para adicionar às composições herbicida de glifosato para evitar significativa necrose induzida por PMIDA nas plantas de algodão tratadas, depende da concentração de PMIDA, o antioxidante selecionado ou combinação de antioxidantes e a capacidade relativa do agente de proteção antioxidante para recuperar radicais livres e pode ser facilmente determinada empiricamente por alguém versado na técnica através de experimentação de rotina. O agente de proteção compreendendo um ou mais antioxidantes é preferivelmente adicionada às composições herbicidas de glifosato, incluindo concentrados e misturas de tanque, em uma relação molar para PMIDA de cerca de 50:1 a cerca de 1:1, de cerca de 40:1 a cerca de 1:1, de cerca de 30:1 a cerca de 1:1, de cerca de 20:1 a cerca de 1:1, de cerca de 15:1 a cerca de 1:1, de cerca de 10:1 a cerca de 1:1, de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:1, ou even de cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

Certos íons de metal presentes na composição herbicidas de glifosato podem também agir como um agente de proteção para mitigar a

necrose de folha induzida por PMIDA nas plantas de algodão tratadas. PMIDA, em virtude da presença de carboxila e grupos de fosfometila ou ligados, pode funcionar como um forte agente de complexação e pode quelar ou de outro modo ligar-se com íons de metal livres em solução e desse modo

5 ser seqüestrado (por exemplo, não absorver para dentro dos tecidos folheares da planta de algodão) ou de outro modo tornado bioinativo para a planta de algodão. PMIDA presente nas composições de glifosato é acreditado seletivamente ligar-se ou de outro modo formar um complexo (por exemplo, um complexo de coordenação (II) ou (III) ou quelato) ou sal com íons de metal e

10 desse modo torná-lo biologicamente indisponível na formação de radicais livres na planta de algodão. Isto é, o íon de metal adicionado a uma composição é submetido à formação de um complexo ou sal com PMIDA (por exemplo, ácido N-(fosfometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste). De modo importante, PMIDA

15 forma complexos mais estáveis com tais íons de metal do que faz o glifosato, de modo que o PMIDA e não o glifosato seletivamente complexa-se ou liga-se com os íons de metal, desse modo evitando impacto negativo significativo sobre a atividade herbicida que ocorreria se uma quantidade significativa de glifosato fosse tornada inativa por complexação ou ligação com o

20 íon de metal.

O íon de metal adicionado à composição de glifosato como um agente de proteção de PMIDA pode ser qualquer metal de transição ou outro metal e é preferivelmente agronomicamente aceitável e reconhecido como inerte para uso permitido em composições herbicidas agrícolas. Exemplos

25 não-limitantes adequados de agentes de proteção de íon de metal incluem alumínio, antimônio, ferro, cromo, níquel, manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, titânio, molibdeno, estanho, bário e misturas destes. Em uma modalidade preferida, o íon de metal é selecionado de alumínio, cobre, ferro, zinco e misturas destes. Em outra modalidade preferida, o agente de proteção

30 compreende íons de ferro ou uma mistura de íons de ferro e íons de zinco ou uma mistura de íons de ferro e íons de cobre. Em uma modalidade preferida, o agente de proteção de íon de metal adicionado à composição

herbicida para complexação seletiva ou ligação com PMIDA compreende um íon de metal polivalente (por exemplo, Fe(III), Al(III), Zn(II), e Cu(II)).

O íon de metal introduzido nas composições herbicidas de glifosato pode ser derivado de vários sais (por exemplo, o sal de um ácido forte tal como um cloreto de metal ou sulfato de metal ou um sal de um ácido di-, tri- ou outro policarboxílico ou derivado) ou outros compostos por dissociação ou dissolução na composição ou do metal elementar. Os compostos de fonte adequada para os íons de metal incluem, sem limitação, cloreto de alumínio, hidróxido de alumínio, óxido de alumínio, sulfato de alumínio, trióxido de antimônio, carbonato de bário, sulfato de bário, 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 de amônio férrico, cloreto férrico, óxido férrico, hidrato de óxido férrico, sulfato férrico, sulfato de amônio ferroso, óxido ferroso, sulfato ferroso, ferro, sais de ferro de di-, tri- ou outros ácidos policarboxílicos tais como citrato de ferro, óxido de hidróxido de ferro, óxido ferrosiférico, cloreto de níquel, acetato de níquel, sulfato de níquel, sulfato de alumínio de potássio, permanganato de potássio, aluminato de sódio, fosfato de alumínio de sódio, cromato de sódio, etilenodiaminatetraacetato de ferro(III) de sódio, molibdato de sódio, permanganato de sódio, silicato de alumínio de potássio de sódio, óxido de estanho, sulfato de titânio, sulfato de vanadila, acetato de zinco, cloreto de zinco, hidróxido de zinco, óxido de ferro de zinco, naftenato de zinco, óxido de zinco, sulfato de óxido de zinco ($\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)$), sulfato de zinco (básico), sulfato de zinco (monohidrato) e misturas destes.

Em uma modalidade preferida, o agente de proteção de íon de metal adicionado à composição herbicida para complexação seletiva ou ligação com PMIDA compreende ferro polivalente (por exemplo, Fe(III)) e é derivado de sulfato de amônio férrico, cloreto férrico, óxido férrico, hidrato de óxido férrico, sulfato férrico, sulfato de amônio ferroso, óxido ferroso, sulfato ferroso e/ou sais de ferro de di-, tri- ou outros ácidos policarboxílicos tais como citrato de ferro. Em uma modalidade preferida, um agente de proteção compreendendo íons de ferro polivalente em composição herbicida de glifosato

sato é derivado de sulfato férrico, cloreto férrico e/ou citrato de ferro.

Quando preparando o concentrado de glifosato composições contendo certos agentes de proteção de íon de metal tais como ferro derivado de óxido de ferro, cloreto férrico ou sulfato férrico, pode ser necessário

5 primeiro misturar o íon de metal com um ligando solubilizante ou estabilizante adequado (sL) em uma solução aquosa antes de combiná-la com o glifosato contendo PMIDA. Por exemplo, soluções aquosas do íon de metal e solubilizante de ligando podem ser misturadas e em seguida a mistura combinada com o glifosato e outros componentes da composição. Esta prática

10 inibe a precipitação de um sal de metal de glifosato e/ou uma precipitação de hidróxido de metal na composição, desse modo tornando o íon de metal indisponível para complexação ou ligação com PMIDA. A severidade destes resultados de solubilidade parece ser um pouco dependente da identidade do sal de metal de glifosato incluído em uma composição concentrada e, por

15 exemplo, é mais problemático quando preparando as composições concentradas protegidas por ferro contendo o sal de potássio de glifosato quando comparado ao sal de isopropilamina de glifosato. O ligando solubilizante ou estabilizante, é selecionado para (1) formar um complexo com o íon de metal com suficiente estabilidade para ser competitivo com a estabilidade do com

20 plexo de metal de glifosato e suficientemente estável para prevenir qualquer hidrólise de sal de metal em hidróxidos de metal no pH da composição (tipicamente pH de 4 a 5); e (2) formar um complexo mais fraco do que aquele formado por PMIDA, desse modo permitindo o PMIDA deslocar-se e substituir este ligando solubilizante do metal na composição final. As constantes

25 de formação de metal-ligando são usadas para quantificar a estabilidade do complexo, e podem ser facilmente determinadas por titulação potenciométrica ou encontradas na literatura. A estabilidade do complexo para o solubilizante de ligando pode também ser controlada ajustando-se a quantidade usada com relação ao íon de metal. Especificamente, a relação molar de

30 solubilizante de ligando para íon de metal é otimizada para eliminar os efeitos adversos que são observados em atividade herbicida e homogeneidade de formulação, detalhada acima, quando simples, os íons de metal aquosos

são usados. Esta relação molar é tipicamente maior do que 1, e é usualmente de cerca de 1,5 a cerca de 4 (sL/metal). A composição desse modo conterá três materiais primários capazes de complexação ou ligação com o íon de metal (isto é, a fim de diminuir a estabilidade, diminuindo a constante de formação de metal-ligando $PMIDA > sL \approx$ glifosato). Exemplos de ligando solubilizantes adequados incluem poliacidos (por exemplo, ácidos policarboxílicos) e ácidos de hidroxila como o ácido cítrico, ácido glicônico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido glutárico, ácido dimetilglutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido pimélico, ácido tartrônico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodióico, ácido 1,13-tridecanodióico, ácido glutâmico, ftálico, ácido isoftálico, ácido láctico, ácido tereftálico, ou um anidrido, éster, amida, haleto, sal ou precursor de quaisquer destes ácidos, compostos de poliálcool como frutose e catecol, aminoácidos, proteínas e polissacarídeos. De acordo com uma modalidade preferida, o ligando solubilizante compreende um ácido policarboxílico tal como o ácido cítrico.

Uma complicação adicional existe com soluções aquosas de ferro(III). Em um pH de até cerca de 2, ferro férrico tem uma forte tendência para hidrolisar para formar uma espécie binuclear, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}$ e em um pH acima de cerca de 2 a 3 espécies de Fe-OH polinucleares. O último resulta na precipitação de óxido férrico coloidal ou hidroso. Composições de glifosato têm um pH em torno de 4,5 unidades. Entretanto, este problema pode igualmente ser superado empregando-se um solubilizante de ligando adequado como descrito acima. O solubilizante de ligando selecionado (por exemplo, ácido cítrico, frutose) possui constantes de estabilidade de metal menores do que aquela de PMIDA, para permitir o PMIDA deslocar o ligando solubilizante, porém estável o suficiente para impedir a hidrólise de Fe(III) como descrito acima. Como uma alternativa para ou em adição ao emprego de um solubilizante de ligando para superar os resultados de solubilidade e precipitação que podem surgir quando da preparação de composições de concentrado de glifosato contendo certos agentes de proteção de íon de metal, pode ser vantajoso usar uma mistura de íons de metal para preparar um

concentrado protegido adequado. Por exemplo, uma combinação de íons de ferro e íons de zinco ou uma combinação de íons de ferro e íons de cobre pode ser usada.

A quantidade de agente de proteção de íon de metal introduzida em uma composição com relação a PMIDA é selecionada para assegurar a redução de PMIDA livre (isto é, não-ligado ou não-complexado) em um nível suficientemente baixo a fim de não induzir significativa necrose de folha na colheita de algodão e pode ser facilmente determinada através de experimentação de rotina. A relação molar minimamente eficaz de agente de proteção de íon de metal para PMIDA na composição herbicida de glifosato depende da concentração de PMIDA. Quando a concentração de PMIDA no produto de glifosato fabricado, do qual as composições de glifosato herbicidas, tais como concentrados e misturas de tanque são preparadas aumente, uma relação molar menor de agente de proteção de íon de metal para PMIDA (por exemplo, mesmo menos do que 1:1) pode ser eficazmente utilizada na composição e resultados satisfatórios obtidos visto que PMIDA biologicamente ativo livre na composição pode ser reduzido pelo agente de proteção em um nível que impede significativa necrose induzida por PMIDA nas plantas de algodão tratadas na taxa de aplicação designada. O agente de proteção compreendendo um ou mais íons de metal é de modo geral adicionado às composições herbicidas de glifosato, incluindo concentrados e misturas de tanque, em uma relação molar para PMIDA de pelo menos cerca de 0,15:1, pelo menos cerca de 0,2:1, pelo menos cerca de 0,25:1, pelo menos cerca de 0,3:1, pelo menos cerca de 0,35:1, pelo menos cerca de 0,4:1 e preferivelmente em uma relação molar para PMIDA de pelo menos cerca de 0,45:1, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 0,55:1, pelo menos cerca de 0,6:1, pelo menos cerca de 0,65:1, pelo menos cerca de 0,7:1, pelo menos cerca de 0,75:1, pelo menos cerca de 0,8:1, pelo menos cerca de 0,85:1, pelo menos cerca de 0,9:1 ou ainda pelo menos cerca de 0,95:1. Tipicamente, a relação molar do agente de proteção de íon de metal para PMIDA na composição de herbicida de glifosato não é mais do que cerca de 25:1, não mais do que cerca de 20:1, não mais do que cerca de 15:1, não

mais do que cerca de 10:1, não mais do que cerca de 5:1, não mais do que cerca de 4:1, não mais do que cerca de 3:1 e preferivelmente não mais do que cerca de 2.5:1. Frequentemente a concentração de PMIDA no produto de glifosato fabricado é suficientemente elevada, tal que a relação molar do agente de proteção de íon de metal para PMIDA na composição de herbicida de glifosato incluindo concentrados e misturas de tanque é pelo menos de cerca de 0,5:1, tipicamente de cerca de 0,5:1 a cerca de 25:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de 4:1, preferivelmente de cerca de 1:1 a cerca de 3:1, mais preferivelmente de cerca de 1:1 a cerca de 2.5:1, e ainda mais preferivelmente de cerca de 1:1 a cerca de 2:1. A utilização de um agente de proteção de íon de metal nas composições herbicidas de glifosato da presente invenção permite uma taxa de aplicação de PMIDA biologicamente ativo, livre, ser reduzido para não mais do que cerca de 2,5 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare e menos (por exemplo, como observado acima, e preferivelmente não mais do que cerca de 1,5 g, mais preferivelmente não mais do que cerca de 1,2 g, mais preferivelmente não mais do que cerca de 1 g, ainda mais preferivelmente não mais do que cerca de 0,7 g, todavia mais preferivelmente não mais do que cerca de 0,5 g e especialmente não mais do que cerca de 0,25 g de equivalente ácido de PMIDA por hectare) e desse modo inibe significativa necrose induzida por PMIDA nas plantas de algodão tratadas.

Na prática das várias modalidades da presente invenção, pode ser necessário determinar o teor de PMIDA de um material tal como produto de glifosato fabricado usado na formulação de concentrados, misturas de tanque ou outras formas de composições herbicidas ou um conteúdo de PMIDA das composições herbicidas formuladas sozinhas, por exemplo, para determinar se um agente de proteção é necessário, a quantidade de agente de proteção a ser empregada, bem como para assegurar concordância com

as especificações de composição estabelecidas. Métodos analíticos para determinar o conteúdo de PMIDA estão para aqueles versados na técnica. Um tal método empregando um procedimento de cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) é descrito no Exemplo 3 abaixo.

5 Similarmente, na prática da modalidade descrita aqui, requerendo o uso de certos agentes de proteção de íon de metal, pode ser necessário precisamente determinar o teor de íon de metal de uma composição herbicida de glifosato. Métodos para analisar um produto ou material para determinar a concentração de íons de metal tais como aqueles descritos aqui
10 adequados para uso como um agente de proteção são igualmente disponíveis para aqueles versados na técnica. A título de exemplo, concentrações de traço de ferro em materiais usados e produzidos na prática da presente invenção podem ser avaliadas empregando-se o método de teste com base na determinação fotométrica do complexo de 1,10-fenantrolina formado com
15 o íon de ferro(II) descrito em ASTM E 394-94.

De acordo com outra modalidade da invenção, o agente de proteção incluído na composição de herbicida de glifosato compreende um composto absorvente de luz que age para proteger a planta de algodão tratada de espectros de luz particulares para inibir a produção de radical livre
20 associado com necrose fotoativada induzida por PMIDA. De modo geral, o composto absorvente de luz é selecionado a fim de preferencialmente bloquear pelo menos uma porção do espectro de luz visível próximo do(s) comprimento(s) de onda associados com produção de radical livre induzida por PMIDA na planta de algodão tratada e para transmitir outras porções do espectro de luz visível necessário para fotossíntese adequada e saudável da
25 planta.

Compostos absorventes de luz adequados incluem certas tintas tais como tinta amarela FD&C Nº5 (comumente conhecida como tartrazina e tendo o nome químico de sal de trissódio de 3-carbóxi-5-hidróxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenilazopirazol), FD&C Blue Nº1, FD&C Red Nº40, FD&C
30 Red Nº33, FD&C Violet Nº1, Fast Green FCF, metileno azul e misturas destes. A tartrazina tendo uma absorvência de luz máxima em um comprimento

de onda de cerca de 425 nm, foi testada como um agente de proteção em soluções de spray de glifosato e descobertas significativamente diminuir a necrose induzida por PMIDA nas plantas de algodão tratadas. A quantidade de tartrazina ou outro composto absorvente de luz introduzida em uma composição como um agente de proteção é selecionada para assegurar a absorvência de pelo menos uma porção do espectro de luz visível próximo ao(s) comprimento(s) de onda associados com produção de radical livre induzida por PMIDA na planta de algodão tratada a fim de reduzir a formação de radicais livres para um nível suficiente para não induzir significativa necrose de folha na colheita de algodão e pode ser facilmente determinada através de experimentação de rotina. Por exemplo, o agente de proteção compreendendo tartrazina ou outra tinta é de modo geral adicionado às composições herbicidas de glifosato, incluindo concentrados e misturas de tanque, em uma quantidade suficiente, tal que pelo menos cerca de 50, 60, 70, 80 ou 90% ou mais da luz incidente no(s) comprimento(s) de onda relevantes sejam absorvidos. A quantidade preferida depende da identidade da tinta ou outro composto absorvente de luz e a capacidade relativa do material para absorver luz incidente no(s) comprimento(s) de onda relevantes associada com a produção de radical livre induzido por PMIDA. Algumas tintas e outros compostos absorventes de luz têm uma tendência a degradar ou enfraquecer em tempo prolongado ou em exposição à luz. Conseqüentemente, na prática desta modalidade da invenção, pode ser útil incorporar a tinta ou outro composto absorvente de luz na composição de glifosato exatamente antes do uso ou tomar outras medidas para assegurar que a atividade de proteção da tinta não seja significativamente diminuída.

Umectantes são outra classe de agentes de proteção que podem ser empregados na prática da presente invenção para inibir a necrose induzida por PMIDA em plantas de algodão tratadas. Umectantes são acreditados mitigarem a necrose induzida por PMIDA protegendo ou ajudando no reparo de membranas celulares nos tecidos folheares das plantas de algodão danificados por radicais livres e/ou modificando ou alterando a interface da formulação de superfície de folha/herbicida, desse modo afetando a cap-

tação de PMIDA. Sem ser ligado por qualquer teoria particular, é postulado que umectantes possam ser capturados nos entremeios das superfícies da parede celular, onde eles agem como um agente higroscópico, desse modo aumentando a quantidade de água mantida nesta área. Os umectantes empregados nas composições desta invenção são preferivelmente solúveis em água e são substancialmente não-ionizáveis. Por substancialmente não-ionizável entende-se que nenhuma significativa ou detectável desassociação em água ocorre. Tais umectantes podem ser empregados em adição a ou substituídos parcialmente pelo componente de água das composições herbicidas de glifosato inventivas.

Exemplos de umectantes adequados incluem, sem limitação, materiais selecionados do grupo consistindo em glicerina, uréia, guanidina, ácido glicólico e sais de glicolato (por exemplo, amônio e amônio de alquila quaternária), ácido láctico e sais de lactato (por exemplo, amônio e amônio de alquila quaternária), álcoois de poliidroxi tais como sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol, hexanotriol (por exemplo, 1,2,6-hexanotriol), 1,4-butanodiol, tetrametil-6-decino-4,7-diol, éter de pentaeritritol de PEG-5, sorbitol de poliglicerilal, dietileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, hexileno glicol e os similares, polietileno glicóis, açúcares e amidos (por exemplo, sacarose), derivados de açúcar e amido (por exemplo, glicose alcoxilada, polissacarídeos parcialmente hidrolizados hidrogenados e hidrolisado de amido hidrogenado), ácido hialurônico, monoetanolamina de lactamida, monoetanolamina de acetamida, 2-pirrolidona-5-carboxilato de sódio, colágeno, gelatina, 10 a 20 mols de etoxilatos ou propoxilatos de glicose (por exemplo, GLUCAM E-20) e misturas destes. Os umectantes preferidos incluem sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol e derivados e misturas destes.

O umectante é preferivelmente adicionado às composições de glifosato, incluindo concentrados e misturas de tanque, em um excesso molar para PMIDA, por exemplo, em uma relação molar para PMIDA de cerca de 1000:1 a cerca de 1:1, de cerca de 500:1 a cerca de 1:1, de cerca de 250:1 a cerca de 1:1, de cerca de 100:1 a cerca de 1:1, de cerca de 50:1 a cerca de 1:1, de cerca de 40:1 a cerca de 1:1, de cerca de 30:1 a cerca de

1:1, de cerca de 20:1 a cerca de 1:1, de cerca de 15:1 a cerca de 1:1, de cerca de 10:1 a cerca de 1:1, de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:1 ou ainda de cerca de 2:1 a cerca de 1:1. A relação preferida depende da concentração de PMIDA, o umectante e a capacidade relativa do agente de proteção umectante para mitigar o dano de tecido induzido por PMIDA e pode ser facilmente determinada por alguém versado na técnica empregando-se experimentação de rotina.

Deve-se entender que na prática da presente invenção em que um agente de proteção é usado na composição de herbicida de glifosato contendo PMIDA para mitigar a necrose de folha nas plantas de algodão tratadas, o agente de proteção pode compreender qualquer combinação de dois ou mais materiais selecionados das várias classes de agentes de proteção descritos aqui e incluindo combinações de antioxidantes, íons de metal, compostos absorventes de luz, umectantes e/ou certos tensoativos eficazes na mitigação da necrose induzida por PMIDA como descrito em maiores detalhes abaixo. Além disso, deve-se entender que muitos dos agentes de proteção específicos descritos aqui podem ser multifuncionais e, embora identificados dentro de uma classe particular de agentes de proteção, podem fornecer proteção contra necrose induzida por PMIDA através de um ou mais mecanismos comuns a outras classes de agentes de proteção.

Em outra modalidade da presente invenção, um adjuvante é selecionado para controlar, ou moderar, a taxa de captação de PMIDA na planta de algodão tal que a planta possa metabolizar o PMIDA sem desenvolvimento de significativa necrose de folha. Alternativamente, o adjuvante pode tornar o PMIDA menos biologicamente ativo antes da captação celular e translocação do PMIDA na planta.

Em uma modalidade, o adjuvante é um composto tendo pelo menos dois substituintes de hidroxila que são orientados em não mais que 6 átomos separadamente e na mesma orientação espacial dentro da molécula. Tais adjuvantes incluem dióis, trióis, polióis, e similares, tais como alcanodióis, alcenodióis, alcinodióis, benzenodióis, dialcanolaminas, trialcanolaminas, polialquilenoglicóis, dialquilenoglicóis, trialquilenoglicóis, e alquilpoli-

glicosídeos. Alguns adjuvantes adequados são tensoativos não iônicos, tais como ésteres de álcoois poliídricos, amidas alcoiladas, alquilfenóis alcoilados, arilfenóis alcoilados, alcoilatos de álcool graxo, alcoilatos de álcool, e alquilpoliglicosídeos. Alquilpoliglicosídeos comercialmente disponíveis incluem AGRIMUL APG 2067, APG 2069 (poliglicosídeo de nonil/decila tendo uma média de 1,6 unidade de poliglicosídeo) e APG 2076 todos de Cognis, BEROL AG6202 (2-etil-1-hexilglicosídeo de Akzo Nobel) e AL2042 (octil/decil com uma média de 1,7 unidade de glicosídeo disponível de Imperial Chemical Industries PCL).

Em uma modalidade da invenção, composição de glifosato é formulada tal que a relação em peso do adjuvante moderador de captação de PMIDA em PMID presente na composição de glifosato é selecionada de forma que a taxa de transferência de PMIDA para dentro dos tecidos foliares da planta é bastante suficientemente baixa para inibir a necrose de folha significativa. Declarado de outro modo, o adjuvante, quando aplicado como parte de uma composição de *spray* de glifosato aquosa, é do tipo e presente em uma concentração suficiente para proibir a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato de translocação e recaptação celular de uma quantidade de PMIDA deste suficiente para induzir necrose de folha significativa na planta de algodão. Um modo para realizar isto é selecionar um adjuvante que, quando comparado a uma quantidade equivalente em peso de um tensoativo de alquilamina alcoilada (por exemplo, seboamina etoxilada), fornece contato menos íntimo entre a composição herbicida aplicada e a superfície microtopograficamente áspera da planta de algodão, por exemplo, aumentando-se o ângulo de contato da composição, a fim de minimizar a propagação da composição em fendas e poros na planta. Outros meios para diminuir a taxa de captação de PMIDA são selecionar um adjuvante que minimiza a aderência ou adesão a uma superfície da planta quando empregado em um *spray* de composição aquosa quando comparado à mesma composição contendo a alquilamina alcoilada em vez do adjuvante selecionado. Ainda outro modo de reduzir a taxa de captação de PMIDA é selecionar um adjuvante que faz com que a composição de *spray* seque

mais rapidamente, minimizando a penetração através da cutícula da folha com relação a mesma composição contendo a alquilamina alcoxilada em vez do adjuvante selecionado. Estas várias estratégias de seleção de adjuvante podem da mesma forma impactar negativamente a atividade herbicida de

5 glifosato e portanto são preferivelmente empregadas a fim de fornecer um efeito diferencial para obter a redução desejada na Necrose por de induzida PMIDA na planta de algodão tratada sem significativamente arruinar atividade herbicida de glifosato sob as condições de crescimento relevantes.

O agente moderador de captação de PMIDA é preferivelmente

10 adicionado à composição de glifosato em uma relação em peso para PMIDA dentre cerca de 200:1 a 1:1, 150:1 a 1:1, 100:1 a 1:1, 75:1 a 1:1, 50:1 a 1:1, 40:1 a 1:1, 30:1 a 1:1, 20:1 a 1:1 ou até mesmo 10:1 a 1:1. Uma relação preferida depende da concentração de PMIDA, da identidade do adjuvante e da capacidade relativa desse adjuvante para controlar ou moderar, a taxa de

15 captação de PMIDA na planta de algodão. Uma relação preferida pode ser facilmente determinada por alguém versado na técnica empregando experimentação rotineira.

Deve ser notado que a presente invenção abrange qualquer formulação de glifosato descrita aqui (por exemplo, concentrado, sólido ou

20 mistura em tanque) que compreende quantidades reduzidas de PMIDA ou qualquer um dos agentes protetores de PMIDA ou protetores descritos acima, bem como qualquer combinação que inclui qualquer um, dois, três, quatro, cinco ou seis destes protetores. Combinações exemplares são mencionadas em maiores detalhes nas Tabelas de Formulação A-E, abaixo (que

25 ilustram que ácido de glifosato e/ou sais ou ou outros derivados destes, pode ser combinado com um agente de proteção ou uma quantidade reduzida de PMIDA para formar uma composição herbicida compreendendo dois a sete componentes, em que: G = glifosato; AO = antioxidante; MI = íon de metal; LA = compostos absorventes de luz; H = umectante; CU = adjuvante para

30 mitigar a captação celular de PMIDA ou atividade biológica de PMIDA; P = quantidade reduzida de PMIDA; e N° Ativo é um número de referência da combinação herbicida):

Tabela A: Glifosato em Combinação com Um Protetor ou uma Quantidade Reduzida de PMIDA

Nº de Ativo	Herbicidas	Nº de Ativo	Herbicidas
1	G + AO	4	G + H
2	G + MI	5	G + CU
3	G + LA	6	G + P

Tabela B: Glifosato em Combinação com Dois Protetores ou Um Protetor e uma Quantidade Reduzida de PMIDA

Nº do Ativo	Herbicidas	Nº do Ativo	Herbicidas	Nº do Ativo	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

5 Tabela C: Glifosato em Combinação com Três Protetores ou Dois Protetores e uma Quantidade Reduzida de PMIDA

Nº do Ativo	Herbicidas	Nº do Ativo	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

Tabela D: Glifosato em Combinação com Quatro protetores ou Três protetores e uma Quantidade Reduzida de PMIDA

Nº do Ativo	Herbicidas	Nº do Ativo	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	----	----

Tabela E: Glifosato em Cinco Protetores ou Quatro Protetores de Combinação e uma Quantidade Reduzida de PMIDA

Nº do Ativo	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

- 5 Os protetores como descritos acima podem ser adicionados a qualquer concentrado líquido de glifosato, concentrado sólido, produto de glifosato de grau técnico, concentrado pronto para uso, ou composição de *spray*. Glifosato é tipicamente formulado como um sal em um concentrado líquido aquoso, um concentrado sólido, uma emulsão ou uma microemulsão.
- 10 Formas de sal adequadas de glifosato que podem ser empregadas de acordo com quaisquer das formulações da presente invenção incluem, por exemplo, sais de metal alcalino, por exemplo, sais de potássio e sódio, sal de amônio, sais de diamônio tal como dimetilamônio, sais de alquilamina, por exemplo, dimetilamina e sais de isopropilamina, sais de alcanolamina, por
- 15 exemplo, sais de etanolamina, sais de alquilsulfônio, por exemplo, sais de

trimetilsulfônio, sais de sulfoxônio, e misturas ou combinações destes. Exemplos de formulações comerciais de glifosato incluem, sem restrição: ROUNDUP ULTRA, ROUNDUP ULTRAMAX, ROUNDUP CT, ROUNDUP EXTRA, ROUNDUP BIOACTIVE, ROUNDUP BIOFORCE, RODEO, POLARIS, SPARK e ACCORD todas dos quais contêm glifosato como seu sal de isopropilamônio (IPA); ROUNDUP DRY e RIVAL que contêm glifosato como seu sal de amônio; ROUNDUP GEOFORCE, uma formulação de glifosato de sódio; TOUCHDOWN, uma formulação de sal de trimésio de glifosato, TOUCHDOWN IQ, uma formulação de sal de diamônio de glifosato, TOUCHDOWN TOTAL IQ, uma formulação de glifosato de potássio, e ROUNDUP WEATHERMAX, uma formulação de glifosato de potássio.

A quantidade relativa de glifosato presente em uma composição herbicida considerada (isto é, um concentrado sólido de particulado, ou concentrado líquido, ou alternativamente uma composição pronta para uso, ou mistura em tanque) pode variar dependendo de muitos fatores, incluindo por exemplo, as espécies de erva daninha a ser controladas e o método de aplicação. Falando de um modo geral, entretanto, uma concentração de glifosato, e opcionalmente um tensoativo e/ou algum outro adjuvante ou aditivo (como descrito em outro lugar aqui), nas composições herbicidas da invenção é suficiente fornecer pelo menos cerca de 70% de controle (como determinado por meios conhecidos na técnica) dentro de cerca de 50 dias, preferivelmente cerca de 40 dias, mais preferivelmente cerca de 30 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 20 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 15 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 10 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 5 dias, e ainda mais preferivelmente cerca de mais 1 dia, ou menos, depois da aplicação da composição a uma erva daninha. Em uma modalidade mais preferida, uma concentração de glifosato, e opcionalmente um tensoativo e/ou algum outro aditivo, nas composições herbicidas da invenção é suficiente fornecer pelo menos cerca de 80%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 85%, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 90%, e ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 95% de controle, ou mais, dentro de cerca de 50 dias, preferivelmente cerca de 40 dias, mais

preferivelmente cerca de 30 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 20 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 15 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 10 dias, ainda mais preferivelmente cerca de 5 dias, e ainda mais preferivelmente cerca de 1 dia, ou menos, depois da aplicação da
5 composição a uma erva daninha.

Adicionalmente, uma concentração de glifosato, e opcionalmente um tensoativo e/ou algum outro adjuvante ou aditivo (como descrito em outro lugar aqui), nas composições herbicidas da invenção é suficiente fornecer pelo menos cerca de 70% de controle de recrescimento de erva daninha
10 (como determinado por meios conhecidos na técnica) por pelo menos cerca de 20, preferivelmente pelo menos cerca de 30, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 50, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 60, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 70, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 80, ou ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 90, dias de-
15 pois da aplicação da composição a uma erva daninha. Em uma modalidade mais preferida, uma concentração de glifosato, e opcionalmente um tensoativo e/ou algum outro de adjuvante e/ou aditivo, nas composições herbicidas da invenção é suficiente fornecer pelo menos cerca de 80%, mais preferi-
20 velmente pelo menos cerca de 85%, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 90%, ou ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 95% de controle, ou mais, por pelo menos cerca de 20, mais preferivelmente pelo menos cerca de 30, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 40, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 50, ainda mais preferivel-
25 mente pelo menos cerca de 60, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 70, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 80, ou ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 90, dias depois da aplicação à erva daninha.

Desta maneira, composições de concentrado líquido da inven-
30 ção são formuladas para incluir glifosato em uma concentração de pelo menos cerca de 50 gramas, preferivelmente pelo menos cerca de 75 gramas, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 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 ou 700 gramas (equivalente ácido ou a.e.) por litro, ou mais. Uma concentração de faixas de

5 glifosato, por exemplo, cerca de 50 a cerca de 680 gramas (equivalente ácido) por litro, cerca de 100 a cerca de 600 gramas (equivalente ácido) por litro (gpl), de cerca de 250 a cerca de 600 gramas (equivalente ácido) por litro, ou de cerca de 360 a cerca de 540 gramas (equivalente ácido) por litro. Quando

10 expresso como uma porcentagem em peso com base no peso total da concentrado de glifosato, um concentrado líquido da invenção compreende pelo menos cerca de 10% em peso de glifosato (equivalente ácido a.e.), preferivelmente pelo menos cerca de 15% em peso, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 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,

15 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67, ou 68% em peso equivalente ácido, ou mais. Uma concentração de glifosato varia, por exemplo, de cerca de 10% em peso a cerca de 70% em peso equivalente ácido, mais preferivelmente de cerca de 20% em peso a cerca de 68% em peso equivalente ácido, e ainda mais preferivelmente de cerca de 25% em peso a cerca de 45%

20 em peso equivalente ácido. Se o concentrado for aplicado como uma composição pronta para uso, uma concentração de glifosato é tipicamente de cerca de 1% em peso a cerca de 3% em peso equivalente ácido, e mais preferivelmente de cerca de 1% em peso a cerca de 2% em peso equivalente ácido.

25 Quando expressas como uma porcentagem em peso com base no peso total do concentrado de glifosato, composições de concentrado sólido da invenção são formuladas para incluir glifosato em uma concentração de pelo menos cerca de 5% em peso de glifosato (equivalente ácido ou a.e.), preferivelmente pelo menos cerca de 20% em peso equivalente ácido, e

30 mais preferivelmente pelo menos cerca de 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, ou 95% em peso equivalente ácido, ou mais. Uma concentração de faixas de glifosato, por exemplo, de cerca de 5% em peso a

cerca de 97% em peso equivalente ácido, mais preferivelmente cerca de 30% em peso a cerca de 85% em peso equivalente ácido, e ainda mais preferivelmente cerca de 50% em peso a cerca de 75% em peso equivalente ácido.

- 5 As composições de *spray* da invenção são formuladas para aplicação de pelo menos cerca de 3,78 l (1 galão) de composição de *spray* por acre, preferivelmente pelo menos cerca de 7,57; 11,36; 15,14; 18,93; 22,71; 26,50; 30,28; 34,07; 37,85; 41,64; 45,43; 49,21; 52,99; 56,78; 60,57; 64,35; 68,14; 71,92; 75,71 l (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 10 19, ou 20 galões) por acre, ou mais. O volume de *spray* da composição de *spray* varia, por exemplo, de cerca de 3,78 l (1 galão) a cerca de 100 galões por acre, mais preferivelmente de cerca de 7,57 a cerca de 151,42 l (2 galões a cerca de 40 galões) por acre, e mais preferivelmente de cerca de 7,57 a cerca de 18,93 l (2 galões a cerca de 5 galões) por acre para uma aplicação aérea e de cerca de 18,93 a cerca de 75,71 l (5 galões a cerca de 20 15 galões) por acre para uma aplicação de solo. O glifosato em tais composições de *spray* é aplicado em plantas transgênicas tolerantes ao glifosato em taxas de cerca de 0,34 a cerca de 0,51 kg (0,75 a cerca de 1,125 lb) de equivalente ácido de glifosato/A ou cerca de 0,84 a cerca de 1,26 kg de equivalente ácido de glifosato/ha.

Preparação de Composições de Glifosato

- A menos que de outra maneira notado aqui, as composições herbicidas da invenção que inclui um ou mais agentes protetores de PMIDA ou protetores podem ser preparadas em sítio pelo usuário final logo antes da 25 aplicação à folhagem da vegetação ser matada ou controlada misturando-se em uma solução aquosa (i) uma composição de glifosato, (ii) um protetor, e (iii) qualquer componente opcional, tal como um tensoativo adequado ou outro(s) adjuvante(s). Tais composições são tipicamente chamadas composições de "mistura de tanque". Tipicamente, composições herbicidas da presente invenção que são preparadas para ser aplicadas diretamente à folhagem, podem ser feitas com uma concentração de glifosato como descrito 30 aqui em outro lugar. Em uma modalidade, uma mistura ou composição aditi-

va é fornecida para o usuário final para fornecer o protetor de PMIDA a ser adicionado à mistura de tanque. A mistura ou composição aditiva pode opcionalmente incluir tensoativo e/ou outros componentes adjuvantes típicos em uma mistura de tanque de glifosato, e podem ser fornecidos como um

5 líquido ou sólido. Por exemplo, o usuário final pode ser suprido com um sachê de material sólido que pode ser adicionado à solução aquosa e misturado para dissolver o material.

Alternativamente, as composições herbicidas da invenção podem ser fornecidas ao usuário final já formuladas, ou na diluição desejada para aplicação (isto é, composições "prontas para uso") ou requerendo diluição, dispersão ou dissolução em água pelo usuário final (isto é, composições "concentradas"). Tais concentrados pré-formulados podem ser particu-

10 lados líquidos ou sólidos.

Com respeito aos sólidos particulados, ou formulações secas, da presente invenção, deve ser notado que estes podem estar na forma de pós, péletes, flocos de comprimidos ou grânulos. Estas formulações secas são tipicamente dispersas ou dissolvidas em água antes do uso. Preferivelmente, não há componentes substancialmente insolúveis em água presentes em níveis significativos em tais formulações tal que as formulações são substancialmente solúveis em água. Em formulações secas da presente invenção, o próprio glifosato pode fornecer o suporte para outros componentes de formulação, ou pode haver ingredientes inertes adicionais que fornecem tal suporte. Um exemplo de um ingrediente de suporte inerte que pode ser empregado conforme a presente invenção é sulfato de amônio. Será reconhe-

15

20

25

30

do por alguém versado na técnica que quando aqui empregado, o termo "seco" não insinua que formulações secas da presente invenção são 100% livres de água. Tipicamente, formulações secas da presente invenção compreendem de cerca de 0,5% a cerca de 5% (em peso) de água. É preferido que as formulações secas da presente invenção contenham menos do que cerca de 1% (em peso) de água. Adicionalmente, é preferido para pelo menos algumas modalidades, que o sólido particulado exiba uma taxa de dissolução de não mais do que cerca de 5 minutos, cerca de 4 minutos, cerca de

3 minutos, cerca de 2 minutos, ou até mesmo cerca de 1 minuto.

Formulações dispersíveis em água ou solúveis em água de acordo com a presente invenção podem ser produzidas por qualquer processo conhecido na técnica, incluindo secagem por *spray*, aglomeração de leito de fluido, granulação de mistura (panela), ou extrusão. Em formulações secas, glifosato pode estar presentes como um sal, ou como um ácido. Formulações que contêm ácido de glifosato podem opcionalmente conter um aceptor de ácido tal como um amônio ou carbonato de metal alcalino ou bicarbonato, fosfato de diidrogênio de amônio ou similares de forma que em dissolução ou dispersão em água pelo usuário, um sal solúvel em água de glifosato seja produzido.

Da mesma forma abrangido pela presente invenção são formulações de concentrado líquidas que têm uma fase aquosa em que glifosato está predominantemente presente na forma de um sal, e uma fase não aquosa que contém um segundo ingrediente ativo herbicida que é relativamente insolúvel em água. Tais formulações ilustrativamente incluem emulsões (incluindo tipos de macro- e microemulsões, água-em-óleo, óleo-em-água e água-em-óleo-em-água), suspensões e suspoemulsões. A fase não aquosa pode opcionalmente compreender um componente microencapsulado, por exemplo um herbicida microencapsulado. Em formulações da invenção que tem uma fase não aquosa, a concentração de equivalente ácido de glifosato na composição como um todo, está no entanto dentro das faixas aqui recitadas para formulações de concentrado aquosas.

Deve ser notado que as composições de *spray* herbicidas da presente invenção são aplicadas como dispersões ou soluções aquosas, se elas são fabricadas prontas para aplicação ou resultam de outra diluição de um concentrado líquido de glifosato ou uma adição de água a um concentrado de glifosato sólido particulado. Entretanto, o termo "aquoso," quando aqui empregado, não está destinado a excluir a presença de alguma quantidade pequena de solvente não aquoso, contanto que solvente predominante presente, seja água. Composições de *spray* herbicidas, da mesma forma conhecidas como misturas em tanque, tipicamente contêm de cerca de 0,5% a

cerca de 2% em peso por volume (p/v) de percetual de glifosato a.e. e mais tipicamente cerca de 1% em p/v a.e.

Aplicação

Falando de um modo geral, a presente invenção é direcionada adicionalmente ao Método de exterminar ou controlar de ervas daninhas ou vegetação não desejado em um campo contendo uma colheita (por exemplo, de plantas de algodão tolerantes ao glifosato transgênicas tendo tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos). Em uma modalidade, o método compreende as etapas de diluir um concentrado de glifosato aquoso ou diluir um concentrado de glifosato particulado sólido em um volume adequado de água para formar uma mistura de tanque, e aplicar uma quantidade herbicidamente eficaz da mistura de tanque à folhagem de plantas de algodão geneticamente transformadas ao glifosato tolerado, e simultaneamente à folhagem de ervas daninhas que crescem em proximidade íntima a tal planta. Este método de uso resulta no controle das ervas daninhas ou vegetação não desejada enquanto deixando as plantas de algodão substancialmente ilesas.

Deve ser entendido que a presente invenção é particularmente direcionada a exterminar ou controlar ervas daninhas ou vegetação não desejada em uma colheita de plantas de algodão tolerantes ao glifosato transgênicas tal como algodão ROUNDUP READY e ROUNDUP REAY FLEX que são suscetíveis a necrose de folha induzida por PMIDA seguindo aplicação folhear sobre o topo de herbicidas de glifosato, as composição e métodos de glifosato herbicidada de controle de erva daninha descritos aqui não estão limitados a tal aplicação e podem ser eficazmente empregados geralmente no controle de erva daninha para exterminar ou controlar o crescimento de vegetação indesejada em terras de colheita cultivada bem como em outras aplicações industriais e residenciais.

A prática da presente invenção pode ser empregada para matar ou controlar o crescimento de uma ampla variedade de plantas indesejadas, incluindo grama anual ou perene e espécies de erva daninha de folha ampla, aplicando aos tecidos folheares das plantas composições de glifosato aquo-

5 sas da presente invenção. Espécies de planta dicotiledônea anual particularmente importantes incluem, sem limitação, folha aveludada (*Abutilon theophrasti*), anserina (*Amaranthus spp.*), erva daninha de botão (*Borreria spp.*), óleo de semente de colza, canola, mostarda indiana, etc. (*Brassica spp.*), comelina (*Commelina spp.*), filaree (*Erodium spp.*), girassol (*Helianthus spp.*), ipoméia (*Ipomoea spp.*), kochia (*Kochia scoparia*), malva (*Malva spp.*), trigo sarraceno silvestre, erva forte, etc. (*Polygonum spp.*), beldroega (*Portulaca spp.*), Russian thistle (*Salsola spp.*), sida (*Sida spp.*), mostarda silvestre (*Sinapis arvensis*) e cardo (*Xanthium spp.*).

10 As espécies de planta monocotiledôneas anuais particularmente importantes que podem ser mortas ou controladas empregando-se as composições da presente invenção incluem, sem limitação, aveia silvestre (*Avena fatua*), grama tapete (*Axonopus spp.*), capim cevadinha penugento (*Bromus tectorum*), capim sanguinário (*Digitaria spp.*), capim quintal (*Echinochloa crus-galli*), 15 potentilha (*Eleusine indica*), azéven anual (*Lolium multiflorum*), arroz (*Oryza sativa*), ottochloa (*Ottochloa nodosa*), grama bahia (*Paspalum notatum*), alpiste dos prados (*Phalaris spp.*), rabo de raposa (*Setaria spp.*), trigo (*Triticum aestivum*) e milho (*Zea mays*).

20 As espécies de planta dicotiledôneas perenes particularmente importantes para controle, das quais uma composição da invenção pode ser usada incluem, sem limitação, artemisa (*Artemisia spp.*), asalépia (*Asclepias spp.*), cardo do Canada (*Cirsium arvense*), trepadeira do campo (*Convolvulus arvensis*) e kudzu (*Pueraria spp.*).

25 As espécies de planta monocotiledôneas perenes particularmente importantes para controle de que uma composição da invenção pode ser usada incluem, sem limitação, brachiaria (*Brachiaria spp.*), capim bermuda (*Cynodon dactylon*), junça de nós amarela (*Cyperus esculentus*), junça de nós púrpura (*C. rotundus*), capim falso (*Elymus repens*), lalang (*Imperata cylindrica*), azéven perene (*Lolium perenne*), capim galinha (*Panicum maximum*), 30 dallisgrass (*Paspalum dilatatum*), junço (*Phragmites spp.*), capim massambará (*Sorghum halepense*) e amentilho (*Typha spp.*).

Outras espécies de planta perene particularmente importantes

para o controle das quais uma composição da invenção pode ser usada incluem, sem limitação, rabo de cavalo (*Equisetum spp.*), samambaia (*Pteridium aquilinum*), amora-preta (*Rubus spp.*) e tojo (*Ulex europaeus*).

5 A composição herbicida da presente invenção é aplicada às plantas em uma taxa suficiente para fornecer os efeitos biológicos desejados: controle de crescimento de erva daninha sem induzir significativa necrose de folha em plantas de algodão. Estas taxas de aplicação são geralmente expressas como a quantidade de glifosato por área unitária tratada, por exemplo, gramas por hectare (g/ha). O que constitui um "efeito desejado" varia de acordo com os padrões e prática daqueles que investigam, desenvolvem, comercializam e usam composições e a seleção de taxas de aplicação que são herbicidamente eficazes para uma composição da invenção inclui-se na experiência daqueles versados na técnica. Tipicamente, a quantidade da composição aplicada por área unitária para fornecer 85% de controle de 10 uma espécie de erva daninha como avaliado pela redução de crescimento ou mortalidade é freqüentemente usada para definir uma taxa comercialmente eficaz.

A seleção de taxas de aplicação que são herbicidamente eficazes para uma composição da invenção inclui-se na experiência ordinária do 20 cientista agrícola. Aqueles versados na técnica igualmente reconhecerão que as condições da planta individual, intempéries e condições de crescimento, bem como os ingredientes ativos específicos e sua relação de peso na composição, influenciarão o grau de eficácia herbicida obtido na prática desta invenção.

25 As composições spray herbicidas incluídas na presente invenção podem ser aplicadas à folhagem das plantas a serem tratadas através de quaisquer dos métodos apropriados que são bem-conhecidos por aqueles que têm experiência na técnica, incluindo aplicação aérea, e técnicas de aplicação ao solo (por exemplo, uma explosão do solo, um vaporizador manual, mecha com cabo, etc.). 30

Se desejado, o usuário pode misturar um ou mais adjuvantes com uma composição da invenção e a água de diluição quando preparando

a composição de aplicação. Tais adjuvantes podem incluir tensoativo adicional e/ou um sal inorgânico tal como sulfato de amônio com o auxílio de também realçar a eficácia herbicida.

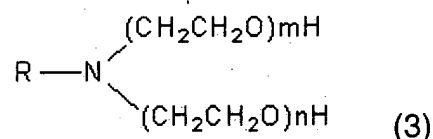
Componentes de Formulação Opcionais

- 5 As formulações de glifosato tipicamente compreendem adjuvantes que realçam a eficácia herbicida de glifosato ou de outro modo realçam a estabilidade da formulação. Por exemplo, os sais de glifosato de modo geral requerem a presença de um tensoativo adequado para otimizar a captação na planta. Como aqui usado, "tensoativo " é destinado a incluir uma ampla
- 10 faixa de adjuvantes que podem ser adicionados às formulações de herbicida de glifosato para realçar a eficácia herbicida destas, quando comparado à eficácia do sal de glifosato na ausência de tal adjuvante. Em particular, os tensoativos facilitam a translocação de glifosato através da superfície da folha cerosa e dentro da planta. O tensoativo pode ser fornecido na formulação e/ou pode ser adicionado pelo usuário final a uma composição *spray*
- 15 diluída.

- As classes de tensoativo que têm sido formuladas com glifosato incluem catiônicos, não iônicos, aniônicos, anfotéricos, híbridos e misturas destes. Os tensoativos que tipicamente tendem a fornecer o mais útil realce
- 20 de glifosato são de modo geral, porém não exclusivamente, tensoativos catiônicos. Exemplos de classes de tensoativo catiônico incluem alcoxilatos de alquilamina (incluindo eteraminas e diaminas) tais como alcoxilato de seboamina, alcoxilato de cocoamina, alcoxilato de eteramina, alcoxilato de etilenodiamina de sebo e alcoxilatos de amidoamina; aminas quaternárias de alquilamina tais como alquil aminas quaternárias alcoxiladas (por exemplo,
- 25 alquil aminas quaternárias etoxiladas ou alquil aminas quaternárias propoxiladas); acetatos de alquilamina tal como acetato de seboamina ou acetato de octilamina; óxidos de amina tais como óxidos de amina etoxilada (por exemplo, N,N-bis(2-hidroxietil)cocoamina-óxido), óxidos de amina não etoxilada (por exemplo, óxido de cetildimetilamina) e óxidos de amidoamina; e
- 30 sais de amônio quaternário. Os tensoativos catiônicos adequados são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. nºs 3.853.530, 5.750.468, 5.668.085,

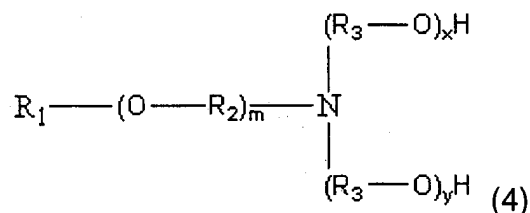
5.317.003 e 5.464.807, Patente Européia nº 0274369, Publicação Internacional nº WO 95/33379, e Publicação de Pedido de Patente U.S. nº 2003/0104943 A1, as descrições inteiras dos quais são aqui incorporadas por referência.

- 5 Uma classe preferida de tensoativos catiônicos comumente usada em formulações de glifosato é as alquilaminas etoxiladas de fórmula (3):

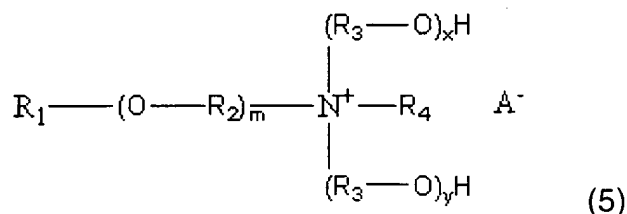


- em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono. Preferivelmente, R é um grupo de coco ou sebo. Exemplos de tais alquilaminas incluem TRYMEEN 6617 (de Cognis) e ETHOMEN C/12, C/15, C/20, C/25, T/12, T/15, T/20 e T/25 (de Akzo Nobel) onde "C" indica R sendo coco e "T" indica R sendo sebo.

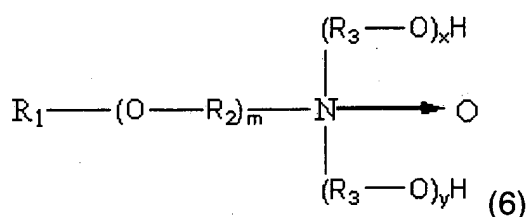
- 15 Outra classe preferida de tensoativos catiônicos geralmente empregada em formulações de glifosato é eteraminas tais como aquelas descritas na Patente U.S. Nº 5.750.468 que incluem aquelas das fórmulas seguintes (4) a (6):



- em que R_1 é um grupo de alquila, arila ou alquilarila de C_6 a cerca de C_{22} de cadeia linear ou ramificada, m é um número médio de 1 a cerca de 10, R_2 em cada dentre os grupos m ($\text{O}-\text{R}_2$) é independentemente C_1 - C_4 alquilenos, grupos R_3 são independentemente C_1 - C_4 alquilenos, e x e y são números médios tal que $x + y$ está na faixa de 2 a cerca de 60;



em que R_1 é um grupo de alquila, arila ou alquilarila de C_6 a cerca de C_{22} de cadeia linear ou ramificada, m é um número médio de 1 a cerca de 10, R_2 em cada dentre os grupos m ($O-R_2$) é independentemente C_1-C_4 alquilenos, grupos R_3 são independentemente C_1-C_4 alquilenos, R_4 é C_1-C_4 alquila, x e y são números médios tal que $x + y$ está na faixa de 0 a cerca de 60, e A^- é um ânion agriculturalmente aceitável;



em que R_1 é um grupo de alquila, arila ou alquilarila de C_6 a cerca de C_{22} de cadeia linear ou ramificada, m é um número médio de 1 a cerca de 10, R_2 em cada dentre os grupos m ($O-R_2$) é independentemente C_1-C_4 alquilenos, grupos R_3 são independentemente C_1-C_4 alquilenos, e x e y são números médios tal que $x + y$ está na faixa de 2 a cerca de 60;

Exemplos de tensoativos não iônicos preferidos incluem alquil-poliglicosídeos, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol etoxilados, óleo de rícino etoxilado, ésteres de açúcar reduzidos etoxilados, ésteres de álcool poliídrico, amidas etoxiladas, ésteres de polietileno glicol etoxilados, alquil fenóis etoxilados, arilfenóis etoxilados, etoxilatos de álcool graxo, copolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de propileno, organossilicones, flúor-orgânicos e misturas destes.

Exemplos de tensoativos aniônicos preferidos incluem diésteres e ésteres de fosfato polialcoxilados; sabões graxos tal como seboato de amônio e estearato de sódio; alquil sulfatos tal como sulfato de álcool de C_{8-10} sódico, oleil sulfato de sódio, e lauril sulfato de sódio; óleos sulfatados tal como óleo de rícino sulfatado; sulfatos de éter tal como sulfato de éter de laurila sódico, sulfato de éter de laurila de amônio, e sulfato de éter de nonil-fenol de amônio; sulfonatos tais como sulfonatos de petróleo, sulfonatos de alquilbenzeno (por exemplo, dodecilbenzeno sulfonato de sódio (linear) ou dodecilbenzeno sulfonato de sódio (ramificado), sulfonatos alquilnaftaleno (por exemplo, dibutilnaftaleno sulfonato de sódio), sulfonatos alquila (por e-

xemplo, alfa olefina sulfonato), sulfossuccinatos tais como dialquilsulfossuccinatos (por exemplo, dioctilsulfossuccinato de sódio) e monoalquilsulfossuccinato e sucinamidas (por exemplo, laurilsulfossuccinato dissódico e N-alquilsulfossuccinamato dissódico); amidas sulfonadas tal como N-metil N-coco taurato de sódio; isetionatos tais como coçoil isetionato de sódio; N-acil sarcosinatos tais como N-lauroil sarcosina, lauril sarcosinato de sódio, coçoil sarcosinato de sódio e miristoil sarcosinato de sódio; fosfatos tais como fosfato de etoxilato de alquiléter e fosfatos etoxilados de alquilariléter; ácidos graxos e carboxílicos saturados tal como ácido butírico, capríco, caprílico, cáprico, láurico, palmítico, mirístico ou esteárico; e ácidos carboxílicos insaturados tal como ácido palmitoléico, oléico, linoléico ou linolênico.

Tensoativos anfotéricos exemplares incluem betaínas tais como betaínas simples (por exemplo, cocodimetilbetaína), sulfobetaínas, amidobetaínas, e cocoamidossulfobetaíneas; compostos de imidazolinio tais como lauroanfodiacetato dissódico, cocoanfoacetato sódico, cocoanfopropionato de sódio, cocoaminodipropionato dissódico, e cocoanfoidoxipropil sulfonato sódico; e outros tensoativos anfotéricos tais como alquil hidroxietilglicinas (por exemplo, N-alquila, N,-bis(2-hidroxietil)glicina) e alquilaminadipropionatos.

Uma formulação de glifosato da invenção pode compreender qualquer combinação dos tensoativos descritos contanto que o tensoativo não induza necrose significativa da folha em plantas de algodão quando é formulado na composição de glifosato. Em uma combinação descrita na Publicação Internacional Nº WO 00/15037, um tensoativo de alquilpoliglicosídeo é combinado com uma tensoativo de alquilamina alcoxilada. Uma tal combinação de tensoativo pode ser empregada em uma composição de glifosato da presente invenção e aplicado às plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato sem induzir necrose de folha significativa se o teor de PMIDA da composição for controlado e um protetor de PMIDA for adicionado à composição de glifosato (por exemplo, um umectante, íons de metal, absorvente de luz ou antioxidante).

Outros aditivos e adjuvantes tipicamente empregados em formu-

lações de glifosato podem ser combinados com ou incluídos nas composições de glifosato da presente invenção. Por exemplo, uréia, sulfato de amônio, modificadores de viscosidade, dispersantes, solventes orgânicos, glicóis, tampões, agentes antiespuma, ácidos dicarboxílicos e/ou ácidos policarboxílicos são todos aditivos adequados.

Opcionalmente, uma ou mais das composições da presente invenção pode também compreender um ou mais pesticidas adicionais, tal como por exemplo, ingredientes ativos herbicidas solúveis em água ou ingredientes ativos herbicidas insolúveis em água, incluindo sem restrição acifluorfenol, asulam, benazolina, bentazom, bialafos, bispiribac, bromacil, bromoxinil, carfentrazone, clorambeno, 2,4-D, 2,4-DB, dalapom, dicamba, diclorprop, diclofop, difenzoquat, diquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, fluoroglicofeno, fomesafeno, fosamina, glifosinato, haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquim, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsônico, naptalam, ácido nonanóico, paraquat, ácido sulfâmico, 2,3,6-TBA, TCA, acetoclor, aclonifeno, alaclor, ametrina, amidossulfurona, anilofos, atrazina, azafenidina, azinsulfurona, benfluralina, benfuresato, bensulfuron-metila, bensulida, benzofenap, bifenox, bromobutida, bromofenoxim, butaclor, butamifos, butralina, butroxi-
 10 dim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazon-etila, clometoxifeno, clor-bromurona, cloridazona, clorimuron-etila, clornitrofenol, clorotolurona, clorpro-fam, clorsulfurona, clortal-dimetila, clortiamida, cinmetilina, cinossulfurona, cletodim, clodinafop-propargila, clomazona, clomeprop, cloransulam-metila, cianazina, cicloato, ciclossulfamurona, cicloxidim, cialofop-butila, daimurona,
 15 desmedifam, desmetrina, diclobenil, diclofop-metila, diflufenicam, dimefuro-na, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, di-noterb, difenamida, diurona, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron-metila, etofumesato, etoxissulfurona, etobenzanida, fenoxaprop-etila, fenuro-na, flamprop-metila, flazasulfurona, fluazifop-butila, flucloralina, flumetsulam,
 20 flumiclorac-pentila, flumioxazina, fluometurona, fluorocloridona, fluoroglico-fen-etila, flupoxam, flurenol, fluridona, flurtamona, flutiacet-metila, fomesafe-no, halossulfurona, haloxifop-metila, hexazinona, imazossulfurona, indanofa-

no, isoproturona, isourona, isoxabeno, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofeno, lenacil, linurona, mefenacet, metamitrona, metazaclor, metabenzthiazurona, metildimrona, metobenzurona, metobromurona, metolaclor, metosulam, metoxurona, metribuzim, metsulfurona, molinato, monolinurona, naproanilida, 5 napropamida, naptalam, neburona, nicossulfurona, norflurazona, orbencarb, orizalina, oxadiargil, oxadiazona, oxassulfurona, oxifluorfen, pebulato, pendimetalina, pentanoclor, pentoxazona, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, prmissulfurona, prodiamina, prometona, prometrina, propaclor, propanila, propaquizafop, propazina, propham, propisoclor, propizamida, prossulfocarb, 10 prossulfurona, piraflufen-etila, pirazolinato, pirazossulfuron-etila, pirazoxifen, piributicarb, piridato, piriminobac-metila, quinclorac, quinmerac, quizalofop-etila, rinsulfurona, setoxidim, sidurona, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazone, sulfometurona, sulfossulfurona, tebutam, tebutiurona, terbacila, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tifensulfurona, tiobencarb, 15 tiocarbazila, tralcoxidim, trialato, triassulfurona, tribenurona, trietazina, trifluralina, triflussulfurona e vernolato.

Em uma modalidade, um concentrado de glifosato ou composição de *spray* é preparado de um produto de glifosato de grau técnico fabricado compreendendo pelo menos cerca de 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 20 ou 99% em peso de glifosato equivalente ácido (a.e.); menos que cerca de 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 ou 0,60% peso de PMIDA (em uma base de equivalente ácido); e ácido aminometilfosfônico (AMPA), em que uma relação em peso de PMIDA para AMPA não é maior que 0,18:1, 0,19:1, 0,20:1, 0,21:1, 0,22:1, 0,23:1, 0,24:1, ou 0,25:1, as porcentagens em peso sendo em uma base seca. Preferivelmente uma concen- 25 tração de glifosato é pelo menos cerca de 95% em peso em uma base de equivalente ácido.

Em outra modalidade, um concentrado de glifosato ou composição de *spray* é preparado a partir de um produto de glifosato de grau técnico 30 fabricado compreendendo pelo menos cerca de 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 ou 99% em peso de glifosato de equivalente ácido (a.e.); menos que cerca de 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14 ou 0,15%

em peso de PMIDA (em uma base de equivalente ácido); e um subproduto selecionado de não mais que cerca de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, ou 0,7% em peso de em glifosato de N-formila (NFG) ou não mais que cerca de 0,01, 0,02 ou 0,03% em peso de ácido N-metil iminodiacético (NMIDA), as porcentagens em peso sendo em uma base seca. Preferivelmente, uma concentração de glifosato é pelo menos de cerca de 95% peso de uma base de equivalente ácido.

Composição de concentrado herbicida aquosa da invenção, por exemplo, compreende pelo menos cerca de 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas de glifosato por litro (em uma base de equivalente ácido), menos que cerca de 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ou 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de PMIDA, e AMPA, em que uma relação em peso de PMIDA para AMPA não é maior que 0,25:1.

Em outra modalidade, uma composição de concentrado herbicida aquosa compreende pelo menos cerca de 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas de glifosato por litro (em uma base de equivalente ácido), menos do que cerca de 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ou 5 gramas por litros (em uma base de equivalente ácido) de PMIDA, e pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcóxilada ou um éster de fosfato alcóxilado.

Em uma modalidade, uma composição herbicida de glifosato de acordo com a presente invenção é na forma de um concentrado aquoso e compreende glifosato (por exemplo, N-(fosfonometil)glicina ou um sal agromicamente aceitável desta), PMIDA, um componente tensoativo compreendendo um tensoativo catiônico e um agente de proteção de íon de metal que forma um complexo ou sal na composição com PMIDA ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste. A relação molar do agente de proteção de íon de metal compreendendo um ou mais íons de metal para o equivalente ácido de PMIDA é tipicamente pelo menos cerca de

0,4:1, pelo menos cerca de 0,45:1, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 0,55:1, pelo menos cerca de 0,6:1, pelo menos cerca de 0,65:1, pelo menos cerca de 0,7:1, pelo menos cerca de 0,75:1, pelo menos cerca de 0,8:1, pelo menos cerca de 0,85:1, pelo menos cerca de 0,9:1 ou pelo menos cerca de 0,95:1. Preferivelmente, uma concentração PMIDA no produto de glifosato de grau técnico fabricado da qual tais concentrados são formulados, é controlada abaixo de cerca de 3000 ppm, mais preferivelmente de cerca de 1200 ppm a cerca de 2500 ppm, tal que a proteção eficaz da composição concentrada é obtida em relação molar do agente de proteção de íon de metal para equivalente ácido de PMIDA de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de 4:1, de cerca de 1:1 a cerca de 3:1, de cerca de 1:1 a cerca de 2,5:1 e preferivelmente de cerca de 1:1 a cerca de 2:1.

Em tais formulações concentradas aquosas, o glifosato está preferivelmente predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável de N-(fosfonometil)glicina selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina, e misturas ou combinações destes. De acordo com uma modalidade especialmente preferida, o glifosato está predominantemente presente na forma do sal de potássio e a concentração do sal de glifosato é pelo menos de cerca de 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido. Os exemplos de componentes tensoativo catiônico preferidos para uso em tais concentrados incluem as alquilaminas etoxiladas da fórmula (3) e as eteraminas das fórmulas (4) a (6). Preferivelmente, o agente de proteção de íon de metal compreende ferro polivalente (por exemplo, Fe(III)) e pode ser adequadamente derivado de sulfato férrico e pode ser combinado com ácido cítrico como um ligando solubilizante na composição de concentrado como descrito acima. Alternativamente, o citrato de ferro pode ser empregado na formulação de tais concentrados protegidos por íon de ferro.

Processos de Fabricação de Glifosato

Em um processo preferido para a fabricação de glifosato, uma

solução aquosa de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) é contatada com um agente oxidante na presença de um catalisador. O catalisador pode ser, por exemplo, um carbono ativado em partícula como descrito por Chou em Patente U.S. Nº 4.624.937, um metal nobre em catalisador de carbono como descrito por Ebner e outros em Patente U.S. Nº 6.417.133, ou uma composição de metal de transição/nitrogênio em carbono como descrito na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº EUA 2004/0010160 A1; Publicação Internacional Nº WO 2005/016519 A1; e no Pedido de Co-pendência e Co-designado dos Estados Unidos Nº de Série US 2006 229466, depositado em 17 de fevereiro de 2006, TRANSITION METAL-CONTAINING CATALYSTS AND CATALYST COMBINATIONS INCLUDING TRANSITION METAL-CONTAINING CATALYSTS AND PROCESSES FOR THEIR PREPARATION AND USE AS OXIDATION CATALYSTS (número do parecer do procurado MTC 6887.501) todos dos quais estão expressamente incorporados aqui por referência.

Convencionalmente, a reação de oxidação é conduzida em um ou mais reatores de tanque agitados, onde o catalisador é suspenso em uma solução aquosa de PMIDA. O reator(s) pode ser operado em um modo de batelada ou contínuo. Onde a reação é conduzida em um modo contínuo, o meio de reação aquoso pode ser motivado a fluir através de uma pluralidade de reatores de tanque agitado contínuo (CSTRs) em série. O agente oxidante é preferivelmente oxigênio molecular, embora outros oxidantes tal como, por exemplo, ozônio ou peróxido de hidrogênio, também possam ser empregados. Onde oxigênio molecular é empregado, a reação é convenientemente conduzida a uma temperatura na faixa de cerca de 70°C a cerca de 140°C, mais tipicamente na faixa de cerca de 80°C a cerca de 120°C. Onde um catalisador de metal nobre particulado é empregado, é tipicamente suspenso na solução de reação a uma concentração de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso.

Em uma série de CSTRs, a temperatura de cada reator é independentemente controlada, porém tipicamente cada reator é operado substancialmente na mesma faixa de temperatura como o outro(s). Preferivel-

mente, a temperatura é controlada a um nível que mantenha o glifosato em solução e alcance a oxidação substancial de formaldeído de subproduto e ácido fórmico, sem formação excessiva ou do ácido iminodiacético de subproduto (IDA), que tipicamente resultado da oxidação de PMIDA, ou ácido aminometilfosfônico de subproduto (AMPA), que tipicamente resulta da oxidação de glifosato. A formação de cada destes subprodutos tende a aumentar com a temperatura, com a formação de IDA ocorrendo principalmente no primeiro ou segundo reator onde a concentração de PMIDA é alta, e AMPA sendo formado principalmente no último ou penúltimo reator onde a concentração de glifosato é relativamente alta. Onde o oxidante é oxigênio molecular, pode ser introduzido independentemente em um ou mais, preferivelmente todos, das séries de CSTRs. Tipicamente, a pressão de oxigênio pode estar na faixa de cerca de 103,42 a cerca de 2068,42 kPa (15 a cerca de 300 psig), mais tipicamente na faixa de cerca de 275,79 a cerca de 1034,21 kPa (40 a cerca de 150 psig). Onde CSTRs são organizados para fluxo em cascata sem bombas de transferência intermediárias, a pressão em cada CSTR sucessivo é preferivelmente mais baixa do que a pressão no CSTR imediatamente precedente para garantir um diferencial positivo para promover o fluxo dianteiro. Tipicamente, a pressão de oxigênio no primeiro de uma série de CSTRs é operada em um nível aproximando-se da sua variação do recipiente de pressão, ao mesmo tempo em que cada um dos reatores restantes nas séries é operado a uma pressão que está dentro de sua avaliação porém também suficientemente abaixo da pressão que prevalece no reator imediatamente precedente para garantir o fluxo dianteiro. Por exemplo, em um sistema compreendendo três tais reatores em série, o primeiro reator pode ser operado a uma pressão na faixa de cerca de 723,94 a cerca de 861,84 kPa (105 a cerca de 125 psig), o segundo reator de cerca de 586,05 a cerca de 689,47 kPa (85 a cerca de 100 psig) e o terceiro reator de cerca de (60 a cerca de 80 psig) 413,68 a cerca de 551,58 kPa.

Um processo compreendendo uma série de CSTRs para produção de glifosato é ilustrado na figura 1. A oxidação catalítica de PMIDA é conduzida em uma série de CSTRs 101 a 105 em cada dos quais uma solu-

ção aquosa de PMIDA é contatada com oxigênio molecular na presença de um catalisador particulado suspenso no meio aquoso. Uma suspensão de reação saindo do CSTR 105 final é direcionada para um filtro catalisador 107 onde o catalisador particulado é removido para reciclo para o sistema de reação. Para recuperação de produto de glifosato, a solução de reação filtrada é dividida entre um cristalizador a vácuo 109, tipicamente operado sem consumo de calor substancial (isto é, adiabaticamente) e um cristalizador evaporativo 111 onde a água é retirada da fase aquosa transferindo-se o calor de um fluido de transferência de calor tal como vapor. Uma suspensão de cristalização 113 produzida no cristalizador a vácuo 109 é permitida sedimentar-se, e o licor mãe sobrenadante 115 que contém algum PMIDA não reagido, é decantado e pode ser reciclado para o sistema de reação, tipicamente para CSTR 101. Um produto de glifosato de grau técnico sólido pode ser recuperado da suspensão de escoamento 117 saindo da etapa de decantação. De acordo com a alternativa de processo opcional ilustrada na figura 1, a suspensão do cristalizador a vácuo concentrada 117 que escoada decantação é dividida em duas frações. Uma fração 119 é misturada com a suspensão de cristal saindo do cristalizador evaporativo 111 e direcionado para uma centrífuga 121 que separa um produto de ácido de glifosato de grau técnico cristalino sólido, que pode ser empregado ou vendido na forma da torta de centrífuga úmida sólida. A outra fração de suspensão escoada do cristalizador a vácuo 123 é direcionada para outra centrífuga 125 que separa um produto cristalino sólido que é empregado para preparar uma solução de sal de glifosato concentrada. Para este propósito, os sólidos que saem da centrífuga 125 são direcionados para um tanque de preparação de sal 127 onde eles são neutralizados com uma base tal como hidróxido de potássio (KOH) ou isopropilamina em um meio aquoso para uma concentração típica de cerca de 400 a 650 gramas por litro, de equivalente de ácido.

O licor mãe 129 da centrífuga 125 tipicamente contém PMIDA em uma proporção suficiente para justificar o reciclo deste para o reator 101. O licor mãe 131 da centrífuga 121 é dividido em uma fração de purga 133 que é removida do processo, e uma fração de reciclo 135 que é retornada

para o cristalizador evaporativo 111.

Além do PMIDA não reagido, a solução de reação tipicamente contém pequenas proporções de outras impurezas que são inócuas porém de modo geral ineficazes como herbicidas, e que podem comprometer a etapa de cristalização e/ou reduzir a produtividade. Estes devem ser removidos no final do processo, em parte por purgação 133 e em parte como componentes secundários de produtos de glifosato. Para equilibrar a proporção de impurezas purgadas na fração 133 com aquelas removidas no produto de sal aquoso concentrado, uma linha de transferência de licor mãe 139 é fornecida para transferência opcional de licor mãe da linha 135 para o tanque de neutralização 127.

A figura 2 ilustra um refinamento modesto do processo da figura 1, onde a suspensão de cristal que sai do cristalizador evaporativo 111 é dividida entre a centrífuga 121 e uma centrífuga paralela 137. A torta úmida de centrífuga de centrífuga 121 é removida do processo e pode ser utilizada ou vendida como um produto de glifosato de grau técnico sólido, porém a torta úmida da centrífuga 137 é direcionada para o tanque 127 para uso na preparação de um concentrado de sal de glifosato. O licor mãe que escoar de ambas centrífugas 121 e 137 é combinado como corrente 131 que é dividida entre a corrente de purga 133 e corrente 135 que é reciclada para o cristalizador evaporativo.

Na operação do processo de oxidação contínuo descrito nas Figuras 1 e 2, uma suspensão compreendendo uma solução aquosa tipicamente compreendendo de cerca de 6,5% a cerca de 11% em peso de PMIDA é introduzida continuamente em CSTR 101. O meio de reação aquoso formado em CSTR 101 pode tipicamente conter de cerca de 2% a cerca de 5% em peso de um catalisador de metal nobre particulado suspenso neste. Por exemplo, o catalisador pode compreender um metal nobre bifuncional no catalisador de carbono como descrito nas Patentes U.S. N°s 6.417.133, 6.603.039, 6.586.621, 6.963.009, e 6.956.005 e publicado na Publicação de Pedido de Patente U.S. N° 2006/0020143, que estão expressamente incorporados aqui por referência. Uma fonte de oxigênio, por exemplo, ar, ou pre-

ferivelmente ar enriquecido de oxigênio ou oxigênio substancialmente puro, é espargida no meio de reação aquoso no reator 101 em pressão na faixa de cerca de (723,94 a cerca de 861,84 kPa)(105 a cerca de 125 psig) e a reação é tipicamente conduzida a uma temperatura na faixa de cerca de 90° a 5 cerca de 115°C. Tipicamente, uma conversão de PMIDA para glifosato na faixa de cerca de 82% a cerca de 85% é realizada no reator 101. A solução de reação que contém o catalisador suspenso que as de CSTR 101 flui para o CSTR 103 de estágio secundário que é operado sob substancialmente as mesmas condições de temperatura como CSTR 101, porém com oxigênio 10 espargido a uma pressão de oxigênio na faixa de cerca de 85 a cerca de 100 psig) (586,05 a cerca de 689,47 kPa). A conversão de PMIDA obtida na saída do reator 103 é tipicamente na faixa de cerca de 90% a cerca de 97% (isto é, a conversão no segundo reator é de cerca de 8% a cerca de 15%, base, o PMIDA carregado para o reator 101).

15 A solução de reação com catalisador suspenso saindo de CSTR 103 flui para um terceiro CSTR 105. O oxigênio é espargido no reator 105 a uma pressão na faixa de cerca de (413,68 a cerca de 551,58 kPa) (60 a cerca de 80 psig). Tipicamente, a temperatura da solução de reação no reator 105 é mantida substancialmente na mesma faixa como nos reatores 101 e 20 103. A conversão de PMIDA no reator 103 é tipicamente 3% a 5%, com base no PMIDA que entra no reator 101, resultando em uma conversão de PMIDA total no sistema de reação contínua de cerca de 97% a cerca de 99,5%.

Os reatores 101 a 105 são descarregados sob controle de pressão de realimentação. Em um modo preferido de operação, a taxa de fluxo 25 de oxigênio para cada reator é controlada para estabelecer e manter um consumo alvo do oxigênio que é introduzido no reator na oxidação de PMIDA e subprodutos de reação tal como formaldeído e ácido fórmico. O consumo proporcional de oxigênio introduzido no reator é referido aqui como a utilização de oxigênio. Em operação convencional, a pressão é preferivel- 30 mente estabelecida a um nível que fornece uma utilização de oxigênio de pelo menos 60%, preferivelmente pelo menos cerca de 80%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 90%. De acordo com a utilização de oxigênio

preferida, o alimento de oxigênio é dividido entre uma série de CSTRs de modo geral na proporção à taxa de reação prevalecendo em cada dos reatores. Preferivelmente, os reatores são dimensionados para fornecer um tempo de residência eficaz para efetuar uma fração substancial da conversão na primeira de uma série de, por exemplo, três CSTRs. Por exemplo, 65% a 80% do oxigênio podem ser alimentados pelo primeiro de três reatores, 20% a 30% pelo segundo, e 1% a 5% pelo terceiro. Tipicamente, a reação em todos menos na última de uma série de CSTRs é de transferência de massa limitada, isto é, ordem pseudo zero. Ao concluir as condições no último reator, a reação é de ordem não zero, por exemplo, aproximadamente primeira ordem. Como descrito abaixo, quando a massa do catalisador envelhece, desativa, a conversão pode ser mantida aumentando-se as taxas de fluxo de oxigênio, no mesmo ou em alocações diferentes de oxigênio entre os reatores (por exemplo, no processo das Figuras 1 e 2 aumentando-se a proporção de oxigênio introduzido no reator 101 ou 103), para concluir a maioria da conversão nos reatores a montante do último reator.

Onde a utilização de oxigênio é relativamente alta, especialmente onde é maior do que cerca de 80% ou cerca de 90%, descobriu-se que o conteúdo de PMIDA do efluente do reator final é tipicamente na faixa de cerca de 800 a 1300 ppm em uma base de solução de reação total. Onde o glifosato é recuperado através de cristalização da solução de reação da maneira descrita acima, o conteúdo de PMIDA do produto de glifosato é de modo geral substancialmente mais elevado do que na solução de reação de produto que sai do reator 105. Devido ao reciclo de licor mãe que contém PMIDA, as soluções aquosas de alimentação do cristalizador, das quais o glifosato é cristalizado, de modo geral contêm PMIDA em uma relação para glifosato que é pelo menos 25% mais alta, ou em várias operações de estado estacionário pelo menos 50% mais alta, do que a relação de PMIDA para glifosato na solução de reação de produto. A extensão de formação de PMIDA é limitada pelo volume de fração de purga 133. Entretanto, quando um processo do tipo ilustrado nas Figuras 1 e 2, alcançou substancialmente a operação de estado estacionário, uma faixa de PMIDA de cerca de 800 a cerca de

2500 ppm na solução de reação final pode traduzir tipicamente em uma concentração de 2000 a 6000 ppm no produto de glifosato final, contanto que uma corrente de purga seja fornecida na qual uma fração razoável, talvez até 10%, do PMIDA contido na solução de reação, é purgada do processo.

- 5 Onde mais do que uma forma de produto é produzida (por exemplo, onde o produto é fornecido em ambas formas de produto de glifosato de grau técnico sólido e uma solução concentrada de um sal de glifosato) o conteúdo de PMIDA pode variar entre nos produtos plurais, dependendo em parte da direção e divisão de várias correntes de processo no esquema de recuperação de produto.

- 10 Deve ser entendido que uma variedade de outros esquemas pode ser empregada pela preparação de uma solução de reação de glifosato pela oxidação catalisada de um substrato de PMIDA e para recuperação de um produto de glifosato de grau técnico de uma solução de reação de glifosato na forma de um sólido e/ou uma solução de sal de glifosato concentra-
- 15 do. Por exemplo, a solução de reação filtrada pode toda ser direcionada para um cristalizador evaporativo e o produto recuperado da suspensão do cristalizador em um filtro ou centrífuga para uso como ácido de glifosato ou na preparação de uma solução de sal concentrada. Em tal processo, o licor
- 20 mãe pode ser dividido em uma fração de purga e uma fração que é reciclada para o cristalizador evaporativo. Alternativamente, todo o ou uma porção do licor mãe que não é purgado pode ser reciclado para o sistema de reação. Vários sistemas de reação de oxidação para a oxidação catalítica de um substrato de PMIDA e esquemas de processo alternativo para recuperação
- 25 de produto de glifosato de grau técnico da solução de reação de oxidação, incluindo esquemas que utilizam cristalização a vácuo adiabática, são conhecidos e descritos, por exemplo, por Hauptfear e outros nas Publicações de Pedido de Patente U.S. Nºs EUA 2002/0068836 A1 e EUA 2005/0059840 A1, os conteúdos totais das quais estão expressamente incorporados aqui
- 30 por referência.

Modificações nos Sistemas e Condições de Reação de Oxidação de PMIDA

De acordo com a presente invenção, descobriu-se que o fluxo de

oxigênio para o(s) reator(es) pode ser opcionalmente ajustado de um modo que reduza a concentração de PMIDA na solução de reação final, resultando em uma diminuição de modo geral proporcional no conteúdo de PMIDA dos produtos ou produto de glifosato recuperados. De modo geral, descobriu-se

5 que o aumento do fluxo de oxigênio em um ou mais dos reatores realça a conversão de PMIDA para glifosato. A relação exata de fluxo de oxigênio para conversão de PMIDA varia significativamente com as outras condições do processo, com a natureza do catalisador, com a idade e concentração do catalisador, com operação de batelada vs. contínua, com o rendimento do

10 produto, e com as peculiaridades da configuração de um reator específico, seu ponto de alimentação de oxigênio, sistema de agitação e padrões de fluxo de gás. Entretanto, aqueles versados na técnica podem facilmente ajustar a taxa de fluxo de oxigênio para um reator específico ou uma série de reatores para obterem uma resposta desejada em conversão aumentada de

15 PMIDA. Como forma de exemplo onde um sistema de reação contínua do tipo ilustrado na figura 1, está operando a um nível de PMIDA residual de 800 a 1500 ppm na solução de reação que sai de CSTR 105, o conteúdo de PMIDA da solução de reação de produto pode ser reduzido de cerca de 150 a cerca de 250 ppm por um aumento proporcional na soma das taxas de

20 fluxo de oxigênio para reatores 101 a 105 de asperamente cerca de 0,1 a cerca de 2% relativo a soma de taxas de fluxo que produzem um conteúdo de PMIDA de 800 ppm sob de outro modo condições de processo idênticas. Alternativamente, tal redução no conteúdo de PMIDA da solução de reação do produto pode ser alcançada aumentando-se a taxa de fluxo de oxigênio

25 para a última das séries de reatores, reator 105, em pelo menos cerca de 5%, tipicamente de cerca de 10% a cerca de 30% relativo a taxa de fluxo que produz um conteúdo de PMIDA de 800 ppm sob de outro modo condições de reação idênticas.

Durante um período prolongado de operação, o catalisador pode

30 desativar na medida em que a conversão desejada não mais puder ser alcançada por ajuste de fluxo de oxigênio para a última de uma série de CSTRs. Entretanto, até um limite definido pela vida útil do catalisador (ou em

substituição parcial ou aumento com o catalisador fresco), a conversão desejada ainda pode ser mantida progressivamente aumentando-se o fluxo de oxigênio para os reatores anteriormente, por exemplo, os reatores 101 e 103 nas Figuras 1 e 2. Preferivelmente, a taxa de fluxo de oxigênio é aumentada suficientemente para de fato aumentar a conversão na solução de reação que sai do penúltimo reator, de forma que o serviço imposto no último reator seja reduzido. Deste modo, a última conversão desejada é obtida embora a produtividade do último reator por se tenha declinado. A conversão também pode ser aumentada aumentando-se o tempo de residência nos reatores.

10 Como aqueles versados na técnica observarão, um número infinito de combinações de taxas de fluxo para os reatores respectivos pode estar disponível para obter o nível desejado de PMIDA na solução de reação de produto.

Descobriu-se também que a conservação de um conteúdo de PMIDA desejado na solução de reação que sai do reator final pode ser facilitada por seleção do sistema por monitoramento da composição da solução de reação. Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, a composição da solução de reação que sai do reator final é monitorada passando-se a solução de reação, ou uma amostra de tal solução, através de um dispositivo do tipo descrito no pedido de Patente U.S. provisional co-

15 designado Nº de Série 60/667.783, depositado em 1 de abril de 2005, intitulado CONTROL OF PMIDA CONVERSION IN MANUFACTURE OF GLIFOSATO (número do parecer do procurador MTC 6911). Por exemplo, a conversão pode ser estimada pela geração de calor cumulativa que surge da oxidação de PMIDA, pela taxa instantânea de geração de calor, ou combinação de ambos. Da taxa instantânea, a constante de taxa e conversão podem ser deduzidas também da maneira descrita na aplicação supracitada, particularmente se analisada em combinação com os dados cinéticos do laboratório e dados de processo operacional históricos. Outros métodos para monitorar a conversão incluem medir o consumo de oxigênio instantâneo ou cu-

20 mulativo, e/ou a taxa instantânea e/ou cumulativa de geração de gás carbônico, e/ou uma função da força consumida na conservação de uma densidade de corrente seleta, ou uma diferença potencial seleta entre os eletrodos

imersos na solução de reação. Um dispositivo útil para um propósito posterior compreende um par de eletrodos imersos na solução de reação ou em uma amostra desta, e é controlado para manter uma densidade de corrente seleta ou impor uma voltagem seleta ou esquema de voltagens entre os eletrodos. No exemplo posterior, o dispositivo tipicamente compreende uma terceira função de eletrodo como um eletrodo de referência para uso na conservação da voltagem desejada. Onde o dispositivo é controlado para manter uma densidade de corrente seleta, a voltagem exigida para manter a corrente é indicativa do conteúdo de PMIDA residual na solução. Contanto que PMIDA esteja presente, e a corrente seja estabelecida a um nível suficiente para consumir C_1 s tal como formaldeído e ácido fórmico, a voltagem requerida pode se aproximar daquela requerida para a oxidação eletroquímica de PMIDA. Quando PMIDA é exaurido, a voltagem aumenta a um nível eficaz para oxidação eletroquímica de glifosato. Onde uma voltagem seleta ou esquema de voltagens é aplicado, a corrente observada em uma voltagem eficaz para oxidação eletroquímica de PMIDA é indicativa do conteúdo de PMIDA residual. No processo das Figuras 1 e 2, uma tal sonda de oxidação eletroquímica fica convenientemente situada na corrente que sai do filtro do catalisador 107, preferivelmente seguindo um filtro de polimento a jusante do filtro de catalisador que é eficaz para remoção de minérios finos do catalisador.

Em uma outra modalidade vantajosa do processo da invenção, a geração de calor instantânea ou cumulativa, o consumo de oxigênio, ou a geração de gás carbônico, ou uma sonda de oxidação eletroquímica são monitorados e empregados para estimar a conversão em e/ou composição da solução de reação que sai do próximo ao último reator (reator 103 nas Figuras 1 e 2), e/ou do terceiro último reator (isto é, reator n-2 em uma série de reatores de n; por exemplo, reator 101 nas Figuras 1 e 3). Onde uma sonda de oxidação eletroquímica é empregada no terceiro último reator, ela é preferivelmente operada para manter uma densidade de corrente alvo. Invertendo-se periodicamente a polaridade, os eletrodos são mantidos limpos no ambiente de suspensão de catalisador. Opcionalmente, outra informação

para controlar os níveis de PMIDA que sai do sistema de reação pode ser fornecida por aplicação de modelos matemáticos que projetam conversões com base no fornecimento de sinais do processo corrente em um programa com base nos primeiros princípios e/ou dados operacionais históricos. Por estes meios, o operador de processo, ou um sistema de controle de administração do processo, pode aumentar o fluxo de oxigênio para o reator ou reatores precedentes quando a massa de catalisador desativa, desse modo reduzindo a demanda no reator final e alcançando a conversão e conteúdo de PMIDA residual desejado na solução que sai do último reator.

10 Em um sistema de reação de batelada, o conteúdo de PMIDA da solução de reação pode opcionalmente ser reduzido prolongando-se o ciclo durante o qual uma fonte de oxigênio é espargida no meio de reação aquosa. Para uma determinada operação, um ciclo de fluxo de oxigênio convencional pode ser identificado por qualquer meio convencional conveniente, como, por exemplo, por análise periódica de amostras do reator. Onde o desempenho como uma função de tempo é razoavelmente consistente, a cronometria da batelada pode ser suficiente e a amostragem pode não ser necessária. Em todo caso, foi descoberto que, prolongando-se o ciclo de espargimento de oxigênio através de cerca de 2 a cerca de 15 minutos, mais tipicamente de cerca de 5 a cerca de 10 minutos, a conversão de PMIDA pode ser aumentada para reduzir o conteúdo de PMIDA residual de uma faixa de cerca de 275 a cerca de 350 ppm até uma faixa de cerca de 50 a cerca de 100 ppm ou ainda menos.

25 Por que a reação de oxidação é exotérmica, meios são fornecidos para transferência do calor de reação da mistura de reação no(s) reator(s) sob o controle da temperatura de realimentação. Desse modo, se um fluido de resfriamento, tal como água de torre de esfriamento, é passado através de um trocador de calor (por exemplo, serpentinas de esfriamento) para controlar a temperatura da reação, a extensão da reação pode ser estimada da dissipação de calor cumulativo durante o ciclo de batelada, como pode ser determinado de uma média integrada do produto de taxa de fluxo de fluido de esfriamento e elevação de temperatura através do trocador de

calor durante o curso da batelada. Desde que a reação de oxidação seja entre ordem zero e primeira ordem para PMIDA (cinéticos de Langmuir-Hinshelwood), e a região de primeira ordem seja de modo geral abaixo de 1000 ppm de PMIDA, o conteúdo de PMIDA residual também pode ser deduzido da taxa residual de reação no final da batelada. Quando o catalisador envelhece e sua atividade declina, o efeito nas constantes de taxa de primeira ordem pode ser periodicamente rastreado pela amostragem próxima do fim da batelada. Na operação de um processo de batelada, a taxa e extensão de desativação do catalisador podem ser monitoradas mantendo o rastreo de "práticas de oxigênio", quando medido pela relação para glifosato produzido de quantidade cumulativa de oxigênio empregado para alcançar a conversão alvo. Este índice, que pode ser expresso em kg de oxigênio por tonelada métrica de glifosato (ou alternativamente em lbs. por 100 libras), aumenta quando o catalisador desativa para uma determinada carga útil de PMIDA. Um índice similar pode ser empregado para uma série de CSTRs, porém em valores iniciais e terminais mais elevados.

A obtenção de um baixo conteúdo de PMIDA na corrente do produto de reação aquoso filtrado por fluxo de oxigênio aumentado ou ciclo de batelada prolongado tipicamente envolve uma penalidade modesta na produção de glifosato e um aumento na concentração de certas impurezas, proeminentemente ácido aminometilfosfônico (AMPA). Onde um metal nobre em catalisador de carbono é empregado para a reação, estes esquemas também podem resultar tipicamente em uma taxa aumentada de desativação de catalisador, resultando em consumo de catalisador aumentado. Entretanto, o conteúdo de PMIDA reduzido de modo geral proporciona um benefício na preparação de composições de glifosato herbicidas para o controle de ervas daninhas em colheitas de algodão geneticamente modificado que excedem em peso os efeitos adversos na produção, consumo de catalisador e o aumento secundário em impurezas.

De acordo com a invenção, várias modificações adicionais para o sistema de reação de oxidação foram identificadas, as quais podem ser empregadas em vez de, ou em combinação com fluxo de oxigênio aumenta-

do e/ou ciclo de batelada prolongado como descrito acima.

Alternativamente, ou além de aumentar o fluxo de oxigênio para o(s) reator(s), a conversão realçada de PMIDA pode ser obtida por operação em temperatura de reação relativamente alta dentro da faixa supracitada de cerca de 70° a 140°C, e/ou por modificação do sistema de catalisador.

A conversão de PMIDA é promovida por operação a temperaturas elevadas (por exemplo, na faixa de cerca 110°C ou acima) tipicamente de cerca de 110° a cerca de 125°C. Porque a temperatura mais alta leva a formação aumentada de subproduto, tal como por oxidação de glifosato para AMPA, a temperatura não é aumentada preferivelmente para mais do que a extensão que pode ser necessária, ou sozinha ou em combinação com outras modificações tal como taxa de fluxo de oxigênio, para obter o nível alvo de PMIDA. Um efeito significativo na conversão de PMIDA pode ser obtido por operação na faixa de cerca de 115° a cerca de 125°C, ou talvez idealmente na faixa de cerca de 118° a cerca de 125°C.

O sistema catalisador pode ser modificado por uma carga aumentada de metal nobre em catalisador de carbono, adicionando-se carbono ativado ao sistema de catalisador, e/ou alterando-se a seleção de promotor para o metal nobre em catalisador de carbono. Se uma carga de catalisador fresco é aumentada além de um nível limiar (por exemplo, acima de uma concentração na faixa de cerca de 1,5% a cerca de 2% em peso) o efeito pode ser aumentar a oxidação de PMIDA para IDA no lugar de glifosato. Entretanto, ao mesmo tempo em que PMIDA pode oxidar para IDA que resulta em uma perda de seletividade global, o efeito líquido ainda é reduzir o conteúdo de PMIDA do produto de glifosato final. Além disso, quando uma massa de catalisador foi empregada através de um número substancial de ciclos, a atividade da massa de catalisador pode ser utilmente aumentada purgando-se alguma fração do catalisador gasto e adicionando-se catalisador fresco em seu lugar. Quando este método é seguido, a conversão de PMIDA pode ser significativamente realçada sem a formação significativa de IDA (isto é, a seletividade para glifosato pode ser preservada substancialmente).

Um catalisador de carbono ativado tal como o catalisador que é descrito por Chou na Patente U.S. Nº 4.624.937, é altamente eficaz para oxidação de PMIDA para glifosato, ainda que não tão eficaz para oxidação de espécies C_1 de subproduto tal como formaldeído e ácido fórmico. O catalisador de carbono também é relativamente econômico comparado ao metal nobre em catalisador de carbono, entretanto é consumido tipicamente a uma taxa substancialmente mais alta. Desse modo, uma adição razoavelmente liberal de catalisador de carbono a qualquer um dos reatores de batelada, ou ao último de uma série de CSTRs em cascata, (por exemplo, em uma proporção de pelo menos cerca de 1,5% em peso, tipicamente de cerca de 2,5% a cerca de 3,5% em peso, com base no metal nobre na carga de catalisador de carbono) pode materialmente reduzir o conteúdo de PMIDA residual na solução de reação final.

Certos metais de transição tal como Bi e Te são eficazes como promotores para melhorar a eficácia de um metal nobre em catalisador de carbono para oxidação de espécies de C_1 de subproduto tal como formaldeído e ácido fórmico. Entretanto, os dados indicam que a oxidação de PMIDA pode ser retardada marginalmente por tais promotores, talvez direcionando-se oxigênio para contatar e reagir com espécies de C_1 em preferência a PMIDA. Quando empregado ou sozinho ou em combinação com carbono ativado para preparação de glifosato com baixo teor de PMIDA, um metal nobre em catalisador de carbono pode ou ter nenhum promotor, ou ter um promotor cuja identidade e carregamento são selecionados para minimizar qualquer efeito negativo nos cinéticos da oxidação de PMIDA. Neste contexto, um reator particular, tal como o reator final em uma série de CSTRs, pode ser dedicado à extinção substancial de PMIDA, e o uso de um catalisador que não tem nenhum promotor, ou no qual o promotor é selecionado para ser favorável a oxidação de PMIDA, pode ser limitado ao reator dedicado.

Porque outros efeitos térmicos são mínimos uma vez que uma conversão relativamente alta foi obtida, um reator de acabamento, tal como o reator final em uma série de reatores contínuos, pode ser operado facilmente como um reator de fluxo (por exemplo, com um leito de catalisador

fixo) no lugar de um reator de remisturado, para realçar a força motriz para extinção de PMIDA. Além disso, tal reator de acabamento pode ser adicionado, por exemplo, como reator $n+1$ após uma série de n CSTRs, por exemplo, como o quarto reator seguinte ao reator 105 da figura 1. Opcionalmente, o catalisador carregado de um tal reator pode exclusiva ou predominantemente compreender carbono ativado.

Para minimizar PMIDA residual na solução de reação de produto que sai do estágio final de um sistema de reação de tanque agitado contínuo em cascata, é útil minimizar o curto circuito do meio aquoso da entrada do reator para a saída de reator. Desse modo, de acordo com os princípios conhecidos na técnica, o ponto de alimentação, ponto de saída, ordem, disposição da placa defletora, padrão de agitação e intensidade de agitação podem ser selecionados para minimizar a extensão do curto circuito. Onde um CSTR é fornecido com um trocador de calor externo através do qual a mistura de reação é circulada para remoção do calor de reação, a mistura de reação pode ser retirada convenientemente do reator em uma porta de fluxo dianteiro na linha de circulação. Vantajosamente, a entrada para o meio de reação pode ser posicionada a jusante na mesma linha de circulação da porta de saída por uma distância suficiente para evitar qualquer curto circuito devido à remistura axial. Por exemplo, a porta de saída pode ser colocada na linha de circulação a montante do trocador de calor e a porta de entrada pode ser localizada imediatamente a jusante do trocador de calor.

De acordo com a invenção, outras modificações do processo fora do sistema de oxidação de PMIDA principal, podem ser empregadas para reduzir o conteúdo de PMIDA do produto(s) de glifosato acabado. Tais modificações adicionais, podem ser empregadas juntas com ou no lugar de qualquer combinação das modificações para o sistema de reação, que são descritas acima.

Purga de PMIDA

Por exemplo, no processo da figura 1, o volume de fração de corrente de purga 133 pode ser aumentado relativo à fração de reciclo de licor mãe cristalizador evaporativo 135, desse modo reduzindo o inventivo de

estado estacionário de PMIDA na área de recuperação de produto de glifosato do processo. A extensão de purga requerida para obter uma determinada especificação para uma determinada forma de produto de glifosato varia dependendo do conteúdo de PMIDA da corrente do produto de reação filtrado e do equilíbrio do material exato do processo total, e especialmente do equilíbrio do material da área de recuperação de glifosato. O efeito de purga aumentada pode ser aumentado por uma lavagem prolongada dos sólidos de glifosato separados que são obtidos como uma massa úmida da centrífuga em centrífugas 121 e 125, ou em filtros ou centrífugas que podem ser empregados em esquemas alternativos para recuperação de produto. O volume de lavagem aumentado é normalmente integrado com o esquema de purgação porque ou o próprio líquido de lavagem deve ser purgado; ou, se o líquido de lavagem é combinado com uma ou mais das correntes de licor mãe de reciclo, marginalmente aumenta a quantidade de PMIDA que deve ser purgada do processo. Em quaisquer dos casos, o volume de purgação líquido é de modo geral aumentado por um incremento que corresponde ao volume do líquido de lavagem. Um aumento do volume de lavagem pode ser obtido independentemente da fração de purga onde a qualidade da solução de lavagem permite seu uso na preparação da solução aquosa de PMIDA que é introduzida no sistema de reação.

Distribuição de PMIDA entre Graus Plurais de Glifosato

Os processos como ilustrados nas Figuras 1 e 2 também são adaptados à produção de graus diferentes de glifosato, por exemplo, um grau que tem um conteúdo de PMIDA menor do que 600 ppm para uso em composições de glifosato para aplicação a colheitas de algodão geneticamente modificadas para inibir a necrose induzida por PMIDA, e outro grau de conteúdo de PMIDA mais alto que é bastante satisfatório para outras aplicações múltiplas. De modo geral, a massa úmida da centrífuga produzida na centrífuga 125 tem um conteúdo de PMIDA mais baixo do que a massa úmida produzida na centrífuga 121 (ou 137) porque o licor mãe do cristalizador a vácuo é menos concentrado do que o licor mãe do cristalizador evaporativo, e porque nenhuma corrente de licor mãe de reciclo é introduzida no cristali-

zador a vácuo 109. O conteúdo de PMIDA do produto de ácido de glifosato sólido removido do processo pela centrífuga 121 pode ser equilibrado com o conteúdo de PMIDA do concentrado de sal que sai do processo do tanque de neutralização 127 aumentando-se a fração de escoamento de suspensão do cristalizador a vácuo 117 da etapa de decantação que é direcionada para as centrífugas do cristalizador evaporativo 121 relativo àquela que é direcionada à centrífuga 125 e/ou aumentando-se a fração de suspensão do cristalizador evaporativo que é direcionada para centrífuga 137 para produção de massa úmida da centrífuga do cristalizador evaporativo que deve ser incorporado na solução de sal de glifosato concentrada no tanque de preparação de sal 127. Se desejado, o conteúdo de PMIDA pode ser desequilibrado, e um concentrado de sal de teor de PMIDA desproporcionalmente baixo preparado minimizando-se a fração da suspensão do cristalizador a vácuo 117 direcionada para a centrífuga 121, e transferindo-se o licor mãe do circuito de cristalizador evaporativo para o tanque de neutralização através da linha de transferência do licor mãe 139 e/ou eliminando-se a fração da suspensão de cristalizador evaporativo que é direcionada para a centrífuga 137.

Alternativamente, um produto de ácido de glifosato sólido de baixo conteúdo de PMIDA pode ser preparado desviando-se PMIDA para o tanque de preparação de sal 127. Neste caso, uma fração relativamente alta da suspensão do cristalizador a vácuo escoando da etapa de decantação, é direcionada para centrífuga 121, e uma fração elevada da suspensão do cristalizador evaporativo é enviada para centrífuga 137. De acordo com estes vários esquemas de processo, o equilíbrio do material do processo pode ser administrado para contemporaneamente, ou de fato simultaneamente, produzir dois produtos de glifosato separados de conteúdo de PMIDA de base de glifosato distintamente diferente.

Como uma alternativa para a preparação de produto de glifosato de conteúdo de PMIDA baixo, o produto obtido durante o início do processo pode ser segregado e pode ser dedicado para uso em composição de glifosato para aplicação e controle de erva daninha em colheitas de algodão geneticamente modificadas. Ao iniciar com água nos evaporadores, tanque de

neutralização e recipientes de armazenamento de processo (não mostrados), o impacto de PMIDA no licor mãe de reciclo pode ser evitado imediatamente após o início, e mantido a um nível modesto durante a porção precoce do período transitório no qual a área de recuperação de produto gravita para operação de estado estacionário.

Outros esquemas de processo alternativos por alocar PMIDA residual entre dois ou mais produtos de glifosato são descritos por Hauptfear e outros na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº EUA 2005/0059840 A1, o texto total do qual é expressamente incorporado aqui por referência.

Quer por operação seqüencial, operações segregadas, ou controle do equilíbrio do material do processo para simultaneamente produzir os produtos de grau diferentes, os processos da invenção podem ser implementados para produzir uma pluralidade de produtos de grau diferente, incluindo um produto de baixo teor de PMIDA tendo um conteúdo de PMIDA de base de glifosato tipicamente menor do que cerca de 1000 ppm, preferivelmente menor do que cerca de 600 ppm, e pelo menos 25% menor do que pelo menos um outro, ou preferivelmente qualquer outro, de tal pluralidade. Além disso, empregando qualquer um ou mais das várias estratégias do processo descrito acima (ou abaixo), um produto de baixo teor de PMIDA pode ser produzido tendo um conteúdo de PMIDA de base de glifosato que é menor do que cerca de 1000 ppm, ou menor do que cerca de 600 ppm, e pelo menos cerca de 50% menor, ou ainda pelo menos cerca de 75% menor, do que o conteúdo de PMIDA de outro da pluralidade de produtos, ou preferivelmente qualquer tal pluralidade.

Permuta de Íon

Em uma outra modalidade alternativa da invenção, PMIDA pode ser removido de uma ou mais correntes de processo por permuta de íon. Uma variedade de opções pode ser seguida no fornecimento para remoção de PMIDA por permuta de íon. Por exemplo, uma coluna de permuta de íon pode ser empregada para remover PMIDA do licor mãe quando é reciclado da centrífuga do cristalizador evaporativo 121 (e/ou 137) antes da separação de fração de purga 133, ou na fração do licor mãe de reciclo 135 após a se-

paração da fração de purga, ou na corrente 129 da centrífuga 125. Alternativamente, ou adicionalmente, um permutador de íon poderia estar posicionado na corrente de solução de reação filtrada à frente do ponto onde é dividido entre o cristalizador a vácuo 109 e o cristalizador evaporativo 111 na figura 1.

Em um permutador de íon, a corrente do processo transportando PMIDA é contatada com uma resina de permuta de ânion, preferivelmente uma resina de permuta de ânion que tem uma maior afinidade com o ânion de PMIDA fortemente mais ácido do que para o ânion de glifosato relativamente mais fracamente ácido e para muitos dos outros compostos nesta corrente. Porque a corrente do processo do qual PMIDA deve ser removido tipicamente tem uma relação elevada de glifosato para PMIDA, a afinidade da resina para PMIDA deveria ser significativamente maior do que sua afinidade para glifosato. A separação eficiente de PMIDA é realçada onde a afinidade da resina para PMIDA é pelo menos duas vezes, três vezes, quatro vezes, cinco vezes, 10 vezes, 20 vezes ou até 100 vezes sua afinidade para glifosato. As resinas de permuta fracamente básica são preferidas. Os sítios funcionais de resinas de permuta de ânion de base fraca convencional tipicamente compreendem amina secundária ou amina terciária. As resinas de permuta de ânion disponíveis tipicamente compreendem, por exemplo, um polímero de butadieno de estireno tendo um sítio de amina secundária ou terciária que pode ser protonado em solução ácida para funcionar como um permutador de ânion. As resinas disponíveis comercialmente adequados incluem, por exemplo: AMBERLYST A21, AMBERLITE IRA-35, AMBERLITE IRA-67, AMBERLITE IRA-94 (todos de Rohm & Haas, Filadélfia, PA), DOWEX 50 x 8-400 (Dow Chemical Company, Midland, MI), LEWATIT MP-62, IONAC® 305, IONAC® 365 e IONAC® 380 (Sybron Chemicals, Birmingham, NJ), e DUOLITE a-392 (Diamond Shamrock Corp., Dallas, TX).

Uma complicação na remoção de PMIDA por permuta de íon pode surgir da presença de uma fração substancial de cloretos na solução de reação filtrada, que tende a ser concentrado um pouco na solução no final submetido à permuta de íon tal como licor mãe do cristalizador evapora-

tivo 131. Quando uma solução ácida tal como solução de reciclo de licor mãe 131 é passada sobre uma resina de permuta de ânion, os íons de cloreto são retidos nos sítios de amina protonados preferencialmente para PMIDA. Onde este é o caso, duas colunas podem tipicamente ser fornecida em série, com a primeira coluna dedicada para remoção de íons de cloreto, com resina de permuta de ânion de base fraca ou forte, e o efluente da primeira coluna passou através de uma segunda coluna compreendendo uma resina de permuta de base fraca onde os ânions de PMIDA são removidos. Cada coluna pode ser eluída e a resina de permuta de ânion regenerada por passagem de uma solução cáustica, tipicamente hidróxido de sódio (NaOH), através da coluna.

A solução da qual PMIDA e/ou cloretos devem ser removidos é passada através da coluna na qual a permuta desejada ocorre até que a penetração do íon que deve ser removido seja observada no efluente da coluna. A penetração pode ocorrer quando a coluna inteira alcançou um nível de equilíbrio de íon de cloreto ou PMIDA conforme for o caso. Quando a saturação é abordada, a capacidade da coluna para o ânion alvo pode ser reduzida até certo ponto pela presença dos ânions de componentes que são de acidez comparável como o ânion alvo, por exemplo, fosfato e N-formilglifosato (NFG). A penetração pode ser determinada por qualquer meio convencional de detecção, incluindo, por exemplo, condutividade, absorbância de luz (254 nm), pH e outros. Em um método preferido, a penetração de PMIDA é detectada monitorando-se a condutividade do eluído da coluna. Por exemplo, como descrito no Pedido de Patente U.S. Provisional Nº 60/667.783 (número do parecer do procurador MTC 6911), um potencial pode ser aplicado entre um eletrodo em funcionamento e outro eletrodo imerso na coluna eluída ou uma amostra desta, e a medição é feita de uma função da força consumida na conservação de uma densidade de corrente seleta, ou uma diferença potencial seleta entre os eletrodos. Alternativamente, o ponto final de um ciclo de permuta de íon pode ser praticado por controle volumétrico da quantidade de solução aquosa, passada através da coluna (isto é, a quantidade cumulativa de licor mãe ou outra corrente contendo

PMIDA passada através do leito de permuta de íon relativo ao volume do leito, tipicamente expresso em "volumes de leito".).

Após um ciclo de permuta de íon ser concluído, a coluna pode ser eluída para remover o ânion que foi coletado nela.

- 5 Uma coluna na qual os cloretos foram coletados de uma corrente do processo pode ser eluída com uma solução cáustica (por exemplo, NaOH) para regenerar os sítios de amina livres e produzir uma solução de sal eluída que pode tipicamente ser descartada. O intersticial cáustico é removido por lavagem da coluna com água. A menos que o intersticial cáustico
- 10 seja removido, ele é reciclado para o cristalizador com impacto adverso na cristalização.

- Uma coluna na qual PMIDA foi coletado de uma corrente de processo, pode ser lavada primeiro com água para deslocar o líquido do processo da coluna. Depois disso, a coluna pode ser eluída com um ácido forte
- 15 para remover PMIDA para recuperação; e então regenerada, tipicamente com uma solução cáustica tal como NaOH, e então lavada com água para remover intersticial cáustico. O eluído compreendendo PMIDA pode ser reciclado para o sistema de reação de oxidação para outra conversão do PMIDA para glifosato. Os exemplos ilustrativos de ácidos que podem ser empregados para eluição de PMIDA de uma coluna de permuta de íon incluem áci-
- 20 dos minerais fortes tal como ou ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. Em várias modalidades, a resina de permuta de íon pode ser tratada com uma solução de lavagem ou múltiplas soluções de lavagem durante uma série de etapas de lavagem subsequentes para eluição. As soluções de lavagem adequadas incluem, por exemplo, água, uma solução de tampão, uma base forte tal como KOH, NaOH, ou NH_4OH ou uma base mais fraca tal como Na_2CO_3 .
- 25

- Durante a eluição de uma coluna de permuta de íon carregada com PMIDA, o efluente de coluna é monitorado para a base conjugada do
- 30 ácido forte (por exemplo, íon de cloreto quando Cl é detectado no efluente). Sob o aparecimento de cloretos, o ciclo do eluído para a etapa de oxidação de PMIDA é terminado, e a coluna é lavada com água, então cáustico e

então novamente água para retornar ao estado de amina livre. Se desejado, os tampões e/ou solventes podem ser empregados na lavagem da coluna após a eluição, porém isto não é normalmente necessário ou útil.

A permuta de íon pode ser conduzida em temperatura ambiente ou temperatura elevada. Mais particularmente, o licor mãe da centrífuga de cristalizador evaporativo 121 (e/ou 137) pode ser tratado por resina de permuta de íon sem aquecimento ou esfriamento antes da introdução na coluna de permuta de íon. Tipicamente, esta corrente tem uma temperatura na faixa de cerca de 45° a cerca de 85°C, mais tipicamente cerca de 55° a cerca de 75°C. As dimensões da coluna e taxas de fluxo através da coluna são governadas por princípios de desígnio de coluna padrão e podem ser determinadas facilmente por alguém versado na técnica.

Se desejado, uma terceira coluna pode ser provida a jusante da coluna de PMIDA para recuperação de glifosato através da permuta de íon. Veja, por exemplo, o processo como descrito na Patente U.S. Nº 5.087.740 que está aqui expressamente incorporada por referência.

Em várias modalidades, ainda uma outra coluna de permuta de íon pode ser fornecida para recuperação de platina ou outro metal nobre que possa ter sido lixiviado do catalisador empregado na oxidação de PMIDA. Um tal processo para recuperação de metal nobre por permuta de íon é descrito no Pedido de Patente U.S. de co-pendência e co-designado Nº 11/273.410, depositado em 14 de novembro de 2005, intitulado RECOVERY OF NOBLE METALS FROM AQUEOUS PROCESS STREAMS (número do parecer do procurador MTC 6909.1), que também é incorporado expressamente aqui por referência. Preferivelmente, a permuta de íon para recuperação de metal nobre é conduzida a montante do permutador de íon empregado para separação de PMIDA ou remoção de cloretos.

Em um processo contínuo tal como aquele ilustrado na figura 1, um par de colunas de permuta de íon pode ser provido em paralelo para cada operação de permuta de íon que é conduzida como parte do processo. Desta maneira, uma coluna pode ser empregada para remoção de ânion alvo ao mesmo tempo em que a outra está sendo eluída e regenerada.

Embora a permuta de íon tenha sido descrita acima com referência às colunas de permuta de íon, a resina pode ser alternativamente adicionada diretamente com agitação como um reagente de fase sólida à corrente do processo da qual o PMIDA (ou outro ânion alvo) deve ser removido.

- 5 As operações de permuta de íon foram descritas acima com referência aos processos contínuos descritos nas Figuras 1 e 2. A remoção de PMIDA em excesso por permuta de íon é também útil em um esquema de recuperação de produto de glifosato simplificado no qual toda solução de reação do produto é direcionada a um único estágio de recuperação de glifosato tal como
- 10 um único cristalizador evaporativo. Um único cristalizador pode ser empregado tipicamente onde a reação de oxidação é administrada em um modo de batelada. Em um tal processo, os cristais de glifosato são separados da suspensão de cristalização por centrifugação ou filtração, e o licor mãe é tipicamente reciclado para o cristalizador. Em operações prolongadas, uma
- 15 fração de licor mãe é purgada para remover as impurezas. A permuta de íon para remoção de PMIDA do licor mãe permite a redução da fração de purga necessária para fornecer uma determinada especificação de PMIDA no produto de glifosato. Além disso, o PMIDA que é removido pode ser recuperado por eluição como descrito acima e reciclado para o reator de oxidação.

- 20 A figura 3 ilustra um sistema de permuta de íon exemplar, situado, por exemplo, na corrente 131 da figura 1 ou 2, a montante da purga 133. Como ilustrado, o sistema compreende três colunas em série, uma coluna de recuperação de platina (ou outro metal nobre) 201, uma coluna de remoção de cloreto 203 e uma coluna de remoção de PMIDA 205. A coluna 201
- 25 compreende uma zona de adsorção que pode compreender carbono ativado, ou mais tipicamente uma resina de permuta de ânion de base fraca, resina de permuta de ânion de base forte, resina de permuta de cátion de ácido forte, resina de permuta de cátion de ácido fraco, resina de quelação, ou em alguns casos, misturas destes. As resinas específicas úteis na recupera-
- 30 ção de platina solubilizada são descritas na U.S. Nº de Série 11/273.410 (número do parecer do procurador MTC 6909.1), expressamente incorporado aqui por referência. Preferivelmente, uma resina de quelação é emprega-

da. A coluna 203 compreende uma zona de permuta de ânion que contém uma resina do tipo descrito anteriormente para remoção de cloretos, e a coluna 205 compreende uma zona de permuta de ânion que contém uma resina do tipo descrito para a remoção de PMIDA.

5 Embora somente uma única coluna seja descrita para cada operação de recuperação ou remoção na figura 3, tipicamente pelo menos um par de colunas é fornecido em paralelo em cada estágio para permitir que uma coluna seja eluída, regenerada, e lavada ao mesmo tempo em que a outra está em operação para remoção de Pt, Cl⁻ ou PMIDA, respectivamente.

10 As condições de operação para coluna 201 são descritas em U.S. Nº de Série 11/273.410. Como também descrito no pedido '410, a penetração do metal nobre da coluna 201 pode ser detectada por ICP-MS, ICP-OES, ou AA. Um dispositivo de condutividade simples é eficaz para determinar a penetração de cloreto da coluna 203 ou 205.

15 Ao mesmo tempo em que a figura 3 descreve as colunas separadas (ou pares de coluna) em série para remoção de cloreto e remoção de PMIDA, respectivamente, as duas colunas funcionam como um único sistema de adsorção tanto quanto os fenômenos de adsorção estão envolvidos, pelo menos no caso onde as propriedades de permuta de íon das resinas

20 empregadas nas colunas 203 e 205 são substancialmente as mesmas. Em todo caso, todos os componentes adsorvíveis da solução são inicialmente adsorvidos na coluna 203 porém PMIDA é deslocado progressivamente por Cl⁻ quando a coluna torna-se carregada. O PMIDA desessorvido de ou passando através da coluna 203 é adsorvido na resina de permuta de ânion na

25 coluna 205. Quando a coluna 203 (ou uma zona de adsorção correspondente dentro de uma única coluna) é carregada com cloreto, os íons posteriores eventualmente se decompõem no efluente da coluna 203 (ou zona correspondente) e começam a deslocar o PMIDA da coluna 205 (ou uma zona de adsorção a jusante correspondente de uma única coluna). A separação do

30 leito de adsorção em duas colunas facilita o monitoramento da onda de cloreto e a programação de regeneração da resina de permuta de ânion para operações prolongadas. A penetração da coluna 205 pode resultar de qual-

quer saturação da resina nesta com PMIDA ou deslocamento de PMIDA por cloreto. Em qualquer caso, a penetração pode ocorrer antes que o carregamento de PMIDA máximo seja realizado, com o conteúdo de PMIDA do efluente progressivamente aumentando quando a saturação de coluna é abordada, aumentando ao nível na corrente do licor mãe de entrada quando a saturação é alcançada. Onde cloreto desloca PMIDA, o carregamento de PMIDA alcança um máximo e então começa a declinar quando é deslocado por cloreto. No sistema descrito na figura 3, esta condição pode ser evitada se a coluna 203 for regenerada assim que a penetração de cloreto tiver sido observada. Em qualquer caso, os operadores de processo podem identificar um equilíbrio ideal entre a eficiência da remoção de PMIDA e carregamento de coluna.

Independente se os íons de PMIDA e cloreto são removidos em leitos de adsorção fisicamente separados em série ou em um único leito de adsorção, o sistema de adsorção pode ser considerado compreender duas zonas de adsorção distintas, uma na qual os cloretos estão sendo adsorvidos e outra na qual PMIDA está sendo adsorvido. Entretanto, o tamanho e local destas zonas de adsorção não são estáticas. O limite entre as zonas se move quando a onda de cloreto avança no deslocamento de PMIDA da resina.

Mostrado em 207 é um dispositivo eficaz para sentir a penetração de PMIDA de coluna 205. O dispositivo compreende um par de eletrodos imersos na corrente que sai da coluna ou uma amostra destes, e é controlado para manter uma densidade de corrente seleta ou impor uma voltagem seleta ou esquema de voltagens entre os eletrodos. Onde o dispositivo é controlado para manter uma densidade de corrente seleta, a penetração de PMIDA é refletida em uma queda, tipicamente uma queda relativamente abrupta na voltagem requerida para manter a densidade de corrente seleta. Onde uma voltagem seleta, ou séries programadas de voltagens é imposta, a penetração de PMIDA é indicada por um aumento significativo na corrente a uma voltagem que é suficiente para oxidação eletrolítica de C_1s e PMIDA porém não para glifosato residual. As descrições detalhadas dos dispositivos

que funcionam nestas bases são apresentadas no pedido provisional de patente U.S. de co-pendência Nº 60/667.783 (número do parecer do procurador MTC 6911), que está aqui expressamente incorporado por referência.

Logo que quaisquer das colunas 201, 203 ou 205 alcançar uma
5 condição de penetração, a introdução de licor mãe é terminada e o componente de adsorvido é recuperado. No caso de coluna 205, PMIDA pode ser eluído com um ácido forte tal como HCl. Ambas as colunas 203 e 205 podem ser regeneradas empregando um eluente cáustico, seguido por uma lavagem com água, como descrito acima. O eluído de NaCl aquoso pode ser
10 descartado. No caso da coluna 201, o componente de metal nobre pode opcionalmente ser eluído com um eluente, por exemplo, um eluente ácido onde as espécies de metal nobre estão presentes na forma de cátion nobre, ou um eluente cáustico onde o metal nobre está presente em um ânion. Entretanto, no caso de coluna 201, a recuperação mais quantitativa pode de modo
15 geral ser alcançada por remoção da resina carregada da coluna, incinerando a resina, e recuperando o metal nobre da cinza.

A recuperação de metal nobre na coluna 201 é tipicamente na faixa entre cerca de 60% e cerca de 85%. Desse modo, na operação de monitoramento desta coluna, "penetração" é um termo relativo, e o dispositivo
20 de detecção de penetração é calibrado para detectar um aumento no sinal acima de um nível do estatal estacionário. Em todo caso, uma porção do metal nobre é tipicamente perdida na corrente de purga 133 ou no concentrado de sal de glifosato do produto. Onde PMIDA é removido por permuta de íon para a coluna 205, descobriu-se que uma porção do metal nobre que
25 passa através das 201 e 203 é adsorvida na resina contida na coluna 205. Se esta coluna é regenerada ou lavada com amônia aquosa, a platina é dessorvida, e no final perdida ou na corrente de purga ou por incorporação no produto de sal de glifosato aquoso. Entretanto, foi descrito que se a coluna é regenerada com uma base forte tal como um hidróxido de metal alcali-
30 no, por exemplo, NaOH ou KOH, e lavado com ou base forte ou água, as espécies de platina são tipicamente não dessorvidas, porém permanecem na coluna, desse modo permitindo a última recuperação desta fração da pla-

tina por remoção e incineração da resina.

A disposição dos eluentes das colunas 203 e 205, respectivamente, é como descrito acima. O eluído ácido compreendendo PMIDA é reciclado tipicamente para o sistema de reação. Quando a regeneração prossegue, o conteúdo de cloreto tipicamente declina na solução de regeneração cáustica que sai da coluna. Vantajosamente, uma porção da solução de regeneração cáustica, particularmente que sai da coluna para o fim do ciclo de regeneração, pode ser preservada e pode ser empregada em um ciclo de regeneração subsequente na mesma coluna ou uma coluna de remoção de PMIDA paralela.

Embora uma resina de permuta de ânion que tem uma afinidade substancialmente mais elevada para PMIDA do que para glifosato é preferivelmente selecionada para coluna 205, um pouco de glifosato é tipicamente removido junto com PMIDA do licor mãe ou outra solução que é processada na coluna. A incidência de remoção de glifosato pode ser relativamente significativa quando a coluna contém resina fresca ou recentemente regenerada. Quando PMIDA se acumula na coluna, a fração de glifosato se move para baixo (ou em todo caso para a saída da coluna) de uma maneira similar à operação de uma coluna cromatográfica. Em uma modalidade alternativa do processo, o efluente da coluna 205 pode ser monitorado não somente para PMIDA porém também para glifosato. Quando a coluna é carregada com PMIDA, o glifosato penetra primeiro. Quando a coluna é eluída, uma fração de glifosato cai primeiro e pode ser segregada para reciclo, por exemplo, para o cristalizador evaporativo. Antes da eluição, a coluna é lavada para remoção de glifosato residual capturado nos espaços intersticiais entre as contas de resina. O conteúdo de glifosato da solução de lavagem também pode ser suficiente para justificar o reciclo para o cristalizador evaporativo.

Onde a operação da coluna 205 é monitorada pelo uso do dispositivo 207, a voltagem limiar na qual uma densidade de corrente significativa é realizada pode ser observada primeiro declinar para um valor refletivo da oxidação de glifosato. Tal voltagem limiar substancialmente prevalece até as abordagens de penetrações de PMIDA. Durante a eluição, um requeri-

mento ou resposta de voltagem similar deveria ser observado durante a eluição da fração de glifosato que pode ser direcionada, por exemplo, para um tanque de alimentação para o cristalizador evaporativo. Quando a voltagem requerida para manter uma densidade corrente alvo declina para um valor
 5 refletivo da oxidação de PMIDA, o efluído pode ser redirecionado para o reciclo para o reator, ou alternativamente para a purga.

De acordo com uma alternativa adicional para recuperação de glifosato, uma coluna carregada tanto com glifosato quanto PMIDA pode ser inicialmente efluída com uma base relativamente fraca tal como isopropilamina ("IPA") para remover o glifosato relativamente fracamente sorvido na forma do sal. Opcionalmente e preferivelmente, o IPA líquido limpo pode ser
 10 empregado para a eluição, que produz um efluído consistindo em uma solução relativamente concentrada do sal de IPA de glifosato. Este efluído pode ser direcionado para a neutralização e tanque de misturando 127 e empregado diretamente na produção de concentrados de glifosato de IPA aquo-
 15 sos.

De acordo com um processo alternativo adicional, como mencionado acima, outra coluna compreendendo uma zona de permuta de íon compreendendo uma resina eficaz para sorção de glifosato, tipicamente uma
 20 coluna de permuta de íon adicional, pode ser fornecida a jusante de coluna 205. Esta coluna não é mostrada na figura 3 mas pode ser posicionada para receber a corrente do processo que foi passada em séries através das colunas 203 e 205, ou em séries através das colunas 201, 203 e 205.

Reator de Acabamento no Processo de Recuperação do Produto

25 De acordo com uma alternativa adicional, PMIDA pode ser removido das correntes do processo de recuperação do produto por oxidação catalítica para glifosato. Além de ou em vez de um reator de acabamento como descrito acima na série de reação principal, o reator de polimento pode ser posicionado em uma ou mais correntes do processo em um sistema de
 30 recuperação do produto do tipo ilustrado na figura 1. Por exemplo, um tal reator pode ser posicionado na corrente de alimentação para o cristalizador evaporativo 111 (como um reator de polimento de pré-recuperação), na cor-

rente de licor mãe 131 que sai da centrífuga do cristalizador evaporativo 121 (e/ou 137), ou em outro lugar no processo.

5 Tal outro reator de acabamento pode opcionalmente ser operado com somente um catalisador de carbono. Além disso, uma vez que somente a oxidação marginal é envolvida, os efeitos térmicos são mínimos, tornando pelo menos potencialmente vantajoso operar o reator como um reator de fluxo com um leito fixo do catalisador, desse modo realçando a força motriz para extinção substancial de PMIDA. Onde o reator é colocado na corrente 131, à frente da corrente de purga, o efeito na produção total da oxidação 10 marginal de glifosato para AMPA é mínimo. Os sistemas de reação de oxidação para preparação de soluções de reação de glifosato por oxidação catalítica de um substrato de PMIDA incluindo os reatores de polimento de pré-recuperação ou acabamento, são descritos por Hauptfear e outros em Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº U.S. 2002/0068836 A1, os conteúdos 15 totais dos quais está aqui incorporado por referência.

Operações do Cristalizador

As opções de processo eficazes para produzir um produto de conteúdo de PMIDA relativamente baixo têm implicações para a operação do cristalizador evaporativo 111. Descobriu-se que PMIDA funciona como 20 um solubilizador para glifosato. Desse modo, onde o sistema de reação é operado sob tais condições como para produzir uma solução de reação do produto filtrado de conteúdo de PMIDA relativamente baixo, e/ou onde a solução de reação filtrada é passada através de um reator de acabamento para outra conversão de PMIDA para glifosato, e/ou de onde PMIDA é removido 25 do licor mãe de reciclo por permuta de íon, a solubilidade de glifosato no licor mãe de reciclo pode ser reduzida. Em uma determinada pressão do sistema, uma relação de PMIDA/glifosato menor faz com que a cristalização comece em temperatura relativamente mais baixa, o que pode resultar na sujeira das superfícies de trocador de calor laterais do processo em ou associada com o cristalizador evaporativo. 30

A figura 4 ilustra um sistema de cristalização evaporativa modificado para acomodar baixo conteúdo de PMIDA na solução de alimentação

sem sujeira excessivas das superfícies do trocador de calor. No sistema da figura 4, o cristalizador 109 compreende um separador de vapor/líquido 301, um trocador de calor externo 303, e uma bomba de circulação centrífuga ou axial 305 e linha 307 para circulação da suspensão de cristalização entre o

5 separador de vapor/líquido através do trocador de calor. Um eliminador de névoa 309 na porção superior do separador de vapor/líquido ajuda a coletar o líquido levado consigo e o retorna para a fase líquida dentro do corpo do separador. A suspensão de cristalização é extraída através da porta 311 na

10 linha de circulação para liberação para centrífuga 121 e opcionalmente centrífuga 137. A sujeira do trocador de calor 303 é potencialmente atribuível ao acúmulo do glifosato nas superfícies laterais do tubo do processo, porém pode também ser atribuível à obstrução dos tubos do trocador de calor com pedaços grandes de material cristalino que podem ser expelidos das paredes do separador 301.

15 Também pode ser observado que o começo da cristalização em temperatura mais baixa resulta em uma produção de cristalização realçada. Ao mesmo tempo em que este efeito pode ser vantajoso do ponto de vista de produtividade de cristalizador inicial, e marginalmente benéfico com respeito à produção em materiais brutos, acredita-se que o conteúdo de sólido

20 mais elevado da suspensão circulante tem um efeito adverso na transferência de calor. O conteúdo de sólidos aumentado, aumenta a viscosidade eficaz da suspensão circulante, desse modo aumentando a queda da pressão através do trocador de calor. Em uma determinada cabeça de bomba limitante, isto resulta em uma taxa de fluxo diminuída, velocidade diminuída ao

25 longo da lateral do processo da parede do tubo, e por conseguinte coeficientes de transferência de calor diminuídos. Desse modo, até mesmo sem qualquer sujeira ou obstrução dos tubos, as taxas de transferência de calor e produtividade podem ser comprometidas pelo conteúdo de sólidos mais elevado obtido quando a temperatura de cristalização cai com o conteúdo de

30 PMIDA.

Em todo caso, a injeção de água na sucção de bomba circulante impõe uma carga de calor sensível que tende a reduzir a taxa de precipita-

ção nos tubos. Embora a injeção de água não reduza a composição de esta-
tal estacionário da fase líquida no separador de vapor/líquido, a injeção mar-
ginalmente reduz o grau de supersaturação na fase líquida que entra no tro-
cador de calor, e pode desse modo marginalmente reduzir a tendência dos
5 tubos de sujar por outras incrustações com glifosato. Talvez mais significan-
temente, a injeção reduz o conteúdo de sólidos da suspensão que passa
através do trocador de calor, desse modo reduzindo a viscosidade, e contri-
buindo com os coeficientes de transferência de calor e velocidade lateral
aumentada do processo.

10 A injeção de água acima do eliminador de névoa é útil para mi-
nimizar a queda de pressão através do eliminador de névoa e controlar a
extensão de cristalização nas paredes do separador. O aumento da taxa de
circulação de suspensão através da bomba 303 serve para reduzir a eleva-
ção da temperatura no permutador de calor e realçar a ação de lavagem da
15 suspensão circulante, também contribuindo para controlar as sujeiras.

Com exceção das complicações que pode criar na operação do
cristalizador evaporativo, a permuta de íon funciona também para reduzir o
conteúdo de cloreto e fosfato do licor mãe que circula no sistema de cristali-
zação evaporativa. Quer como um resultado de conteúdo de fosfato e cloreto
20 mais baixo ou de outro modo, descobriu-se que o crescimento cristalino re-
alçado é alcançado no cristalizador evaporativo em operações onde PMIDA,
e necessariamente também cloreto e fosfato, é removido pela permuta de
íon. Os cristais maiores desse modo produzidos têm propriedades desidra-
dantes superiores quando comparados com os cristais obtidos em um siste-
25 ma de cristalização evaporativa onde um licor mãe de concentração de fos-
fato, Cl^- e/ou PMIDA relativamente alto circula entre o cristalizador evapora-
tivo e a centrífuga 121 ou 121 e 137. A produção de cristais relativamente
maiores é vantajosa na remoção de impurezas residuais, incluindo PMIDA,
por separação de sólidos de licor mãe na centrífuga (s) e lavando a massa
30 centrífuga. Foi observado também que, onde o cristalizador é operado para
constantemente gerar partículas de glifosato relativamente grandes, o efeito
da sujeira no conteúdo de PMIDA reduzido é pelo menos parcialmente com-

pensado. As superfícies do trocador de calor são de modo geral menos propensas a sujar em uma operação onde o calor é transferido a uma suspensão compreendendo partículas relativamente maiores do que em uma operação onde os cristais relativamente finos são produzidos.

5 Esquema de Controle Programado

A presente invenção contempla o uso de essencialmente todas as combinações e permutações das várias medidas que são descritas aqui acima para redução do conteúdo de PMIDA de um produto de glifosato. Em alguns casos, pode não ser tecnicamente praticável ou economicamente atrativo obter uma concentração de PMIDA alvo por recurso somente para taxa de fluxo de oxigênio aumentada, somente para purga aumentada, ou somente para outro único estratagema de processo delineado aqui. Ainda que certas modificações de processo tais como permuta de íon, onde justificado, possam ser totalmente suficientes para obter qualquer nível de PMIDA desejado, nesse ponto podem ainda ser vantagens na adoção de permuta de íon em combinação com outras variações operacionais.

Na prática dos vários métodos da invenção, estabilidade operacional, otimização econômica, especificação de produto e emissão e/ou outras vantagens e restrições podem ser alcançados ou obtidos através de um esquema de controle programado sob o qual uma combinação de várias medidas tais como fluxo de oxigênio aumentado, ajuste de purga, distribuição de PMIDA no meio de formas de produto plurais, condições de permuta de íon, fluxos de processo, temperaturas de reator e cristalizador, pressões de reator e cristalizador, etc., pode ser monitorada e controlada em valores os quais obtêm uma especificação de PMIDA alvo em uma ou mais formas de produto de glifosato de acordo com um modo ideal ou operacional de outra forma desejável. De acordo com um tal esquema de controle, sinais transportando os valores correntes de vários parâmetros e os pontos de grupo de controle para as curvas de controle para tais parâmetros podem ser transmitidos a um controlador programado o qual, em resposta a estas entradas, pode gerar sinais de saída para ajustar os vários pontos do grupo de acordo com um algoritmo inscrito em *software* controlador. Por exemplo, o

algoritmo pode ser adaptado para obter um conteúdo de PMIDA alvo em uma forma de produto de glifosato especificado em custo mínimo, e/ou em produtividade máxima, e/ou para alcançar outras especificações de produto, e/ou para conformar-se aos padrões de emissão, etc.

- 5 Um tal programa pode ser periodicamente ajustado tal como necessário para refletir mudanças em preços de matéria-prima, demanda de produto, planejamento de produção, condições ambientais, etc.

Produto de Glifosato

- 10 Através de implementação de uma ou mais das modificações e estratégias de processo tal como descrito acima, um produto de glifosato fabricado pode ser recuperado e removido do processo em uma forma desejada com um conteúdo de PMIDA de menos do que, 6.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, 3.000 ppm, 2.000 ppm, 1.000 ppm, 600 ppm ou até significante-
15 ser produzido, por exemplo, na forma de um ácido de glifosato cristalino sólido, ou na forma de um concentrado aquoso de sal de glifosato, tal como um sal de potássio ou isopropilamina tendo um conteúdo de glifosato de pelo menos cerca de 360 gpl de equivalente ácido, de preferência pelo menos cerca de 500 gpl de equivalente ácido, mais preferivelmente pelo menos
20 cerca de 600 gpl de equivalente ácido.

- Glifosato tendo um conteúdo de PMIDA relativamente baixo, por exemplo, não mais do que cerca de 0,45 % em peso de equivalente ácido em uma base de equivalente ácido de glifosato, pode ser preparado através de qualquer de uma variedade de processos de fabricação. Vantagens co-
25 merciais significantes resultam da preparação de glifosato através de um processo compreendendo a oxidação catalítica de um substrato de PMIDA tal como descrito em detalhe aqui acima. Glifosato obtido desta maneira tem um conteúdo de glifosina muito baixo, tipicamente menor do que cerca de 0,010 % em peso de equivalente ácido em uma base de equivalente ácido
30 de glifosato. Ele de modo geral tem um pequeno mas aceitável conteúdo de glicina, isto é, pelo menos cerca de 0,02 % em peso de equivalente ácido tal como também computado em uma base de equivalente ácido de glifosato.

Produto de glifosato derivado de PMIDA pode também incluir pequenas, mas aceitáveis concentrações de vários outros subprodutos e impurezas. Estes podem incluir por exemplo: ácido iminodiacético ou sal deste (IDA) em uma concentração de pelo menos cerca de 0,02 % em peso de equivalente ácido

5 em uma base de equivalente ácido de glifosato; glifosato de N-metila ou um sal deste (NMG) em uma concentração de pelo menos cerca de 0,01 % em peso em uma base de equivalente ácido de glifosato; glifosato de N-formila ou um sal deste (NFG) em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso de equivalente ácido em uma base de equivalente ácido de glifosato;

10 iminobis (ácido metilenofosfônico) ou um sal deste(iminobis) em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso de equivalente ácido em uma base de equivalente ácido de glifosato e ácido N-metilaminometilfosfônico (MAMPA) ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso de equivalente ácido em uma base de equivalente ácido de glifosato.

15

Estas proporções relativas de modo geral aplicam-se independente da forma do produto de glifosato, isto é, independente de se ele está na forma de ácido de glifosato de estado sólido ou uma solução líquida aquosa concentrada compreendendo um sal de glifosato tal como, por exemplo,

20 um sal de potássio, isopropilamina, monoamônio ou diamônio. Concentrados aquosos preferidos compreendem pelo menos cerca de 360 gramas por litro de glifosato em uma base de equivalente ácido, com concentrações menores proporcionais dos subprodutos e impurezas comuns tal como listado acima.

25 Outros limites e faixas detalhados para IDA, NMG, AMPA, NFG, iminobis, e MAMPA são apresentados abaixo. Todos são expressos em uma base de equivalente ácido com relação a um equivalente ácido de glifosato.

Mais tipicamente, o conteúdo de IDA pode estar entre cerca de 0,02 % em peso e cerca de 1,5 % em peso, por exemplo, entre cerca de

30 0,05 % em peso e cerca de 1,0 % em peso de uma base de equivalente ácido de glifosato. De preferência, o conteúdo de IDA não é mais do que cerca de 0,58 % em peso, não mais do que cerca de 0,55 % em peso, ou não mais

do que cerca de 0,50 % em peso na mesma base. Na maioria das operações, o produto obtido tem um conteúdo de IDA entre cerca de 0,1 e cerca de 0,58 % em peso, entre cerca de 0,1 e cerca de 0,55 % em peso, entre cerca de 0,02 e cerca de 0,55 % em peso, ou entre cerca de 0,1 e cerca de 0,50 % em peso.

De modo geral, o conteúdo de NMG é entre cerca de 0,02 e cerca de 1,5 % em peso, por exemplo, entre cerca de 0,02 e cerca de 1,0 % em peso, ou entre cerca de 0,070 e cerca de 1 % em peso em uma base de equivalente ácido de glifosato. De preferência, o conteúdo de NMG não é mais do que cerca de 0,55 % em peso ou não mais do que cerca de 0,50 % em peso.

O produto de glifosato também tipicamente contém ácido aminometilfosfônico ou um sal deste (AMPA) em uma concentração que pode ser incrementalmente maior do que aquela de produtos de glifosato os quais têm conteúdo de PMIDA residual relativamente elevado. Por exemplo, o conteúdo de AMPA pode variar entre cerca de 0,15 e cerca de 2 % em peso, mais tipicamente entre cerca de 0,2 e cerca de 1,5 % em peso de ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido de glifosato. Na maioria dos exemplos, o conteúdo de AMPA é pelo menos de cerca de 0,30 % em peso da mesma base.

O conteúdo de NFG é ordinariamente entre cerca de 0,01 e cerca de 1,5 % em peso, por exemplo, entre cerca de 0,03 e cerca de 1,0 % em peso, mais tipicamente entre cerca de 0,010 e cerca de 0,70 % em peso de uma base de equivalente ácido de glifosato. É de modo geral preferido que o conteúdo de NFG seja não mais do que cerca de 0,70 % em peso, não mais do que cerca de 0,60 % em peso, não mais do que cerca de 0,50 % em peso, não mais do que cerca de 0,40 % em peso, ou não mais do que cerca de 0,30 % em peso da mesma base.

Tipicamente o conteúdo de iminobis do produto de glifosato é entre cerca de 0,1 e cerca de 1,5 % em peso, por exemplo, entre cerca de 0,2 e cerca de 1,0 % em peso de uma base de equivalente ácido de glifosato. De preferência, o conteúdo de iminobis é não mais do que cerca de 0,8 %

em peso de iminobis(ácido metilenofosfônico), normalmente entre cerca de 0,2 e cerca de 0,8 % em peso da mesma base.

O conteúdo de MAMPA é ordinariamente entre 0,1 cerca de e cerca de 2 % em peso, por exemplo, entre 0,15 cerca de e cerca de 1,0 % em peso de uma base de equivalente ácido de glifosato. Mais tipicamente, o conteúdo de MAMPA é pelo menos de cerca de 0,25 % em peso de MAMPA da mesma base. A maioria do produto derivado de PMIDA compreende entre cerca de 0,25 e cerca de 0,6 % em peso de MAMPA.

Ainda que os níveis típicos destas várias impurezas e subprodutos sejam incoerentes tanto quanto a função, o uso e manuseio do produto de glifosato são relacionados, eles servem como marcadores os quais distinguem um produto produzido através de oxidação catalítica de PMIDA de produto de glifosato tal como produzido através de outros processos. A presença de tais impurezas e subprodutos nas porções superiores das faixas acima descritas têm algum impacto mensurável em rendimentos de processo de fabricação, e desta forma em custo de fabricação de produto.

Outros Processos de Fabricação de Glifosato

Produto de glifosato de baixo conteúdo de PMIDA pode também ser fabricado através de processos que usam substratos tais como AMPA ou glicina. Cada um destes processos gera um perfil de subprodutos e impurezas que é um tanto diferente daquele do processo de oxidação de PMIDA. Por exemplo, o produto do processo de glicina mais tipicamente contém glifosina em uma concentração maior do que cerca de 0,010 % em peso, mais tipicamente pelo menos cerca de 0,1 % em peso, e mais tipicamente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 1 % em peso, totalidade de uma base de equivalente ácido de glifosato. O produto do processo com base em AMPA pode ter uma fração modesta a significativa de AMPA não reagida, ainda que o produto do processo de PMIDA possa ter um conteúdo de AMPA comparável, especialmente quando o segundo é operado para minimizar PMIDA residual e o primeiro para minimizar AMPA residual. O conteúdo de glicina do produto de processo de AMPA é de modo geral significativamente inferior do que 0,02 % em peso de uma base de equivalente ácido de glifosato.

De acordo com uma modalidade alternativa da presente invenção, glifosato de baixo conteúdo de PMIDA pode ser produzido de glicina, por exemplo, através de um processo tal como descrito na Patente U.S. Nº 4.486.359, o qual é expressamente incorporado em sua totalidade aqui por referência. Neste processo, glicina é inicialmente reagida com paraformaldeído na presença de trietilamina para produzir N,N-bis(hidroximetil)glicina. A reação é conduzida em um meio de metanol, tipicamente em temperatura de refluxo de MeOH (isto é, cerca de 65°C). O intermediário de N,N-bis(hidroximetil)glicina é reagido com fosfito de dimetila para produzir um éster, o qual a patente acima mencionada caracteriza como o éster de metila de glifosato. O éster é hidrolisado em HCl a ácido de glifosato. Este produto de modo geral tem um conteúdo de glifosina em excesso de 0,010 % em peso, mais tipicamente entre cerca de 0,05% e cerca de 2% em uma base de equivalente ácido de glifosato. Fontes comerciais de glifosato de processo de glicina podem comumente conter entre cerca de 0,2% e cerca de 1,5% em peso de glifosina e entre cerca de 0,05% e cerca de 0,5% em peso glicina, mais tipicamente entre cerca de 0,3 e cerca de 1% em peso de glifosina e entre cerca de 0,1 e cerca de 0,3% em peso de glicina, totalidade de uma base de equivalente ácido de glifosato.

Em uma alternativa ao processo de Patente dos Estados Unidos Nº 4.486.359, Pedido Publicado Japonês Hei 9-227583 (pedido no. Hei-9-6881) descreve um processo no qual a reação entre paraformaldeído e glicina pode ser conduzida na presença de tributilamina em vez de trietilamina, e o éster intermediário pode ser hidrolisado em um meio alcalino tal como NaOH em vez de em meio ácido tal como HCl. A publicação de patente Japonesa relata que a hidrólise de base pode produzir um produto de conteúdo de glifosina menor do que o produto do processo de Patente U.S. Nº 4.486.359.

Na condução do processo, a fonte de formaldeído, de preferência paraformaldeído é misturada com um meio de reação compreendendo álcool C₁ a C₄ em temperatura moderadamente elevada, tributilamina é adicionada à solução resultante e a mistura de preferência agitada em cerca de

35° a 50°C durante tipicamente 30 a 60 minutos. Glicina é adicionada ao meio de álcool em uma proporção a qual de preferência assegura uma relação molar de formaldeído para glicina de cerca de 1 a 5, e a glicina é de preferência completamente dissolvida no meio. De preferência, a relação molar de tributilamina para glicina é de cerca de 0,5 a cerca de 3. A temperatura é mantida pelo menos cerca de 30°C, de preferência entre cerca de 50° e cerca de 60°C durante tipicamente cerca de 10 a 60 minutos, resultando em reação de glicina com formaldeído para formar o sal de tributilamina de N-metilolglycina. Um dialquilfosfito, por exemplo, dimetilfosfito, é em seguida adicionado à solução sob agitação em elevada temperatura, de preferência pelo menos cerca de 50°C, mais tipicamente cerca de 65° a cerca de 80°C, convenientemente sob refluxo de álcool, de preferência em uma relação molar para N-metilolglycina de cerca de 0,6 a cerca de 2,0. Dialquilfosfito condensa-se com o sal de tributilamina de N-metilolglycina para produzir um éster intermediário descrito na publicação de patente Japonesa como o éster de dialquila do sal de carboxilato de tributilamina de glifosato. Adição de uma base forte tal como NaOH, a esta solução saponifica o éster, libera tributilamina e forma o sal de Na de glifosato. A mistura de reação separa-se em duas fases líquidas, produzindo uma camada superior contendo tributilamina e uma camada inferior compreendendo uma solução de sal de Na ou K de glifosato. Tributilamina pode ser recuperada da camada superior para reciclar. A camada inferior pode ser acidificada para cristalizar ácido de glifosato.

De acordo com a presente invenção, a hidrólise alcalina pode ser conduzida com uma base forte compreendendo um contracation desejado tal como, por exemplo, KOH, como uma etapa na preparação de um concentrado aquoso do sal de potássio de glifosato. Onde a separação de fase é realizada sob condições que asseguram divisão substancialmente quantitativa de tributilamina à camada superior, a camada inferior pode ser usada diretamente na preparação de um concentrado de glifosato aquoso compreendendo o sal de potássio. Alternativamente, o sal de glifosato pode ser acidificado para precipitar ácido de glifosato, e o ácido de glifosato separado

através de filtragem ou centrifugação e lavado, e a massa úmida de glifosato lavada ressuspensa com água e base para produzir o sal desejado. No segundo processo, a vantagem do uso de KOH para a conversão de éster intermediário a sal de glifosato é diminuída. Onde trietilamina é usada como a alquilamina, ela pode ser quantitativamente removida através de destilação do hidrolisado, o qual pode em certos exemplos facilitar preparação direta de um concentrado do sal de glifosato da base usada para a conversão do éster intermediário. De preferência, o concentrado compreende pelo menos cerca de 360 gpl de glifosato em uma base de equivalente ácido.

Independente de se o concentrado de glifosato aquoso ou sólido é preparado de glifosato produzido através de oxidação de PMIDA ou de glifosato produzido de glicina ou outro material de partida, os concentrados da invenção incluem concentrados de contracção misturados compreendendo qualquer combinação de sal de monoamônio, diamônio, isopropilamina, potássio, dipotássio, sódio, monoetanolamina, etilamina, etilenodiamina, n-propilamina, hexametilenodiamina ou trimetilsulfônio. Uma combinação preferida pode compreender potássio, ou uma mistura de potássio e sal de isopropilaminas, em que cada um de potássio e isopropilamina está em uma relação de mol para glifosato entre cerca de 0,1 e cerca de 0,9. Em um tal concentrado, a relação de mol de isopropilamina para potássio pode ser entre cerca de 0,1 e cerca de 0,9, em certas modalidades entre cerca de 0,2 e cerca de 0,8, e em certas modalidades particulares entre cerca de 0,3 e cerca de 0,7. Em tais concentrados de contracção misturados, a relação de mol da soma de isopropilamina e potássio para glifosato pode tipicamente estar entre cerca de 0,7 e cerca de 1,2.

Até onde é conhecido, glifosato não foi fabricado em uma escala comercial nos Estados Unidos usando tributilamina e/ou um processo de hidrólise alcalina. No entanto, entende-se que este processo pode ser capaz de produção de um produto de glifosato da presente invenção, modalidades preferidas das quais contêm concentrações relativamente baixas de glifosina. Por exemplo, entende-se que o processo de hidrólise alcalina pode ser conduzido de uma maneira eficaz para produzir um produto de glifosato con-

tendo glifosinain a proporção entre cerca de 0,05 a cerca de 0,8 % em peso, cerca de 0,05 a cerca de 0,6 % em peso, cerca de 0,05 a cerca de 0,5 % em peso ou cerca de 0,05 a cerca de 0,4 % em peso, cerca de 0,1 a cerca de 0,8 % em peso, cerca de 0,1 a cerca de 0,6 % em peso, 0,1 a 0,5 % em peso, 0,1 a 0,4 % em peso ou cerca de 0,1 a 0,3 % em peso de base de equivalente ácido de glifosato. Tal produto pode tipicamente conter glicina em uma concentração entre cerca de 0,05 e cerca de 4 % em peso, mais tipicamente entre cerca de 0,05 e cerca de 2 % em peso, ou entre cerca de 0,1 e cerca de 0,5 % em peso em uma base de equivalente ácido de glifosato.

10 Tal como notado acima, concentrados líquidos aquosos compreendendo sais agronomicamente aceitáveis de glifosato de preferência contêm um tensoativo que promove penetração do herbicida na folhagem da planta. Tensoativos catiônicos são de modo geral preferidos, mas tensoativos não iônicos e combinações de catiônicos e tensoativos não iônicos são
15 também vantajosos. Tensoativos catiônicos particularmente preferidos incluem alquilamina alcoxilada, eteraminas alcoxiladas, ésteres de fosfato alcoxilados, e combinações destes. Será entendido que a presente invenção abrange cada um de todos dos vários produtos de glifosato com base em glicina e com base em PMIDA, e outros descritos ou referidos acima em combinação com tais tensoativos ou combinações de tensoativos.
20

Para fornecer uma fonte comercial confiável de glifosato tendo um conteúdo de PMIDA residual relativamente baixo, é necessário ou operar o processo de fabricação em uma base prolongada para consistentemente produzir produto de glifosato de baixo conteúdo de PMIDA, ou para segregar
25 produto de operações designadas a fim de acumular quantidades comerciais de baixo produto de PMIDA.

Ainda que produtos de glifosato tendo um baixo conteúdo de PMIDA fossem incidentalmente produzidos em uma base transitória durante partida de uma facilidade de fabricação para a oxidação catalítica de PMIDA a glifosato, ou em operação bem abaixo da capacidade taxada, os processos da técnica anterior não foram eficazes para a preparação de um baixo
30 produto de PMIDA de glifosato em uma base contínua durante operações

em estado estável ou em capacidade próxima. Desta forma, cada um dos vários produtos de glifosato da invenção abrange um lote, ciclo, carregamento, segregado, campanha ou fornecimento de produto de glifosato tal como produzido através de um processo capaz de manutenção de um baixo conteúdo de PMIDA em uma base contínua. De acordo com a presente invenção, tal lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento compreende uma quantidade de ácido de glifosato de estado sólido, ou solução aquosa concentrada de sal de glifosato, compreendendo pelo menos 1500 toneladas métricas, de preferência pelo menos cerca de 3000 toneladas métricas de glifosato em uma base de equivalente ácido de glifosato.

Para propósitos desta invenção, um "lote" pode ser considerado uma quantidade designada de produto de glifosato que é produzido sob condições de processo substancialmente consistentes em uma facilidade de fabricação particular durante um período definido de operações ou durante um período designado de tempo. A produção do lote pode ser interrompida para produção de outro produto de glifosato ou não produto de glifosato, ou purga de impurezas do processo, mas não de outra forma através de substituição de catalisador, virada ou operações de partida. Glifosato pode ser produzido de acordo com vários diferentes processos, alguns dos quais (por exemplo, um processo compreendendo a oxidação catalítica de fase aquosa de PMIDA) podem ser conduzidos em ou um modo de batelada ou contínuo na etapa de oxidação e/ou ou na recuperação de glifosato através de cristalização deste de um meio aquoso. Com referência a um processo compreendendo uma reação de batelada e/ou operação de cristalização de glifosato de batelada, entende-se que um lote pode compreender o produto de uma pluralidade de bateladas.

Um "ciclo" é quantidade de produto de glifosato feito em uma facilidade de fabricação particular em operações contínuas ou consecutivas durante um período designado sem interrupção para manutenção, substituição de catalisador, ou carregamento de catalisador. Ele pode incluir tanto partida quanto operações em estado estável. Com referência a uma reação de batelada e/ou operação de cristalização de glifosato de batelada, enten-

de-se que um ciclo pode compreender o produto de uma pluralidade de bateladas.

Uma "campanha" é uma série de ciclos conduzida durante um período identificável de tempo durante o qual os ciclos podem ser interrompidos por outros ciclos não parte da campanha ou por purga de impurezas, ou para manutenção, mas não por virada ou substituição de catalisador. Não mais do que um dos ciclos podem incluir operações de partida; forneceu, no entanto, que mais do que um dos ciclos podem compreender operação em uma taxa maior do que 30% abaixo da capacidade estabelecida. Compare a descrição de operações de partida tal como apresentado a seguir.

Um "carregamento" é uma quantidade comercial de produto de glifosato transportada a um cliente ou usuário particular em ou uma única unidade, única combinação de unidades, consecutivas unidades, ou consecutivas combinações de unidades sem interrupção por transporte de uma quantidade comercial de um produto de conteúdo de PMIDA de glifosato de médio materialmente diferente em uma base de equivalente ácido de glifosato ao mesmo usuário ou cliente. Um conteúdo de PMIDA materialmente diferente é conteúdo de PMIDA que é ou maior do que 0,15 % em peso maior do que o conteúdo de PMIDA médio do carregamento em uma base de equivalente ácido de glifosato, maior do que 35% maior do que o conteúdo de PMIDA médio do carregamento em uma base de PMIDA, ou é acima de 4500 ppm em uma base de equivalente ácido de glifosato.

Um "fornecimento" é uma série de carregamentos que pode ser interrompida por outros carregamentos de produto de glifosato a outros clientes ou usuários.

Um "segregado" é uma quantidade de produto de glifosato que é isolada de outro produto de glifosato produzido na mesma facilidade de fabricação durante o mesmo período de tempo (isto é, o tempo durante o qual o segregado é produzido). O segregado pode ser produzido em diferentes ciclos, e pode ser distribuído entre diferentes carregamentos ou diferentes fornecedores.

Operações de partida são operações que são conduzidas em

uma facilidade de fabricação na qual produto de glifosato não foi previamente produzido, ou diretamente seguindo interrupção da produção de produto de glifosato e remoção de uma fração substancial do inventário de líquidos de processo contidos em equipamento de processo, com o efeito de diminuição do inventário total de subprodutos e impurezas na facilidade de processo por pelo menos 25 % em peso. Impurezas e subprodutos incluem PMIDA, IDA, AMPA, NMG, NFG, iminobis(ácido metilenofosfônico), MAMPA, ácido fórmico, NMIDA, glicina e glifosina. Para propósitos desta invenção, operações em uma taxa que seja maior do que 30% abaixo da capacidade correntemente estabelecida de uma facilidade de fabricação é também julgado dentro do âmbito de operações de partida.

Outras Definições

A não ser que de outra forma notado, termos e abreviações devem ser entendidas de acordo com uso convencional por aqueles de ordinária versatilidade na relevante técnica. Definições de termos comuns em biologia molecular podem também ser encontradas em Rieger e outros, *Glossary of genetics: Classical and Molecular*, 5th edition, Springer-Verlag: New York, 1991; e Lewin, *Genes V*, Oxford University Press: New York, 1994. A nomenclatura para bases de DNA tal como apresentado em 37 CFR § 1.822 é usada.

"Afinidade" tal como usado aqui quer dizer a tendência de uma resina de permuta de íon complexar-se com outras espécies, tais como PMIDA ou glifosato, sob as condições de processo existentes, incluindo a combinação particular de ácidos, solventes, e outros ingredientes que estão presentes.

Quando um "número médio" máximo ou mínimo é recitado aqui com referência a um aspecto estrutural tal como unidades de oxietileno ou unidades de glicosídeo, será entendido por aqueles versados na técnica que o número inteiro de tais unidades em moléculas individuais em uma preparação de tensoativo tipicamente varia durante uma faixa que pode incluir números inteiros maiores do que a máxima ou menor do que o "número médio" mínimo. A presença em uma composição de moléculas tensoativas indi-

viduais tendo um número inteiro de tais unidades fora da faixa estabelecida em "número médio" não remove uma composição do escopo da presente invenção, já que o "número médio" está dentro da faixa estabelecida e outros requerimentos são alcançados.

- 5 Um "evento" transgênico é produzido por transformação de uma célula de planta com DNA heterólogo, por exemplo, uma construção de ácido nucléico que inclui um transgene de interesse; regeneração de uma população de plantas resultante da inserção do transgene no genoma da célula de planta, e seleção de uma planta particular caracterizada por inserção em
10 um local de genoma particular. O termo "evento" também refere-se à planta transformante original e progênie do transformante que inclui o DNA heterólogo.

- "Exógeno" refere-se a materiais originando-se de fora de um organismo ou célula. Isto tipicamente aplica-se às moléculas de ácido nucléico
15 usadas em produção transformada ou células e plantas hospedeiras transgênicas.

"Ramificação frutificante" refere-se a uma ramificação reprodutiva de uma planta de algodão na qual a fruta (capulho) aparece e tipicamente nasce no quarto até oitavo nó de planta.

- 20 O termo "gene" refere-se ao DNA cromossômico, DNA de plasmídeo, cDNA, sintético DNA, ou outro DNA que codifica um peptídeo, polipeptídeo, proteína, ou molécula de RNA, e regiões flanqueando a sequência de codificação envolvida na regulação de expressão.

- "Glifosato tolerante" refere-se a uma planta exibindo efeitos fito-
25 tóxicos reduzidos de aplicação de glifosato (por exemplo, N-(fosfonometil)glicina ou um sal deste) na planta.

- Eficácia herbicida é um dos efeitos biológicos que podem ser realçados através desta invenção. "Eficácia herbicida," tal como usado aqui, refere-se a qualquer medida observável de controle de crescimento de plan-
30 ta, a qual pode incluir uma ou mais das ações de (1) matança, (2) inibição de crescimento, reprodução ou proliferação, e (3) remoção, destruição, ou de outra forma diminuição da ocorrência e atividade de plantas. Os dados de

eficácia herbicida apresentados aqui relatam "controle" como uma porcentagem seguindo um procedimento padrão na técnica a qual reflete uma avaliação visual de mortalidade de planta e redução de crescimento por comparação com plantas não tratadas, feito por técnicos especialmente treinados para produzir e registrar tais observações. Em todos os casos, um único técnico produz todas as avaliações de controle de porcentagem dentro de qualquer experimento ou teste. Tais medições são confiadas em e regularmente relatadas por Monsanto Company no curso de seu comércio herbicida.

10 "DNA heterólogo" refere-se ao DNA de uma fonte diferente do que está da célula recipiente.

"DNA homólogo" refere-se ao DNA da mesma fonte como esta da célula recipiente.

15 "Extremidade" refere-se ao ponto de crescimento no qual uma aplicação de terra herbicida final é feita que é planejada para eliminar ou suprimir ervas daninhas até a colheita.

"Nó" refere-se a um ponto ao longo do caule de planta de algodão principal do qual ramificações vegetativas e frutificantes originam-se.

Quando usado no contexto de um tensoativo ou um sal de glifosato, "predominantemente" quer dizer pelo menos cerca de 50%, de preferência pelo menos cerca de 75% e mais preferivelmente pelo menos cerca de 90%.

25 Um ácido nucléico "recombinante" é feito por uma combinação artificial de dois segmentos separados de outra forma de seqüência, por exemplo, por síntese química ou pela manipulação de segmentos isolados de ácidos nucléicos através de técnicas de engenharia genética.

30 O termo "construção de DNA recombinante" ou "vetor recombinante" refere-se a qualquer agente tal como um plasmídeo, cosmídeo, vírus, seqüência autonomamente replicante, fago, ou seqüência de nucleotídeo de RNA ou DNA de único filamento ou duplo filamento linear ou circular, derivado de qualquer fonte, capaz de integração genômica ou replicação autônoma, compreendendo uma molécula de DNA que uma ou mais seqüências de DNA foram ligadas de uma maneira funcionalmente operativa. Tais construc-

tos ou vetores de DNA recombinante são capazes de introdução de uma seqüência reguladora 5' ou região promotora e uma seqüência de DNA para um produto de gene selecionado em uma célula de uma tal maneira que a seqüência de DNA é transcrita em um mRNA funcional que é trasladado e
5 por esse motivo expresso. Construções recombinantes ou vetores recombinantes de DNA podem ser edificados serem capazes de expressão de RNAs de anti-sentido, a fim de inibir translação de um RNA específico de interesse.

"Regeneração" refere-se ao processo de crescimento de uma planta de uma célula de planta (por exemplo, protoplasto ou explante de
10 planta).

"Transcrição" refere-se ao processo de produção de uma cópia de RNA de um padrão de DNA.

Transformação" refere-se a um processo de introdução de uma seqüência de ácido nucléico exógeno (por exemplo, um vetor, molécula de
15 ácido nucléico recombinante) em uma célula ou protoplasto que ácido nucléico exógeno é incorporado em um cromossoma ou é capaz de replicação autônoma.

"Transformada" ou "transgênica" refere-se a uma célula, tecido, órgão, ou organismo em que foi introduzido a ácido nucléico estrangeiro, tal
20 como um vetor recombinante. Uma célula ou organismo "transgênico" ou "transformado" também inclui progênie da célula ou organismo e progênie produzida de um programa de reprodução empregando uma tal planta "transgênica" como uma origem em um cruzamento e exibindo um fenótipo alterado resultante da presença do ácido nucléico estrangeiro.

25 O termo "transgene" refere-se a qualquer seqüência de ácido nucléico não nativa a uma célula ou organismo transformado na referida célula ou organismo. "Transgene" também abrange as partes de componente de um gene de planta nativa modificado por inserção de uma seqüência de ácido nucléico não nativo por recombinação direcionada.

30 "Vetor" refere-se a um plasmídeo, cosmídeo, bacteriófago, ou vírus que porta DNA estrangeiro em um organismo hospedeiro.

Seguindo estão Exemplos apresentados para ilustrar a presente

invenção e não são pretendidos limitar o escopo desta invenção. Os exemplos permitirão melhor entendimento da invenção e percepção de suas vantagens e certas variações de execução.

Exemplos

5 Os seguintes Exemplos são apresentados para ilustrar a presente invenção e não são pretendidos limitar o escopo desta invenção. Os exemplos permitirão melhor entendimento da invenção e percepção de suas vantagens e certas variações de execução. Todas as concentrações de glifosato estão em uma base de equivalente ácido (equivalente ácido) de glifosato e todas as concentrações estão em uma base de peso a não ser que estabelecida de outra forma.

10 Nos seguintes Exemplos 1, M1-M4, AO1, H1, H2, D1, M9 e M10, testes de estufa foram conduzidos para avaliar a eficácia relativa de composições em redução de necrose induzida por PMIDA em algodão ROUNDUP READY FLEX. Composições para propósitos comparativos incluíram os seguintes:

Composição A: a qual consiste em aproximadamente 37,2% de equivalente ácido em peso de sal de IPA de glifosato em solução aquosa junto com aproximadamente 11,7% de tensoativo. O tensoativo foi uma mistura de uma alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado. O sal de IPA de glifosato foi feito de um glifosato de grau técnico tendo < 100 ppm de PMIDA (base de peso seco) resultando em níveis não detectáveis de nível de PMIDA na composição.

20 Composição B: a qual consiste em aproximadamente 39,6% de equivalente ácido em peso de sal de glifosato de potássio em solução aquosa junto com aproximadamente 10% de tensoativo. O tensoativo foi uma mistura de coco alcoxilado e aminas de sebo. O sal de potássio de glifosato foi feito de um glifosato de grau técnico tendo < 100 ppm de PMIDA (base de peso seco) resultante em níveis não detectáveis de PMIDA nível na composição.

30 Composição C: a qual contém aproximadamente 37,2% de equivalente ácido em peso de sal de IPA de glifosato em solução aquosa junto

com aproximadamente 12% de tensoativo. O tensoativo era uma mistura de uma alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado. Uma composição continha 280 ppm de PMIDA, equivalente a aproximadamente 720 ppm de PMIDA (base de peso seco) no glifosato de grau técnico do qual uma
5 composição foi preparada.

Composição D: vendida por Monsanto Company como ROUNDUP WEATHERMAX e contendo aproximadamente 39,9% de equivalente ácido em peso de sal de glifosato de potássio em solução aquosa. A concentração de PMIDA foi determinada ser 1890 ppm, equivalente a aproximada-
10 mente 4760 ppm de PMIDA (base de peso seco) no glifosato de grau técnico do qual uma composição foi preparada.

Composição E: a qual contém aproximadamente 37,2% de equivalente ácido em peso de sal de IPA de glifosato em solução aquosa junto com aproximadamente 11,7% de tensoativo. O tensoativo era uma mistura
15 de uma alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado. O sal de IPA de glifosato foi feito de um glifosato de grau técnico tendo 1880 ppm de PMIDA (base de peso seco) resultando em um nível de PMIDA na composição de 730 ppm.

Composição F: vendida por Monsanto Company como ROUNDUP WEATHERMAX e contendo aproximadamente 39,4% de equivalente ácido em peso de sal de glifosato de potássio em solução aquosa. A concentração de PMIDA foi determinada ser 550 ppm, equivalente a aproximada-
20 mente 1340 ppm de PMIDA (base de peso seco) no glifosato de grau técnico do qual uma composição foi preparada.

Composição G: foi preparado por combinação de duas amostras de comerciais ROUNDUP WEATHERMAX vendida por Monsanto Company contendo sal de glifosato de potássio em solução aquosa. A mistura compreendeu aproximadamente 56,4% de uma amostra contendo 0,085% de PMIDA e 43,6% de outra amostra contendo 0,174% de PMIDA. A mistura
25 resultante continha 0,1238% de PMIDA, equivalente a aproximadamente 0,300% de PMIDA (base de peso seco) no glifosato de grau técnico do qual
30 as amostras foram preparadas.

Composição H: vendida por Monsanto Company como ROUN-
DUP WEATHERMAX e contendo aproximadamente 39,5% de equivalente
ácido em peso de sal de glifosato de potássio em solução aquosa e 0,205%
de PMIDA, equivalente a aproximadamente 0,498% de PMIDA (base de pe-
so seco) no glifosato de grau técnico do qual uma composição foi preparada.

Composição I: vendida por Monsanto Company como ROUN-
DUP WEATHERMAX e contendo aproximadamente 39,8% de equivalente
ácido em peso de sal de glifosato de potássio em solução aquosa. A concen-
tração de PMIDA foi determinada ser 1740 ppm, equivalente a aproxima-
mente 4190 ppm de PMIDA (base de peso seco) no glifosato de grau técnico
do qual uma composição foi preparada.

Para teste de estufa dos concentrados de glifosato, 30 mL de
soluções de *spray* foram preparadas tal como segue:

1. Uma solução de matéria-prima foi preparada para cada con-
centrado pulverizado através de adição de 14,502 g de concentrado a 15,50
g de água desionizada (DI).

2. Da solução de matéria-prima, as seguintes diluições foram
feitas para preparar a solução de *spray* atual (volume total de 30 mL).

Taxa Desejada	Solução de Matéria-prima (mL)	Água 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

Teste de Estufa

O seguinte procedimento de teste de estufa fornece um ensaio
altamente reproduzível para exibição de necrose induzida por PMIDA em
algodão ROUNDUP READY FLEX e foi usado para avaliação das composi-
ções dos exemplos para determinar sua eficácia na redução da necrose.

1. Duas sementes de uma variedade de algodão ROUNDUP
READY FLEX foram plantadas em potes plásticos redondos de 15,24 cm
(seis polegadas) contendo uma mistura de pote comercialmente disponível
(Redi-Earth), suplementada com fertilizante (Osmocote 14-14-14 liberação
lenta, 100 g/ft³).

2. Os potes foram em seguida colocados em uma estufa com as seguintes condições: 33°C dia/21°C noite, umidade relativa variável, e duração por dia de 14 horas. Água foi fornecida como necessária até subirrigação.

3. Em plantas de emergência foram reduzidas a um por pote.

5 4. As plantas foram desenvolvidas durante 21 a 25 dias a fim de obter um estágio de crescimento mínimo de quatro folhas exatas (cinco a seis folhas foi preferido).

10 5. As plantas foram em seguida transferidas a uma câmara de crescimento com as seguintes condições: 27°C/60% de umidade relativa ao dia, 15°C/80% umidade relativa à noite, e duração por dia de 14 horas. As plantas foram mantidas nestas condições durante quarenta e oito horas.

15 6. As plantas foram removidas da câmara de crescimento para uma aplicação de glifosato com um nível conhecido de PMIDA. Aplicações foram feitas utilizando um vaporizador de rastro de pesquisa padrão com um bico de *spray* único (ponta de *spray* lisa de insuflação uniforme). O vaporizador foi calibrado para liberar noventa e quatro litros de solução de *spray* por hectare em uma pressão de *spray* de 165 kPa. As taxas de aplicação de glifosato variaram dependendo dos objetivos do teste, mas tipicamente foram 1260, 2520 e 5040 g/ha as quais são, respectivamente, 1X, 2X e 4X das taxas de uso do campo mais alto proposto em algodão ROUNDUP READY FLEX.

20 7. Quando as aplicações foram concluídas as plantas foram devolvidas à câmara de crescimento durante incubação de quarenta e oito horas adicional sob as condições listadas no número 5 acima.

25 8. As plantas foram avaliadas neste ponto, dois dias depois de tratamento (2 DAT), com uma avaliação visual de necrose em porcentagem (morte de tecido) com relação a uma planta de controle não tratada. Injúria máxima foi evidente neste ponto do tempo.

30 9. O dado de avaliação resultante foi estatisticamente avaliado por diferença significativa mínima (LSD). A LSD é um procedimento de teste estatístico válido para comparações de múltipla avaliação. A magnitude do valor de LSD é relacionado à variabilidade sobre réplicas para cada comparação. Maior a variabilidade entre as réplicas, mais elevado o valor de LSD.

Comparações são desta forma feitas entre valores médios gerados sobre réplicas. A LSD, tipicamente forneceu como um limite de confiança de 95% (LSD 0,05), especifica o grau mínimo de diferença entre comparações médias que seriam consideradas estatisticamente significantes. Em outras palavras é 95% de certeza de que esta diferença mínima é estatisticamente válida. Por exemplo, onde valor médio de Tratamento A é 10, valor médio de tratamento B é 15, e valor médio de tratamento C é 20. LSD calculada (0,05) é 7,2. A diferença entre Tratamento A e Tratamento C seria considerada estatisticamente significativa, ao passo que Tratamento B não seria considerado estatisticamente diferente de ou Tratamento A ou Tratamento C.

Exemplo 1

Composições concentradas aquosas foram preparadas contendo PMIDA em concentrações conhecidas. Para composição A-1, 0,05 g de PMIDA seco (99% de ensaio) foram adicionados a 100 g de composição A e agitados até que o PMIDA foi dissolvido. Concentrações de PMIDA relatadas nestes exemplos foram determinadas ou confirmadas através de análise de cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) de acordo com o procedimento no Exemplo 3 abaixo. Composições A-2 e A-3 foram preparadas de maneira similar usando 0,15 g e 0,20 g PMIDA, respectivamente.

20 Tabela 1a

Composição	PMIDA g/h	necrose em % (2 DAT)		
	(taxas de 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 = não detectado

Os resultados mostram um efeito de titulação claro quando ní-

veis crescentes de PMIDA causam aumento proporcional em necrose. Necrose máxima parece alcançar um patamar na faixa de 80 a 85% tal como notado com a mais alta taxa de aplicação e elevados níveis de PMIDA.

Exemplo M1

- 5 Soluções de *spray* para taxas de aplicação de glifosato de 2520 e 5040 g/ha foram preparadas usando composição D. Todos os sais de metal foram misturados no tanque em uma relação de peso de glifosato:sal de metal de 10:1. Para cada solução de *spray*, a quantidade de sal de metal requerida para produzir a relação de 10:1 foi dissolvida em uma quantidade
- 10 igual de água. Esta solução de sal de metal de 50% p/p foi em seguida misturada com a quantidade requerida de composição D e água para fornecer o volume desejado de solução de *spray*. Isto resultou em relações molares de Metal:PMIDA tal como segue:

Sal de Metal	Número de CAS	Relação de Metal:PMIDA Molar
Cloreto férrico	7705-08-0	29,6:1
Hexaidrato de sulfato de níquel	10101-97-0	18,2:1
Hexaidrato de cloreto de alumínio	7784-13-6	19,9:1
Hidrato de nitrato cúprico (2.1)	19004-19-4	20,6:1
Heptaidrato de sulfato de zinco	7446-20-0	16,7:1
Heptaidrato de sulfato de magnésio	10034-99-8	19,5:1
Cloreto de cálcio (anidro)	10043-52-4	43,2:1

Tabela M1a

	<u>Redução de Necrose</u> <u>com relação a Contro-</u>			
	<u>necrose em % (2 DAT)</u>		<u>le</u>	
Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo de mistura no Tanque				
Nenhum	38	78	na*	na
Cloreto férrico	0	2	100%	97%

Sulfato de níquel	4	28	89%	64%
Cloreto de alumínio	2	23	95%	71%
Nitrato cúprico	3	25	92%	68%
Sulfato de zinco	10	54	74%	31%
Sulfato de magnésio	46	73	0%	6%
Cloreto de cálcio	26	73	32%	6%
LSD (0,05)	6,2	8		

*na = não aplicável

Alguns dos sais de metal significativamente reduzem necrose em ambas as taxas de aplicação. Estes incluíram níquel, zinco, alumínio, cobre, e ferro. Cálcio e magnésio, conhecidos antagonistas de glifosato, tinham impacto relativamente pequeno no grau de necrose.

Exemplo M2

Uma composição de concentrado aquosa contendo Citrato de Ferro(III) em relações molares de Ferro:PMIDA conhecidas foi preparada de composição F tal como segue:

Relação Molar de Ferro:PMIDA	Composição F (g)	Citrato de Ferro(III) (g)
1,5:1	99,882	0,118
2,5:1	99,804	0,196
3,5:1	99,725	0,275

Composição D contendo 1890 ppm de PMIDA e nenhum ferro foi usada como um controle.

Tabela M2a

	<u>necrose em % (2 DAT)</u>			<u>Redução Necrose com relação a Controle</u>		
Glifosato (g/ha)	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	1,76	3,52	7,04	1,76	3,52	7,04
Ferro:PMIDA						
(relação molar)						
Nenhum Ferro	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			

Estudos prévios mostraram que uma formulação com PMIDA em 549 ppm produzirá necrose de 60 a 65% na alta taxa de aplicação.

Uma composição de concentrado aquosa contendo Citrato de Ferro(III) em relações molares de Ferro:PMIDA conhecidas foi preparada de

5 composição G tal como segue:

Relação Molar de Ferro:PMIDA	Composição G (g)	Citrato de Ferro(III) (g)
1,5:1	99,735	0,265
2,5:1	99,559	0,441
3,5:1	99,484	0,616

Composição D contendo 1890 ppm de PMIDA e nenhum ferro foi usada como um controle.

Tabela M2b

	Redução Necrose com relação					
	% necrose (2 DAT)			a Controle		
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 ferro:PMIDA						
Nenhum Ferro	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			

Estudos prévios mostraram que uma formulação com PMIDA em 1238 ppm produzirá necrose em níveis levemente inferiores do que aquela

10 de composição D em todas as três taxas de aplicação.

Uma composição de concentrado aquosa contendo Citrato de

Ferro(III) em relações molares de Ferro:PMIDA conhecidas foi preparada de composição H tal como segue:

Relação Molar de Ferro:PMIDA	Composição H (g)	Citrato de Ferro(III) (g)
1,5:1	99,562	0,438
2,5:1	99,272	0,728
3,5:1	98,984	1,016

Composição D contendo 1890 ppm de PMIDA e nenhum ferro foi usado como um controle.

5 Tabela M2c

	<u>Redução Necrose com relação a</u>					
	<u>% necrose (2 DAT)</u>			<u>Controle</u>		
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 ferro:PMIDA						
Nenhum Ferro	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			

Experiência prévia mostrou que uma composição com 2050 PMIDA causará levemente mais necrose do que composição D com 1890 ppm de PMIDA.

Exemplo M3

- 10 Uma composição de concentrado aquosa contendo citrato de ferro(III) em uma relação molar de 2,5:1 com PMIDA foi preparada por mistura junto com 99,559 g de composição G e 0,441 g de citrato de ferro(III).

- 15 Uma composição de concentrado aquosa contendo sulfato de ferro(III) mais ácido cítrico tendo uma relação molar de ferro:PMIDA de 2,5:1 foi preparada primeiro por dissolução de 15,638 g de pentaidrato de sulfato de ferro(III) (número de CAS 15244-10-7) em 46,48 g de uma solução aquo-

sa a 50% de ácido cítrico para produzir uma pré-mistura "sulfato de ferro + ácido cítrico". Em seguida 1,381 g da pré-mistura foi adicionada em gotas a 98,619 g de composição G enquanto agitando continuamente.

5. Uma composição de concentrado aquosa contendo ácido etilendiaminatetraacético de ferro(III) tendo uma relação molar de ferro:PMIDA de 2,5:1 foi preparada por mistura junto com 99,434 g de composição G e 0,566 g de sal de EDTA de ferro(III) de hidrato de sódio (número de CAS 15708-41-5).

Tabela M3a

Glifosato (g/ha)	% necrose (2 DAT)			Redução Necrose com relação a Controle		
	1260	2520	5040	1260	2520	5040
PMIDA (g/ha)	3,95	7,90	15,8	3,95	7,90	15,8
<u>Adição de Ferro</u>						
Nenhum	9	34	71	na	na	na
Citrato de ferro	0	1	18	100%	97%	75%
Sulfato de ferro + ácido cítrico	0	2	20	100%	94%	72%
Ferro + EDTA	0	11	39	100%	68%	45%
LSD (0,05)	1,6	3,4	7,5			

10. Não há nenhuma significativa diferença entre citrato de ferro e sulfato de ferro mais ácido cítrico com relação à redução em necrose em qualquer taxa de aplicação. Ferro mais EDTA foi significativamente menos eficaz.

Exemplo M4

15. As composições de sal de metal neste exemplo foram preparadas tal como no Exemplo M3 exceto que os sais de metal foram adicionados à composição I a qual tem 1740 ppm de PMIDA. Misturas foram preparadas contendo relações molares de Metal:PMIDA de 1,5:1, 2,5:1 ou 3,5:1.

Tabela M4a

		<u>% necrose (2DAT)</u>			<u>Redução Necrose com relação a Controle</u>		
		1260	2520	5040	1260	2520	5040
glifosato (g/ha)		5,51	11,0	22,0	5,51	11,0	22,0
PMIDA (g/ha)							
me- Adição de Metal tal:PMIDA							
Nenhum		6	43	63	na	na	Na
sulfato de zinco + ácido cítrico	1,5:1	2	40	67	67%	7%	0%
sulfato de zinco + ácido cítrico	2,5:1	1	28	67	83%	35%	0%
sulfato de zinco + ácido cítrico	3,5:1	4	23	60	33%	47%	5%
óxido de zinco + ácido cítrico	1,5:1	9	47	63	0%	0%	0
óxido de zinco + ácido cítrico	2,5:1	3	43	72	50%	0%	0%
óxido de zinco + 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 misturado com óxido de zinco	1,5:1						
+ácido cítrico	2,5:1	0	8	60	100%	81%	5%
LSD (0,05)		3,1	9,2	10,4			

Sulfato férrico mais ácido cítrico foi significativamente mais eficaz em redução de necrose do que ou sulfato de zinco mais ácido cítrico ou óxido de zinco mais ácido cítrico. Sulfato férrico mais ácido cítrico e sulfato de zinco mais ácido cítrico combinados na mesma formulação mostrou um grau

significativamente maior de redução de necrose na taxa de aplicação de glifosato de 2520 g/ha do que sulfato férrico mais ácido cítrico sozinho.

Exemplo AO1

- Soluções de *spray* para taxas de aplicação de glifosato de 2520 e 5040 g/ha foram preparadas usando composição D. Todos os antioxidantes foram misturados no tanque em uma relação de peso de glifosato:antioxidante de 10:1. Isto resultou em uma relação de peso de antioxidante:PMIDA de 22:1. O sulfito de sódio e ácido L-ascórbico foram adicionados às soluções de *spray* como sólidos. Anisol de hidróxi butilado e tolueno de hidroxila butilada foram adicionados como soluções a 33% em 2-etil-1-hexanol. A hidroquinona foi adicionado como uma solução a 33% em etanol e o resorcinol foi adicionado como uma solução aquosa a 50%.

Tabela AO1a

	% necrose (2 DAT)		Redução Necrose com relação a Controle	
	2520	5040	2520	5040
Glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
<u>Aditivo de mistura no Tanque</u>				
Nenhum	49	78	na	na
anisol de hidróxi butilado	10	55	80%	29%
tolueno de hidróxi butilado	10	60	80%	23%
Hidroquinona	15	74	69%	5%
Resorcinol	14	61	71%	22%
Ácido L-ascórbico	33	78	33%	0%
Sulfito de sódio	30	83	39%	0%
LSD (0,05)	6,1	7,8		

- Todos os antioxidantes significativamente reduziram necrose na taxa de aplicação de 2520 g de equivalente ácido/ha. Anisol de hidróxi butilado, tolueno de hidróxi butilado, e resorcinol também significativamente reduziram necrose na taxa de aplicação elevada.

Exemplo H1

Soluções de *spray* para taxas de aplicação de glifosato de 2520

e 5040 g/ha foram preparadas usando composição D. Adicionalmente, uréia (solução de 50% p/p) ou glicerina foram adicionadas à solução de spray em uma base de % volume/volume (v/v).

Tabela H1a

	% necrose (2 DAT)		Redução Necrose com relação a Controle	
	2520	5040	2520	5040
glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
<u>Aditivo de mistura no Tanque</u>				
<u>Estudo 1</u>				
Nenhum	33	76	na	na
2% v/v de glicerina	29	65	12%	14%
4% v/v de glicerina	18	45	45%	41%
LSD (0,05)	6,4	9,5		
<u>Estudo 2</u>				
Nenhum	28	86	na	na
4% v/v de glicerina	5	70	82%	19%
8% v/v de uréia	18	75	36%	13%
LSD (0,05)	7	7,8		

- 5 Glicerina (4% v/v) e uréia (8% v/v) significativamente reduziram necrose em algodão ROUNDUP READY FLEX.

Exemplo H2

Vários aditivos de proprietário foram usados nas composições deste exemplo. Eles podem ser identificados tal como segue:

10

Nome Comercial	Descrição Química
Surfynol 104A	tetrametil-6-decino-4,7-diol
Surfonic ADA-170	etoxilato de etilenodiamina
Tetronic 304	etoxilato de etilenodiamina/propoxilato
Pluronic L64	copolímero em bloco de EO/PO
Agrimul PG 2069	poliglicose de decila

- Soluções de *spray* para taxas de aplicação de glifosato de 2520 e 5040 g/ha foram preparadas usando composição D. Todos os aditivos de mistura em tanque foram testados em uma relação de peso de glifosato:aditivo de 10:1. Aditivos de mistura em tanque foram adicionados à solução de *spray* em forma pura exceto para os seguintes:

Aditivo de mistura no Tanque	Forma Adicionada à Solução de <i>Spray</i>
polietileno glicol 900	solução aquosa a 50%
Surfynol 104A	solução aquosa a 50% em álcool hexílico de etila
Agrimul PG 2069	solução aquosa a 50%
Xarope de milho(claro)	solução aquosa a 50%
trimetilol-propano	solução aquosa a 50%

Tabela H2a

	Redução Necrose com			
	% necrose (2 DAT)		relação a Controle	
glifosato (g/ha)	2520	5040	2520	5040
PMIDA (g/ha)	11,9	23,9	11,9	23,9
Aditivo de mistura no Tanque				
Nenhum	46	79	na	na
propileno glicol	49	81	0%	0%
dipropileno glicol	45	80	2%	0%
etileno glicol	40	78	13%	1%
Dietileno glicol	28	73	39%	8%
trietileno glicol	40	75	13%	5%
polietileno glicol 200	35	71	24%	10%
polietileno glicol 900	31	75	33%	5%
2-metil-2,4-pentanodiol	34	73	26%	8%
1,4-butanodiol	28	73	39%	8%
3-hexino-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 de mw 260 (1PO/OH)	38	78	17%	1%
Xarope de milho(luz)	55	86	0%	0%
trimetilol-propano	53	84	0%	0%
LSD (0,05)	8,8	6,6		

- Diversos destes aditivos significativamente diminuíram necrose na taxa de aplicação de 2520 g/ha. Estes incluíram dietileno glicol, polietileno glicol 200, polietileno glicol 900, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 3-hexino-2,5-diol, Surfynol 104A, Surfonic ADA-170, trietanolamina, e Agri-
mul PG 2069.

Exemplo D1

- Soluções de *spray* para taxas de aplicação de glifosato de 2520 e 5040 g/ha foram preparadas usando composição D. Tinturas foram testadas em uma relação de peso de glifosato:tintura de 10:1, 100:1 ou 1000:1.
As tinturas foram adicionada à solução de *spray* como soluções aquosas com a seguintes concentrações: FD&C Amarelo N°5 e FD&C Azul N°1 estavam em 15% enquanto as tinturas restantes estavam em 10%.

Tabela D1a

		<u>Redução Necrose com relação a</u>	
		<u>% necrose (2</u>	<u>Controle</u>
		<u>DAT)</u>	
glifosato			
(g/ha)	2520	5040	2520 5040
PMIDA			
(g/ha)	11,9	23,9	11,9 23,9

Aditivo de mistura no glifosa-

Tanque		to:tintura			
<u>Estudo 1</u>					
Nenhum		49	78	na	na
FD&C Amarelo Nº5	10:1	2	35	96%	55%
LSD (0,05)		6,1	7,8		
<u>Estudo 2</u>					
Nenhum		38	78	na	na
FD&C Amarelo Nº5	10:1	6	38	84%	51%
FD&C Amarelo Nº5	100:1	31	55	18%	29%
FD&C Amarelo Nº5	1000:1	28	69	26%	12%
FD&C Azul Nº1	10:1	13	46	66%	41%
LSD (0,05)		6,2	8		
<u>Estudo 3</u>					
Nenhum		54	73	na	na
FD&C Vermelho Nº40	100:1	48	75	11%	0%
FD&C Vermelho Nº33	100:1	51	75	6%	0%
FD&C Violeta Nº1	100:1	34	75	37%	0%
Verde Profundo FCF	100:1	53	78	2%	0%
Azul de Metileno	100:1	28	54	48%	26%
LSD (0,05)		11,6	13,2		

Os resultados indicam que tinturas na solução de spray que absorvem luz no espectro de luz visível podem diminuir necrose induzida por PMIDA.

Exemplo M5

- 5 Uma formulação de glifosato de potássio contendo citrato de ferro (III) para mitigar os efeitos adversos de PMIDA é preparada simplesmente por mistura dos seguintes ingredientes em um béquer de 250 ml. A mistura torna-se homogênea em alguns minutos em 23°C.

Ingrediente	Adicionado em Peso (gramas)	Descrição
Concentrado de Sal de Glifosato de Potássio	84,2	Sal de K a 58% de ácido de gli- fosato em água, contendo 47,387% de equivalente ácido de glifosato, 0,1974% de PMIDA
Mistura de coco alcoxilado e ami- nas de sebo	10,0	Mistura de Proprietário
Agnique DFM 111S	0,0075	Um desespumante de silicone de Cognis Corporation, Cincin- nati, Ohio
Citrato de Ferro (III)	0,713	(número de CAS 3522-50-7, contendo ferro a 17,2%) de Sig- ma-Aldrich, St. Louis, Missouri
Água Desionizada	5,078	
Peso total	100,00	

A formulação concluída contém 39,9% de equivalente ácido de glifosato, 0,1663% de PMIDA, e 0,1226% de ferro, a qual é uma relação de 3 para 1 mol de ferro para PMIDA.

5 Estes valores são calculados das quantidades e ensaios dos ingredientes.

$0,842 \times 47,387 \% \text{ de equivalente ácido} = 39,9\% \text{ de equivalente ácido de glifosato em formulação}$

$0,842 \times 0,1974 \% \text{ de PMIDA} = 0,1663 \% \text{ de PMIDA em formulação}$

10 $(0,713\text{g citrato de ferro}/100\text{g}) \times (17,2\% \text{ de ferro em citrato de ferro}) = 0,1226\% \text{ de ferro em formulação}$

$0,1663\text{g}/(226,97\text{g/mols de PMIDA}) = 0,7327 \times 10^{-3} \text{ mol de PMIDA}$

$0,1226\text{g}/(55,847 \text{ g/mols de ferro}) = 2,195 \times 10^{-3} \text{ mol de ferro}$

A relação de mol de Ferro para PMIDA = $(2,195/0,7327) = 3,0$.

Exemplo M6

- Uma formulação de glifosato de potássio que usa uma mistura de pentaidrato de sulfato de ferro, óxido de zinco, e ácido cítrico para mitigar os efeitos de PMIDA é preparada por mistura dos ingredientes dados na seguinte
- 5 tabela em um béquer de 250 ml. Antes do procedimento, os sais são pré-misturados com ácido cítrico. Uma solução de ácido cítrico a 50% é feita por mistura de 100 g de ácido cítrico (número de CAS 77-92-9, anidroso) com 100g de água desionizada. Adição de 25,17g de pentaidrato de sulfato de ferro (III) (número de CAS 15244-10-7, contendo 21,6% de ferro) a 74,83 g da
- 10 solução de ácido cítrico a 50% produz a pré-mistura de sulfato de ferro + ácido cítrico. Adição de 10,046 g de óxido de zinco (número de CAS 1314-13-2, contendo 80,35% de zinco) a 89,954 g da solução de ácido cítrico a 50%, e agitação até que o óxido dissolva, produz a pré-mistura de zinco. Os componentes podem agora ser misturados em um béquer de 250 ml com agitação.

Ingrediente	Adicionado em Peso (gramas)	Descrição
Concentrado de Sal de Glifosato de Potássio	84,2	Sal de K a 58% de ácido de glifosato em água, contendo 47,387% de equivalente ácido de glifosato, 0,1974% de PMIDA
Tensoativo de ete- ramina	7,48	Tensoativo de Proprietário
Agnique DFM 111S	0,01	Um desespumante de silicone de Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio
Sethness P212	0,01	Tintura caramelo de Sethness-Roquette Company, Chicago IL
Pré-mistura de Sulfato de Ferro (III) Ácido Cítrico Água	1,128 adicionada em gotas	Quantidades por componente: 0,284 g de hidrato de sulfato de ferro 0,422 g de ácido cítrico 0,422 g de água

Pré-mistura de Óxido de Zinco Ácido Cítrico Água	1.431 adicionada em gotas	quantidades por componente: 0,149 g óxido de zinco 0,641 g de ácido cítrico 0,641 g de água
Água Desionizada	5,741	
Peso total	100,00	

A preparação usou o mesmo concentrado de sal de glifosato de potássio tal como exemplo M5, desse modo a formulação concluída contém 39,9% de equivalente ácido de glifosato e 0,1663% de PMIDA. O conteúdo de ferro é 0,06134 %, e o conteúdo de zinco é 0,1197%.

- 5 Estes valores são obtidos da quantidade de sal e ensaios de metal do mesmo.

0,284 g de sulfato de ferro/100g * 21,6% de ferro em sal =
0,06134% de ferro

- 10 0,149 g de óxido de zinco/100g * 80,35% zinco em óxido =
0,1197% de zinco

Mol de ferro/100g = $0,06134\text{g}/(55,847\text{ g/mols}) = 1,098 \times 10^{-3}\text{ mol}$

Mol de zinco/100g = $0,1197\text{g}/(65,38\text{ g/mols}) = 1,831 \times 10^{-3}\text{ mol}$

Os mols de PMIDA são os mesmos tal como no Exemplo M5,
 $0,7327 \times 10^{-3}\text{ mol}$ de PMIDA.

- 15 A relação de mol de ferro a PMIDA ($1,098/0,7327$) é 1,5.
A relação de mol de zinco a PMIDA ($1,831/0,7327$) é 2,5.

Exemplo M7

- Os sais de metal a serem testados foram primeiro dissolvidos em água em uma alta concentração. Isto facilita o manuseio e diluição requerida para produzir as soluções de *spray*. Por exemplo, 15,0 gramas de hexaidrato de cloreto de alumínio (número de CAS 7784-13-6, contendo 11,17% de Al) foram primeiro dissolvidos em 15 gramas de água para produzir uma solução a 50% em sal. Para preparar a mistura de aplicação para os 2520 g de (ácido de glifosato)/ha, em que um sal de metal deve ser aplicado 10 partes de ácido de glifosato para 1 parte de sal de metal, aquela necessita usar 252,0 g/ha de hexaidrato de cloreto de alumínio. O volume de *spray* de água é geralmente 94

litros/ha. Uma relação simples é usada para subir o tamanho de batelada à quantidade necessária para uma pequena aplicação de estufa de 0,03 litros. Usando composição 270 como a fonte de glifosato, contendo 0,1890% de PMIDA e 39,7% de equivalente ácido glifosato, para a taxa selecionada, (2520 g de equivalente ácido/ha)/(94 l/ha) = "g necessário"/0,03 l) é dissolvida para "g necessário", e aquela obtém 0,80425 g de ácido de glifosato. Dividindo pelo ensaio de glifosato de composição 270, 0,80425 g de equivalente ácido/(0,397 g de equivalente ácido/g de composição =) determina que 2,026 g de composição 270 devem ser adicionadas a 0,03 litros. O cálculo de "gramas necessários" é repetido para a taxa de 252,0 g/ha para o sal de metal, e depois de divisão pelo ensaio a 50% da pré-mistura, determina que 0,1609 g da pré-mistura de hexaidrato de cloreto de alumínio aquosa a 50% deve ser adicionada aos 0,03 litros. Isto completa a preparação da solução de *spray*, e os outros materiais são manuseados similarmente.

15 Exemplo M8

Uma formulação de glifosato de isopropil amina (IPA) com um sal de metal adicionado para mitigar os efeitos de PMIDA é preparada por mistura dos seguintes ingredientes em um béquer de 250 ml equipado com um agitador. Antes do procedimento, em um béquer separado, 100 gramas de uma pré-mistura de "alumínio e ácido cítrico" são produzidos; 16,338 g de ácido cítrico (número de CAS 77-92-9) é dissolvido em 49,172 g de água desionizada, em seguida, enquanto agitando, 34,44 g de octadecahidrato de sulfato de alumínio (III) (número de CAS 7784-31-8, contendo 8,1% alumínio) são adicionados. Continue agitando até o alumínio sal dissolve completamente. Uma vez concluída, a formulação pode ser preparada por adição dos seguintes.

Ingrediente	Adicionado em Peso (gramas)	Descrição
Concentrado de Sal de Glifosato de Isopropil amina	66,13	Sal de IPA a 62% de ácido de glifosato em água, contendo 45,93% de equivalente ácido de glifosato, 0,09569% de PMIDA

Amina de sebo etoxilado	8,0	Tensoativo de proprietário
Pré-mistura de 18Hidrato de sulfato de Al Ácido Cítrico Água	0,810 Adicionado em gotas	Quantidades por componente: 0,279 g de 18Hidrato de sulfato de Al 0,133 g de Ácido Cítrico 0,398 g de Água
Água Desionizada	25,06	
Peso total	100,00	

A formulação concluída contém sal de IPA a 41% de glifosato, 30,37% de equivalente ácido de glifosato, 0,06346% de PMIDA, 0,02260% de alumínio, e uma relação de mol de alumínio para PMIDA de 3.

Estes valores foram calculados das quantidades e ensaios dos
5 ingredientes.

$66,13\text{g}/100\text{g} \times \text{sal de IPA a } 62\% = \text{sal de IPA a } 41,00\% \text{ de glifosato em formulação}$

$66,13\text{g}/100\text{g} \times 45,93\% \text{ de equivalente ácido de glifosato} = 30,37\% \text{ de equivalente ácido de glifosato em formulação}$

10 $66,13\text{g}/100\text{g} \times 0,09596\% \text{ de PMIDA} = 0,06346\% \text{ de PMIDA em formulação}$

$0,279\text{g}/100\text{g} \times 8,1\% \text{ de Al em sal} = 0,02260\% \text{ de alumínio em formulação}$

Mol de PMIDA em formulação ($0,06346\text{g}/226,97 \text{ g/mol}$) são
15 $0,2796 \times 10^{-3}$ moles.

Mol de alumínio em formulação ($0,02260\text{g}/26,98 \text{ g/mol}$) são $0,8377 \times 10^{-3}$ mol.

Exemplo M9

Dois grupos de solução de *spray* (A e B) para aplicação de glifosato a algodão ROUNDUP READY FLEX foram preparados de ROUNDUP WEATHERMAX (Monsanto Company), um sal de glifosato aquoso de concentrado de potássio. O concentrado usado para preparar o grupo de solução de *spray* A continha 0,2% de PMIDA e o concentrado usado para prepa-
20

- rar o grupo de solução de *spray* B continha 0,4% de PMIDA. Para cada grupo de *spray*, seis soluções de *spray* foram preparadas que variaram com respeito à quantidade de conteúdo férrico de sulfato adicionado. Solução 1 de cada grupo de *spray* foi preparada sem adição de sulfato férrico e soluções 2 até 6 de cada grupo foram preparadas com adições de sulfato férrico em uma relação molar de íon de metal para PMIDA de 0,2:1, 0,4:1, 0,6:1, 0,8:1 e 1:1, respectivamente. Usando o protocolo de teste de estufa descrito acima e um volume de aplicação de 94 L/hectare, o grupo de solução de *spray* A foi aplicado a algodão ROUNDUP READY FLEX em taxas de aplicação de 1260, 2520 e 5040 gramas de equivalente ácido por hectare e o grupo de solução de *spray* B foi aplicado em taxas de aplicação de 2520 e 5040 gramas de equivalente ácido por hectare.

Os resultados para a avaliação dos dois grupos de solução de *spray* são apresentados nas seguintes duas tabelas.

- 15 Necrose em % 2 DAT para ROUNDUP WEATHERMAX contendo 0,2% em peso de PMIDA e sulfato férrico

Solução de <i>spray</i>	<u>% necrose (2 DAT)</u>			
	Relação Molar de Ferro:PMIDA	1260 g de equivalente ácido/ha	2520 g de equivalente ácido/ha	5040 g de equivalente ácido/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

Necrose em % 2 DAT para ROUNDUP WEATHERMAX contendo 0,4% em peso de PMIDA e sulfato férrico

Solução de spray	% necrose (2 DAT)		
	Relação Molar	2520 g de equivalente ácido/ha	5040 g de equivalente ácido/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

- Relações de ferro para PMIDA de 0,6:1 e elevada necrose significativamente reduzida nas duas mais altas taxas de aplicação com ROUNDUP WEATHERMAX contendo 0,2% de PMIDA. Quando o nível de PMIDA foi elevado a 0,4%, todas as relações de ferro para PMIDA, incluindo a mais baixa em 0,2:1, significativamente reduziram necrose em ambas as taxas de aplicação de equivalente ácido de glifosato/ha de 2520 e 5040 g. Isto pode ser devido à maior magnitude de necrose com 0,4% de PMIDA permitindo
- 5 uma diminuição mais claramente discernível em necrose com adição de ferro. Deve ser notado com os níveis de PMIDA elevados que relações de 0,8:1 e 1:1 foram apenas para reduzir necrose abaixo do nível comercialmente aceitável de cerca de 5% na taxa normal de 2X de aplicação (2520 g/ha). A relação de 1:1 também reduziu necrose a um grau significativamente maior
- 10 do que relações de 0,2:1, 0,4:1, e 0,6:1 na taxa de aplicação mais alta. Isto sugeriria que os níveis de PMIDA aumentam e necrose potencial aumenta, a relação de ferro para PMIDA pode necessitar aumentar para mitigar necrose de algodão, e certamente dentro do contexto de relações de 1:1 e inferior.

Exemplo M10

- 20 Uma comparação foi feita entre as condições de incubação de estufa padrão de 27°C/60% de umidade relativa ao dia, 15°C/80% de umida-

- de relativa à noite, 14 horas por dia, 48 horas antes de e depois de aplicação de glifosato (tal como descrito no protocolo de teste de estufa e chamado condições de "temp baixa") versus condições de incubação de temperatura elevada/umidade elevada de 35°C/80% de umidade relativa ao dia,
- 5 27°C/80% umidade relativa à noite, 14 horas por dia, 48 horas antes de e depois de aplicação de glifosato (chamado condições de "temp alta").

- Duas soluções de *spray* para aplicação de glifosato a algodão ROUNDUP READY FLEX foram preparadas de ROUNDUP WEATHERMAX (Monsanto Company) contendo ou 0,2% de PMIDA ou 0,4% de PMIDA e
- 10 sem adição de sulfato férrico. Usando um volume de aplicação de 94 L/hectare, cada solução de *spray* foi aplicada a algodão ROUNDUP READY FLEX em taxas de aplicação de 1260, 2520 e 5040 gramas de equivalente ácido por hectare. O protocolo de teste de estufa descrito acima foi utilizado com ou as condições de incubação de "temp baixa" ou as condições de in-
- 15 cubação de "temp alta". Os resultados são relatados na tabela abaixo.

Necrose em % 2 DAT para ROUNDUP WEATHERMAX contendo 0,2% e 0,4% em peso de PMIDA

	<u>% necrose (2 DAT)</u>		
	1260 g de equivalente ácido/ha	2520 g de equivalente ácido/ha	5040 g de equivalente ácido/ha
0,2% de PMIDA - temp baixa	1	9	44
0,2% de PMIDA - temp alta	0	1	8
0,4% de PMIDA - temp baixa	0	28	65
0,4% de PMIDA - temp alta	0	0	8
LSD	0,4	7,2	10,8

Os dados mostram que condições de alta temperatura, incubação de alta umidade resultam em necrose induzida por PMIDA menor do que dos

tratamentos comparáveis avaliados sob condições de incubação "temp baixa".

Exemplo 2 (Testes de Campo)

Testes de campo foram conduzidos em Fredricksburg, TX, Leland, MS, e Loxley, AL, USA. Formulações de glifosato foram aplicadas a algodão ROUNDUP READY FLEX no estágio de nó de 5 a 6 folhas de desenvolvimento ou mais tarde e eram dependentes em condições ambientais para maximizar expressão de necrose. Taxas de aplicação foram 1250, 1680, e 2520 g de equivalente ácido de glifosato/ha, representando taxas de uso de 1X, 1,5X, e 2X. Todos os tratamentos foram replicados quatro vezes em cada estudo. Necrose de algodão foi avaliada 2 DAT. Oito testes foram conduzidos para cada exemplo.

Formulações de glifosato comercial contendo quantidades conhecidas de PMIDA foram fortificadas quando necessário com PMIDA e ferro para produzir as composições listadas abaixo para uso nos testes de campo. O ferro foi adicionado como uma solução de sulfato férrico incluindo ácido cítrico como um ligando solubilizante.

Composi- ção	Formulação	PMIDA	Relação de Fe:PMIDA (wt:wt)
539	ROUNDUP WEATHERMAX	0,06	Nenhum Fe adicionado
640	ROUNDUP WEATHERMAX	0,1	Nenhum Fe adicionado
922	ROUNDUP WEATHERMAX	0,2	Nenhum Fe adicionado
740	ROUNDUP WEATHERMAX	0,3	Nenhum Fe adicionado
825	ROUNDUP WEATHERMAX	0,4	Nenhum Fe adicionado
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	Nenhum Fe adicionado
807	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,2	Nenhum Fe adicionado
775	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,3	Nenhum Fe adicionado
902	ROUNDUP ORIGINALMAX	0,4	Nenhum Fe adicionado
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

Vários testes foram aplicados relativamente precoces na estação quando o algodão estava no estágio de nó de 5 a 6 folhas e condições ambientais eram resfriar e secar. Não há nenhuma necrose evidente em quaisquer destes testes precoces. Testes posteriores pulverizados sobre de algodão de estágio de nó de 8 a 12 folhas com temperaturas quentes, alta umidade relativa, e umidade de solo abundante mostraram altos níveis de necrose com composições contendo nenhum ferro. As análises que seguem incluem apenas testes onde necrose foi observada. Análises de T-teste combinam testes de dados cruzados e taxas de aplicação.

10 Exemplo 2A

Este exemplo investigou composições do tipo ROUNDUP WEATHERMAX com níveis de grupo de PMIDA (0,2% ou 0,4%) e relações variantes de ferro para PMIDA. Necrose foi evidente em um teste e apenas no nível elevado de PMIDA (composição 825, 0,4% de PMIDA). Todas as composições contendo ferro com 0,4% de PMIDA mostraram significativamente menos necrose do que o padrão (tabela 2A). Redução de necrose foi similar para todas as composições contendo ferro independente da relação de ferro para PMIDA (1,5:1, 2:1, ou 2,5:1). Um exemplo do grau de redução de ne-

crose é mostrado na figura 5.

Tabela 2A

Comparações Médias Em par de T-Teste para 1 Experimento

Composições comparadas a 825 como um padrão - Total e por Espécies

‡ Composição mostra significativamente menos necrose do que Padrão ($p < 0,05$)

<u>Padrão</u>	<u>Composição</u>	<u>% Diferença em Necrose</u>	<u>Significância</u>	<u>n</u>
825	736	6,1	‡	12
825	737	6,1	‡	12
825	738	6,1	‡	12

Exemplo 2B

- Este exemplo investigou composições do tipo ROUNDUP WEA-
- 5 THERMAX com níveis constantes de ferro e níveis variantes de PMIDA. Necrose era evidente em dois dos oito testes. Devido aos baixos níveis de necrose com composições contendo 0,1% e 0,2% de PMIDA, diferenças entre composições com e sem ferro não foram evidentes. Quando o nível de PMIDA era 0,3% ou 0,4%, composições contendo ferro mostraram significante-
- 10 mente menos necrose do que composições sem ferro (tabela 2B). A figura 6 graficamente representa os dados.

Tabela 2B

Comparações Médias Em par de T-Teste para 2 Experimentos

Composições comparadas a 640, 922, 740, ou 825 como um padrão

- Composição pode não ser distinguida de Padrão ($p \geq 0,05$)

‡ Composição mostra significativamente menos necrose do que Padrão ($p < 0,05$)

+ Composição mostra significativamente menos necrose do que Padrão ($p < 0,01$)

<u>Padrão</u>	<u>Composição</u>	<u>% Diferença em Necrose</u>	<u>Significância</u>	<u>N</u>
640	739	1,3	-	24
922	770	1,9	-	24
740	741	6,0	‡	24
825	742	11,1	+	24

Exemplo 2C

Este exemplo investigou a capacidade de ferro para mitigar necrose em composições do tipo ROUNDUP ORIGINALMAX com níveis de grupo de PMIDA (0,2 ou 0,4%) e relações variantes de ferro para PMIDA (1,5:1, 2:1, ou 2,5:1). Necrose foi evidente em três dos oito testes. Todas as composições contendo ferro mostrou significativamente menos necrose do que os padrões relevantes, composição 807 (0,2% de PMIDA) e composição 902 (0,4% de PMIDA) (tabela 2C). A diminuição em necrose foi similar para todas as relações de ferro para PMIDA (1,5:1, 2:1 ou 2,5:1) e necrose foi essencialmente eliminada (figura 7).

Tabela 2C

Comparações Médias Em par de T-Teste para 3 Experimentos

Composições comparadas a 807 ou 902 como um Padrão

‡ Composição mostra significativamente menos necrose do que Padrão ($p < 0,05$)

+ Composição mostra significativamente menos necrose do que Padrão ($p < 0,01$)

% Diferença em				
<u>Padrão</u>	<u>Composição</u>	<u>Necrose</u>	<u>Significância</u>	<u>n</u>
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

Exemplo 2D

Este exemplo investigou composições do tipo ROUNDUP ORIGINALMAX com níveis constantes de ferro e níveis variantes de PMIDA. Necrose foi evidente em três dos oito testes. A falta de necrose com composição 772 (0,1% de PMIDA) resultou em nenhuma diferença significativa com composição 773 (tabela 2D). As composições contendo ferro com níveis elevados de PMIDA totalmente mostraram significativamente menos necrose do

que suas composições correspondentes sem ferro. A figura 8 graficamente representa os dados.

Tabela 2D

Comparações Médias Em par de T-Teste para 3 Experimentos				
Composições comparadas a 772, 807, 775, ou 902 como um Padrão				
- Composição pode não ser distinguida do Padrão ($p \geq 0,05$)				
† Composição é significativamente menos eficaz do que Padrão ($p < 0,01$)				
<u>Padrão</u>	<u>Composição</u>	<u>% Diferença em Necrose</u>	<u>Significância</u>	<u>n</u>
772	773	0,2	-	36
807	774	4,7	†	36
775	776	10,3	†	36
902	745	17,9	†	36

Exemplo 2E

- 5 Todas as composições continham 0,4% de PMIDA, exceto composição 539 (0,06% de PMIDA), e níveis variantes de ferro. Aquelas composições contendo ferro mostraram significativamente menos necrose do que composição 902 (ROUNDUP ORIGINALMAX, 0,4% de PMIDA) e composição 825 (ROUNDUP WEATHERMAX, 0,4% de PMIDA) (tabela 2E). Composição 539, o 0,06% de PMIDA e nenhuma composição de ferro, também foi eficaz na minimização de necrose. Uma representação gráfica dos dados é mostrada na figura 9.
- 10

Tabela 2E

Comparações Médias Em par de T-Teste para 5 Experimentos				
Composições comparadas a 902 como um Padrão				
‡ Composição mostra significativamente mais necrose do que Padrão ($p < 0,01$)				
+ Composição mostra significativamente menos necrose do que Padrão ($p < 0,01$)				
<u>Padrão</u>	<u>Composição</u>	<u>% Diferença em Necrose</u>	<u>Significância</u>	<u>n</u>
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

Exemplo 3 (Procedimento Analítico)

Níveis de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) foram determinados usando o procedimento de cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). Separação foi desempenhada em uma pré-coluna (5µm, Coluna Zorbax SB-C18 analítica Guard, 4,6 x 12,5 mm) e coluna analítica (5µm, Zorbax SAX-300, 150 mm x 4,6 mm ID) com um sistema de solvente isocrático de 100 mM de KH_2PO_4 com o pH ajustado para 2,0 com ácido fosfórico concentrado ou um sistema de solvente isocrático alternativo de 54,4 g de KH_2PO_4 , 4 g de ácido sulfúrico concentrado e 22 mL de ácido fosfórico concentrado diluído a 4 L com água de grau de HPLC. A taxa de fluxo foi 0,70 mL/min. O reagente pós coluna (3,2 mM de CuSO_4 , 0,70 mL/min) foi adicionado ao eluído de coluna apenas antes de uma serpentina de reação *in-line* [tubo de PTFE, 2,44 m x 1/81 cm (8 ft. x 1/32 in.) ID (1/41 cm) ((1/16 in.) OD)] instalado antes do detector de UV o qual produziu um cromóforo de cobre-PMIDA que foi quantificado em 250 nm.

Uma solução de matéria-prima de 0,2000 % em peso PMIDA foi preparada em água de grau de HPLC. As soluções de trabalho de 0,0020, 0,0050, 0,0080, e 0,0100 % em peso PMIDA foram preparadas por diluição apropriada da solução de matéria-prima em água de grau de HPLC, foram armazenadas em 4°C e recolocadas com soluções de trabalho frescas a cada 2 meses. Uma curva de calibração foi construída das soluções de trabalho para cada grupo de amostras analisado. Amostras foram preparadas por pesagem a quatro significantes figuras e diluídas com água de grau de HPLC para produzir uma solução de amostra contendo entre 0,0020 a 0,0100 % em peso PMIDA. Para tanto as soluções de trabalho quanto as soluções de amostra, 50 µL foram injetados no sistema cromatográfico.

Primeiro Sistema de Solvente Isocrático: o cromatograma para

uma amostra de concentrado de formulação de glifosato contendo ferro diluída 20 vezes com água desionizada é mostrado na figura 10. A concentração de PMIDA na solução de amostra analisada foi 0,0021 % em peso de PMIDA, a qual correspondeu to uma concentração de 0,0437 % em peso de PMIDA no concentrado de formulação de glifosato.

Sistema de Solvente Alternativo: o cromatograma para uma amostra de concentrado de formulação contendo ferro diluída 20 vezes com água de grau de HPLC é mostrado na figura 10. A concentração de PMIDA na solução de amostra analisada foi 0,0025 % em peso de PMIDA, a qual correspondeu to uma concentração de 0,0519 % em peso de PMIDA no concentrado de formulação de glifosato.

O método analítico apresentado neste exemplo é particularmente vantajoso em que ele pode exatamente avaliar conteúdo de PMIDA de materiais contendo quantidades apreciáveis de um ou mais íons de metal tais como ferro usado como um agente de proteção de acordo com a presente invenção.

Em vista do acima, será observado que os muitos objetos da invenção são obtidos e outros resultados vantajosos obtidos.

As várias mudanças devem ser feitas nos métodos acima sem afastamento do escopo da invenção, pretende-se que todos os assuntos contidos na descrição acima ou mostrados nos desenhos acompanhantes sejam interpretados como ilustrativos e não em um sentido limitante.

Quando introduzindo elementos da presente invenção ou as preferidas modalidades destes, os artigos "um", "um", "o", e "referido" pretendem significar que há um ou mais dos elementos. Os termos "compreendendo", "incluindo," e "possuindo" pretendem ser inclusivos e significar que nesse sentido pode ser elementos adicionais exceto os elementos listados.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tendo tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos, o método compreendendo:

quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da referida colheita, aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita; e

controlar a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação herbicida de glifosato e a frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato à referida colheita e ervas daninhas no referido campo a fim de não induzir significativa necrose de folha nas referidas plantas de algodão da referida colheita.

2. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, o método compreendendo:

aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas, a formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um agente de proteção em uma concentração suficiente para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, em que a referida formulação de herbicida glifosato é aplicada à referida planta da referida colheita em uma fase de desenvolvimento especificada sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida

colheita.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, em que a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tem tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos tal que a referida
5 formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da referida colheita sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita.

10 5. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, em que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando pelo menos um nodo reprodutivo está presente na planta da referida colheita.

15 6. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, em que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando seis ou mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita; ou quando dez ou mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita; ou quando doze ou mais nodos de
20 mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita.

7. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, em que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo até e incluindo o derrubamento da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato.

25 8. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, em que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando seis ou mais nodos de folha e não mais do que dez, doze, quatorze, dezesseis, dezoito, vinte ou vinte e cinco nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita.

30 9. Método de qualquer uma das reivindicações 1 ou 4, em que o dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita é quantificado por vazamento de pólen de flor e/ou produção de fios de linho.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, em que a referida planta da referida colheita exibe um vazamento de pólen de flor comparável àquele de uma planta transgênica de algodão tolerante ao glifosato na ausência de aplicação folhear de uma formulação herbicida de glifosato após os quatro estágios de nodo de folha.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, em que a referida planta da referida colheita exibe uma produção de fios de linho comparável àquele de uma planta transgênica de algodão tolerante ao glifosato na ausência de aplicação folhear de uma formulação herbicida de glifosato após os quatro estágios de nodo de folha.

12. Método de qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que a necrose de folha na referida colheita é quantificado para a área de lesões necróticas sobre a superfície das folhas das referidas plantas da referida colheita e onde lesões necróticas sobre a superfície das folhas das referidas plantas da referida colheita na média responsável por não mais do que cerca de 25% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 20% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 15% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 10% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 5% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção inibe significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presentes na formulação herbicida de glifosato inibindo a formação de radicais livres fitotóxicos nas referidas plantas da referida colheita.

14. Método de qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um adjuvante em uma

concentração selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, em que o referido adjuvante compreende um poliglicosídeo de alquila, um diol, um triol, um polioliol, uma dialcanolamina, uma trialcanolamina, um polialquilenoglicol, um dialquilenoglicol, um trialquilenoglicol, um éster de álcool poliídrico, uma amida alcoxilada, um alquilfenol alcoxilado, um arilfenol alcoxilado, um alcoxilado de álcool graxo, ou um alcoxilado de álcool.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção é selecionado do grupo consistindo em íons de metal, antioxidantes, umectantes, compostos absorventes de luz, e misturas destes.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um íon de metal que é sujeito à formação de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste, a formação de tal complexo ou sal sendo eficaz para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida formulação de glifosato herbicida.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, em que um íon de metal é polivalente.

19. Método de acordo com a reivindicação 17 ou 18, em que um íon de metal é um íon de metal de transição.

20. Método de acordo com a reivindicação 17 ou 18, em que um

íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, antimônio, ferro, cromo, níquel, manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, titânio, molibdeno, estanho, bário e misturas destes.

21. Método de acordo com a reivindicação 20, em que um íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, cobre, ferro, zinco e misturas destes.

22. Método de acordo com a reivindicação 21, em que um agente de proteção compreende uma mistura de íons de metal de ferro e zinco ou uma mistura de íons de metal de ferro e cobre.

23. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um antioxidante.

24. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um umectante.

25. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um composto absorvente de luz.

26. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 25, em que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação herbicida de glifosato e a frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato à referida colheita e ervas daninhas no referido campo é tal que a taxa de aplicação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste seja maior do que cerca de 2,5 g de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético equivalente/hectare.

27. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, em que a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação herbicida de glifosato e a

frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato à referida colheita e ervas daninhas no referido campo são controladas tal que a taxa de aplicação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste seja não mais do que cerca de 2,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 2,2 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 2 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1,7 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1,2 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 0,7 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 0,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 0,25 g de equivalente ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare.

28. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tendo tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos, o método compreendendo:

quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da referida colheita, aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita, em que a formulação herbicida de glifosato também compreende ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um adjuvante exceto uma alquilamina alcoxilada, o referido adjuvante estando presente em uma quantidade eficaz para diminuir a permeabilidade da membrana celular na referida colheita para diminuir a captação

celular do referido ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste na referida colheita tratada com a referida formulação quando comparado às colheitas tratadas com uma mistura de aplicação tendo a mesma composição como a referida formulação exceto que uma alquilamina alcoxilada é substituída pelo referido adjuvante.

29. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, o método compreendendo:

aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas, a formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina, predominantemente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina e sais de alcanelamina de N-(fosfonometil)glicina, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um agente de proteção compreendendo um adjuvante, em que a concentração do referido adjuvante na formulação herbicida de glifosato é selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

30. Método de acordo com a reivindicação 29, em que o referido adjuvante compreende um poliglicosídeo de alquila, um diol, um triol, um poliol, uma dialcanolamina, uma trialcanolamina, um polialquilenoglicol, um dialquilenoglicol, um trialquilenoglicol, um éster de álcool poliídrico, uma amida alcoxilada, um alquilfenol alcoxilado, um arilfenol alcoxilado, um alcoxilado de álcool graxo, ou um alcoxilado de álcool.

31. Método de acordo com a reivindicação 29 ou 30, também compreendendo um sal de N-(fosfonometil)glicina exceto amônio ou diamônio.

32. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, em que um genoma das plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende uma ou mais moléculas de DNA selecionado do grupo consistindo em SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, e SEQ ID NO:4;

5 ou

o genoma das plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato em um método de amplificação de DNA produz um amplicon compreendendo SEQ ID NO:1 ou SEQ ID NO:2; ou

as plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende uma característica tolerante ao glifosato que é geneticamente ligado a um complemento de um ácido polinucleico marcador, e a molécula de ácido polinucleico marcador é homóloga ou complementar a uma molécula de DNA selecionada do grupo consistindo em SEQ ID NO:1 e SEQ ID NO:2.

33. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, em que a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende plantas de algodão desenvolvidas de semente de evento de algodão designada MON 88913 e tendo semente representativa depositada com American Type Culture Collection (ATCC) com Acesso Nº PTA-4854 ou progênie deste tolerante ao glifosato.

34. Método de acordo com a reivindicação 3 ou 29, em que a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende plantas de algodão desenvolvidas de semente de evento de algodão designada 1445 ou progênie deste tolerante ao glifosato e a fase de desenvolvimento especificada ocorre quando quatro ou menos nodos de folhas estão presente na planta da referida colheita.

35. Composição de glifosato herbicida útil para matar ou controlar o crescimento de ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, compreendendo:

N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta;

Ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e

a agente de proteção em uma concentração suficiente para inibir

significante necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na composição de glifosato herbicida, o referido agente de proteção selecionado do grupo consistindo em íons de metal, antioxidantes, umectantes, compostos absorventes de luz,
5 e misturas destes.

36. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, em que um agente de proteção compreende um íon de metal que é sujeito à formação de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou
10 desprotonação parcial deste, a formação de tal complexo ou sal sendo eficaz para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição de glifosato herbicida Composição de acordo com a reivindicação 36, em
15 que o referido íon de metal é polivalente.

37. Composição de acordo com a reivindicação 36, em que o referido íon de metal é polivalente.

38. Composição de acordo com a reivindicação 36, em que o referido íon de metal é um íon de metal de transição.

39. Composição de acordo com a reivindicação 36 ou 37, em
20 que um íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, antimônio, ferro, cromo, níquel, manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, titânio, molibdeno, estanho, bário e misturas destes.

40. Composição de acordo com a reivindicação 39, em que um
25 íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, cobre, ferro, zinco e misturas destes.

41. Composição de acordo com a reivindicação 42, em que um agente de proteção compreende uma mistura de íons de metal de ferro e zinco ou uma mistura de íons de metal de ferro e cobre.

42. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 41, em que um íon de metal agente de proteção compreende
30 um íon de metal polivalente selecionado de íons de metal polivalente sele-

cionado de ferro, alumínio, zinco e cobre e misturas destes.

43. Composição de acordo com a reivindicação 42, em que um íon de metal agente de proteção compreende íons de ferro polivalente.

44. Composição de acordo com a reivindicação 43, em que um íon de metal agente de proteção é derivado de um composto selecionado do grupo consistindo em sulfato férrico, cloreto férrico, sais de ferro de ácidos di-, tri- e outros policarboxílicos e misturas destes.

45. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 44, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é pelo menos de cerca de 0,15:1, pelo menos cerca de 0,2:1, pelo menos cerca de 0,25:1, pelo menos cerca de 0,3:1, pelo menos cerca de 0,35:1, pelo menos cerca de 0,4:1, pelo menos cerca de 0,45:1, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 0,55:1, pelo menos cerca de 0,6:1, pelo menos cerca de 0,65:1, pelo menos cerca de 0,7:1, pelo menos cerca de 0,75:1, pelo menos cerca de 0,8:1, pelo menos cerca de 0,85:1, pelo menos cerca de 0,9:1 ou pelo menos cerca de 0,95:1.

46. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 45, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é não mais do que cerca de 25:1, não mais do que cerca de 20:1, não mais do que cerca de 15:1, não mais do que cerca de 10:1, não mais do que cerca de 5:1, não mais do que cerca de 4:1, não mais do que cerca de 3:1 ou não mais do que cerca de 2,5:1.

47. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 46, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 0,5:1 a cerca de 25:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de 4:1, de cerca de 1:1 a cerca de 3:1, de cerca de 1:1 a cerca de 2,5:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de

2:1.

48. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 47, em que uma composição é na forma de um concentrado e a composição também compreende um ligando solubilizante para ajudar na manutenção do íon de metal em solução durante a preparação da composição de concentrado de modo que o íon de metal seja disponível na forma de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste.

49. Composição de acordo com a reivindicação 48, em que um íon de metal compreende ferro polivalente derivado de sulfato férrico, cloreto férrico ou óxido de ferro e a composição compreende o sal de potássio de N-(fosfonometil)glicina.

50. Composição de acordo com a reivindicação 48 ou 49, em que um ligando solubilizante é selecionado do grupo consistindo em poliácidos, ácidos de hidroxila, um anidrido, éster, amida, sal de haleto ou precursor deste, compostos de poliidroxi, aminoácidos, proteínas, polissacarídeos e misturas destes.

51. Composição de acordo com a reivindicação 50, em que um ligando solubilizante compreende um ácido policarboxílico.

52. Composição de acordo com a reivindicação 51, em que um ligando solubilizante compreende ácido cítrico.

53. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 48 a 52, em que um ligando solubilizante está presente na composição em excesso molar com relação ao íon de metal.

54. Composição de acordo com a reivindicação 53, em que uma relação molar de ligando solubilizante para íon de metal é de cerca de 1.5:1 a cerca de 4:1.

55. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, em que um agente de proteção compreende um antioxidante selecionado para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição

de glifosato herbicida.

56. Composição de acordo com a reivindicação 55, em que o antioxidante é selecionado do grupo consistindo em hidroquinona, resorcinol, BHA, BHT e misturas destes.

5 57. Composição de acordo com a reivindicação 55 ou 56, em que uma relação molar de antioxidante para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 50:1 a cerca de 1:1, de cerca de 40:1 a cerca de 1:1, de cerca de 30:1 a cerca de 1:1, de cerca de 20:1 a cerca de 1:1, de cerca de 15:1 a cerca de 1:1, de cerca de 10:1 a cerca de 1:1,
10 de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:1, ou de cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

58. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, em que um agente de proteção compreende um umectante selecionado para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição de glifosato herbicida.
15

59. Composição de acordo com a reivindicação 58, em que um umectante é higroscópico e substancialmente não-ionizável em água.

20 60. Composição de acordo com a reivindicação 58 ou 59, em que um umectante compreende um álcool de poliidróxi.

61. Composição de acordo com a reivindicação 60, em que um umectante é selecionado do grupo consistindo em sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol e derivados e misturas destes.

25 62. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 58 a 61, em que uma relação molar de umectante para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 1000:1 a cerca de 1:1, de cerca de 500:1 a cerca de 1:1, de cerca de 250:1 a cerca de 1:1, de cerca de 100:1 a cerca de 1:1, de cerca de 50:1 a cerca de 1:1, de cerca de 40:1 a
30 cerca de 1:1, de cerca de 30:1 a cerca de 1:1, de cerca de 20:1 a cerca de 1:1, de cerca de 15:1 a cerca de 1:1, de cerca de 10:1 a cerca de 1:1, de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:1, ou de cerca de

2:1 a cerca de 1:1.

5 63. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, em que um agente de proteção compreende um composto absorvente de luz selecionado para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição de glifosato herbicida

64. Composição de acordo com a reivindicação 63, em que um composto absorvente de luz compreende uma tinta.

10 65. Composição de acordo com a reivindicação 64, em que um composto absorvente de luz compreende sal de trissódio de 3-carbóxi-5-hidróxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenilazopirazol.

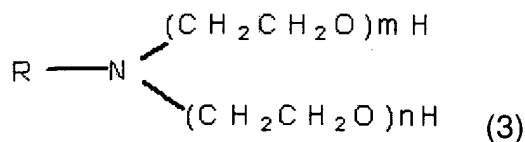
15 66. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 65, em que a composição também compreende um componente tensoativo.

67. Composição de acordo com a reivindicação 66, em que um tensoativo compreende pelo menos um tensoativo selecionado de tensoativos catiônicos, tensoativos não iônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos anfotéricos, tensoativos híbridos e misturas destes.

20 68. Composição de acordo com a reivindicação 67, em que um componente tensoativo compreende um tensoativo catiônico selecionado do grupo compreendendo alquilaminas, alquileteraminas, alcoxilatos de alquilamina, alcoxilatos de alquileteramina, alquilaminas quaternárias, alquileteraminas quaternárias, alquilaminas quaternárias alcoxiladas, alquileteraminas alcoxiladas quaternárias, acetatos de alquilamina, óxidos de amina, óxidos de amina alcoxilada, óxidos de eteramina alcoxilada, e sais e misturas destes.

25

69. Composição de acordo com a reivindicação 68, em que um componente tensoativo compreende a alquilamina etoxilada de fórmula (3)



em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono.

70. Composição de acordo com a reivindicação 67, em que um
5 componente tensoativo compreende um tensoativo não iônico selecionado do grupo compreendendo alquilpoliglicosídeos, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol etoxilado, óleo de castor etoxilado, ésteres de açúcar reduzido etoxilados, ésteres de álcool polihídrico, amidos etoxilados, ésteres de polietileno glicol etoxilados, fenóis de alquila etoxilados, arilfenóis etoxilados, ál-
10 cool graxo etoxilado, copolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de propileno, organossilicones, flúor-orgânicos e misturas destes.

71. Composição de acordo com a reivindicação 67, em que um
componente tensoativo compreende um tensoativo aniônico selecionado do grupo compreendendo ácidos graxos, sabões graxos, sulfatos de alquila,
15 óleos sulfatados, sulfatos de éter, sulfonatos, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfonatos de alquila, sulfossuccinatos, amidas sulfonadas, isotionatos, sarcosinatos, fosfatos, e misturas destes.

72. Composição de acordo com a reivindicação 67, em que um
componente tensoativo compreende um tensoativo anfotérico selecionado
20 do grupo compreendendo betaínas, imidazolínicos, hidroxietilglicinas de alquila e alquilaminadiopropionatos.

73. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 72, em que uma composição é um concentrado aquoso e a quantidade de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que
25 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ou 5 gramas por litro da composição em uma base de equivalente ácido.

74. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 73, em que uma composição também compreende um tensoativo de alquilglicosídeo, em que a alquila tem de 4 a 18 átomos de carbono e o
30 referido tensoativo contém de 1 a 3 unidades de glicosídeo por unidade de alquila.

75. Composição de acordo com a reivindicação 74, em que uma

composição também compreende um tensoativo de alquilamina alcoxilada, em que um grupo de alcóxi é etóxi ou propóxi, o grau de alcoilação é de 1 a 15 e o grupo de alquila tem de 8 a 22 átomos de carbono.

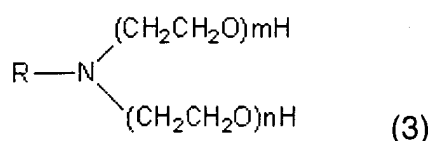
76. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 75, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de sódio, sal de potássio, sal de amônio, sal de diamônio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, sal de sulfoxônio, e misturas ou combinações destes.

77. Composição de acordo com a reivindicação 76, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de potássio.

78. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 77, em que uma composição é um concentrado aquoso e a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta é pelo menos de cerca de 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido.

79. Composição de acordo com a reivindicação 35, em que a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta não é maior do que cerca de 2 % em peso e a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que 0,0012 % em peso.

80. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 79, em que um glifosato está predominantemente na forma do sal de potássio de N-(fosfonometil)glicina e a composição também compreende um componente tensoativo compreendendo um tensoativo de alquilamina etoxilada de fórmula (3)



em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo

de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono.

81. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta e menos do que 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, em que:

a composição também compreende ácido aminometilfosfônico e a relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste para ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,25:1; ou

a composição também compreende pelo menos um tensoativo exceto um alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado; ou

a N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoe-tanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina ou trimetilsulfônio desta; ou

a composição também compreende um componente tensoativo compreendendo an alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado; ou

a N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente na forma do sal de isopropilamina desta.

82. Composição de acordo com a reivindicação 81, em que a quantidade de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3 ou 4 gramas por litro da composição em uma base de equivalente ácido.

83. Composição de acordo com a reivindicação 81 ou 82, em que a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta é pelo menos de cerca de 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido.

84. Composição de acordo com a reivindicação 81, em que uma

composição compreende pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado ou a composição compreende um componente tensoativo compreendendo an alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado e N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de sódio, sal de potássio, sal de amônio, sal de diamônio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, sal de sulfoxônio, e misturas ou combinações destes.

85. Composição de acordo com a reivindicação 84, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de potássio.

86. Composição de acordo com a reivindicação 85, também compreendendo outro sal de N-(fosfonometil)glicina.

87. Composição de glifosato herbicida útil para matar ou controlar o crescimento de ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, compreendendo:

N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina e sais de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina;

Ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e um agente de proteção compreendendo um adjuvante em uma concentração selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

88. Composição de acordo com a reivindicação 87, em que o referido adjuvante é selecionado do grupo consistindo em um poliglicosídeo de alquila, um diol, um triol, um poliol, uma dialcanolamina, uma trialcanolamina, um polialquilenoglicol, um dialquilenoglicol, um trialquilenoglicol, um éster de álcool poliídrico, uma amida alcoxilada, um alquilfenol alcoxilado,

um arilfenol alcoxilado, um alcoxilado de álcool graxo, um alcoxilado de álcool e misturas destes.

89. Composição de acordo com a reivindicação 88, também compreendendo um sal de N-(fosfonometil)glicina exceto amônio ou diamônio.

90. Composição de glifosato herbicida útil para matar ou controlar o crescimento de vegetação indesejada, composição de glifosato herbicida na forma de um concentrado aquoso e compreendendo:

N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta sendo pelo menos cerca de 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido;

Ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste;

um íon de metal que é sujeito à formação de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é pelo menos de cerca de 0,4:1, pelo menos cerca de 0,45:1, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 0,55:1, pelo menos cerca de 0,6:1, pelo menos cerca de 0,65:1, pelo menos cerca de 0,7:1, pelo menos cerca de 0,75:1, pelo menos cerca de 0,8:1, pelo menos cerca de 0,85:1, pelo menos cerca de 0,9:1 ou pelo menos cerca de 0,95:1; e

um componente tensoativo compreendendo pelo menos um tensoativo catiônico.

91. Composição de acordo com a reivindicação 90, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sal de amônio, sal de diamônio, sais de alquilamina, sais de alcanolamina, sais de alquilsulfônio, sais de sulfoxônio e misturas e combinações destes.

92. Composição de acordo com a reivindicação 91, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sal de sódio, sal de potássio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, e misturas ou combinações destes.

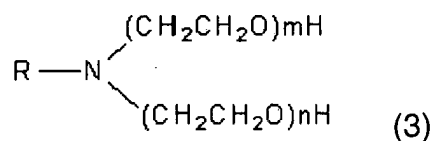
93. Composição de acordo com a reivindicação 91, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina, e misturas ou combinações destes.

94. Composição de acordo com a reivindicação 93, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de isopropilamina.

95. Composição de acordo com a reivindicação 93, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de potássio.

96. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 95, em que um componente tensoativo compreende um tensoativo catiônico selecionado do grupo compreendendo alquilaminas, alquileteraminas, alcóxilatos de alquilamina, alcóxilatos de alquileteramina, alquilaminas quaternárias, alquileteraminas quaternárias, alquilaminas quaternárias alcóxiladas, alquileteraminas quaternárias alcóxiladas, acetatos de alquilamina, óxidos de amina, óxidos de amina alcóxilada, óxidos de eteramina alcóxilada, e sais e misturas destes.

97. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 95, em que um componente tensoativo compreende um tensoativo de fórmula (3)



em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono.

98. Composição de acordo com a reivindicação 97, em que um componente tensoativo compreende uma mistura de coco alcoxilado e aminas de sebo.

99. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 98, em que o referido íon de metal é polivalente.

100. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 99, em que um íon de metal agente de proteção compreende um íon de metal polivalente selecionado de íons de metal polivalente selecionado de ferro, alumínio, zinco e cobre e misturas destes.

101. Composição de acordo com a reivindicação 100, em que um agente de proteção íon de metal compreende íons de ferro polivalente.

102. Composição de acordo com a reivindicação 101, em que um íon de metal agente de proteção é derivado de um composto selecionado do grupo consistindo em sulfato férrico, cloreto férrico, sais de ferro de ácidos di-, tri- e outros policarboxílicos e misturas destes.

103. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 102, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é não mais do que cerca de 25:1, não mais do que cerca de 20:1, não mais do que cerca de 15:1, não mais do que cerca de 10:1, não mais do que cerca de 5:1, não mais do que cerca de 4:1, não mais do que cerca de 3:1 ou não mais do que cerca de 2.5:1.

104. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 103, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 0,5:1 a cerca de 25:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de 4:1, de cerca de 1:1 a cerca de 3:1, de cerca de 1:1 a cerca de 2.5:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de 2:1.

105. Composição de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 90 a 104, em que uma composição também compreende um ligando solubilizante para ajudar na manutenção do íon de metal em solução durante a preparação da composição de concentrado de modo que o íon de metal esteja disponível para formar um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste.

106. Composição de acordo com a reivindicação 105, em que um íon de metal compreende ferro polivalente derivado de sulfato férrico, cloreto férrico ou óxido de ferro e a composição compreende o sal de potássio de N-(fosfonometil)glicina.

107. Composição de acordo com a reivindicação 105 ou 106, em que um ligando solubilizante é selecionado do grupo consistindo em poliácidos, ácidos de hidroxila, um anidrido, éster, amida, sal de haleto ou precursores destes, compostos de polihidróxi, aminoácidos, proteínas, polisacarídeos e misturas destes.

108. Composição de acordo com a reivindicação 107, em que um ligando solubilizante compreende um ácido policarboxílico.

109. Composição de acordo com a reivindicação 108, em que um ligando solubilizante compreende ácido cítrico.

110. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 105 a 109, em que um ligando solubilizante está presente na composição em excesso molar com relação ao íon de metal.

111. Composição de acordo com a reivindicação 110, em que uma relação molar de ligando solubilizante para íon de metal é de cerca de 1.5:1 a cerca de 4:1.

112. Composição de glifosato de grau técnico compreendendo pelo menos 95 % em peso de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos do que 0,15 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e um subproduto selecionado de não mais do que 0,7 % em peso de N-formil-N-(fosfonometil)glicina ou não mais do que 0,03 % em peso de ácido N-metiliminodiacético, as percentagens de peso sendo em uma base seca.

113. Composição de acordo com a reivindicação 112, em que uma composição compreende não mais do que 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ou 0,6 % em peso N-formil-N-(fosfonometil)glicina.

114. Composição de acordo com a reivindicação 112 ou 113, em que uma composição compreende não mais do que 0,01 ou 0,02 % em peso ácido N-metiliminodiacético.

115. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 112 a 114, em que uma composição compreende pelo menos 96, 97, 98 ou 99 % em peso equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

116. Composição de glifosato de grau técnico compreendendo pelo menos 90 % em peso equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, menos do que 0,6 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e ácido aminometilfosfônico, em que uma relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste para ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,18:1, 0,19:1, 0,20:1, 0,21:1, 0,22:1, 0,23:1, 0,24:1 ou 0,25:1, as percentagens de peso sendo em uma base seca.

117. Composição de acordo com a reivindicação 116, em que uma composição compreende menos do que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30, ou 0,40 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

118. Composição de acordo com a reivindicação 116 ou 117, em que um conteúdo de N-(fosfonometil)glicina é pelo menos de cerca de 95 % em peso em uma base de equivalente ácido.

119. Composição de glifosato de grau técnico compreendendo pelo menos 90 % em peso ácido N-(fosfonometil)glicina ou sal deste, menos do que 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e pelo menos 0,02 % em peso de glicina ou sal deste, as percentagens de peso sendo em uma base de equivalente ácido seco.

120. Composição de acordo com a reivindicação 119, contendo não mais do que cerca de 0,010 % em peso glifosina em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

121. Composição de acordo com a reivindicação 119 ou 120, compreendendo um subproduto ou impureza selecionado do grupo consistindo em: ácido iminodiacético ou sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,02 % em peso em uma base de equivalente ácido com
5 relação um equivalente ácido de glifosato; glifosato de N-metila ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,01 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato; glifosato de N-formila ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso em uma base de equivalente ácido com rela-
10 ção um equivalente ácido de glifosato; iminobis (ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato; ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso em uma base de equi-
15 valente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato; e combinações de qualquer dos referidos subprodutos e impurezas com qualquer outro dos referidos subprodutos e impurezas, ou com mais do que um outro dos referidos subprodutos e impurezas, nas concentrações mínimas supracitadas.

122. Composição de acordo com qualquer das reivindicações
20 119 a 121, compreendendo entre cerca de 0,02 % em peso e cerca de 1,5 % em peso de ácido iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

123. Composição de acordo com a reivindicação 122, compreendendo entre cerca de 0,05 % em peso e cerca de 1,0 % em peso de ácido
25 iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

124. Composição de acordo com a reivindicação 123, em que um conteúdo de ácido iminodiacético ou sal de ácido iminodiacético não é maior do que cerca de 0,58 % em peso, não mais do que cerca de 0,55 %
30 em peso, ou não mais do que cerca de 0,50 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

125. Composição de acordo com a reivindicação 123, compre-

endendo entre cerca de 0,1 e cerca de 0,58 % em peso, cerca de 0,1 e cerca de 0,55 % em peso ou entre cerca de 0,1 e cerca de 0,50 % em peso ácido iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 5 126. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 119 a 123 compreendendo entre cerca de 0,02 e cerca de 1,5 % em peso N-metil glifosato ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 10 127. Composição de acordo com a reivindicação 126, compreendendo entre cerca de 0,02 e cerca de 1,0 % em peso N-metil glifosato ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 15 128. Composição de acordo com a reivindicação 127, compreendendo não mais do que cerca de 0,55 % em peso ou não mais do que cerca de 0,50 % em peso, N-metil glifosato ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 20 129. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 119 a 127, compreendendo entre cerca de 0,15 e cerca de 2 % em peso ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

130. Composição de acordo com a reivindicação 129, compreendendo entre cerca de 0,2 e cerca de 1,5 % em peso de ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 25 131. Composição de acordo com a reivindicação 130, compreendendo pelo menos cerca de 0,30 % em peso de ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 30 132. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 119 a 130, compreendendo entre cerca de 0,02 e cerca de 1,5 % em peso de glifosato de N-formila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

133. Composição de acordo com a reivindicação 132, compreendendo entre cerca de 0,03 e cerca de 1,0 % em peso de glifosato de N-formila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

5 134. Composição de acordo com a reivindicação 133, compreendendo não mais do que cerca de 0,70 % em peso, não mais do que cerca de 0,60 % em peso, não mais do que cerca de 0,50 % em peso, não mais do que cerca de 0,40 % em peso, ou não mais do que cerca de 0,30 % em peso de glifosato N-formil ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com
10 relação um equivalente ácido de glifosato.

135. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 119 a 133, compreendendo entre cerca de 0,1 e cerca de 1,5 % em peso de iminobis (ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

15 136. Composição de acordo com a reivindicação 135, compreendendo entre cerca de 0,2 e cerca de 1,0 % em peso iminobis(ácido metilenofosfônico) ou um sal deste, em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

137. Composição de acordo com a reivindicação 136, compreendendo não mais do que cerca de 0,8 % em peso de imino bis(ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.
20

138. Composição de acordo com a reivindicação 136, compreendendo entre cerca de 0,2 e cerca de 0,8 % em peso imino bis(ácido metilenofosfônico) em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.
25

139. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 119 a 136, compreendendo entre 0,1 e cerca de 2 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.
30

140. Composição de acordo com a reivindicação 139, compreendendo entre 0,15 e cerca de 1,0 % em peso de ácido N-

metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 5 141. Composição de acordo com a reivindicação 140, compreendendo pelo menos cerca de 0,25 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 10 142. Composição de acordo com a reivindicação 141, compreendendo entre cerca de 0,25 e cerca de 0,6 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

- 15 143. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento compreendendo pelo menos cerca de 1500 toneladas métricas de Produto de glifosato selecionado do grupo consistindo em ácido de glifosato tendo uma composição média como definida em qualquer uma das reivindicações 119 a 142, e uma solução aquosa concentrada de um sal agronomicamente aceitável de glifosato produzido combinando-se o referido ácido de glifosato com uma base.

- 20 144. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 143, compreendendo pelo menos 3000 toneladas métricas do referido produto de glifosato em uma base de equivalente ácido de glifosato.

- 25 145. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 143 ou 144, compreendendo pelo menos 1500 toneladas métricas de glifosato em estado sólido em uma base de equivalente ácido.

146. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 145, compreendendo pelo menos 3000 toneladas métricas de glifosato em estado sólido em uma base de equivalente ácido.

- 30 147. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 143 ou 144, compreendendo pelo menos 1500 toneladas métricas da referida solução aquosa concentrada em

uma base de equivalente ácido.

148. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 147, compreendendo pelo menos 3000 toneladas métricas da referida solução aquosa concentrada em uma base de equivalente ácido.

149. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 147 ou 148, onde o glifosato contido na referida solução aquosa concentrada está predominantemente na forma de um sal de monoamônio, diamônio, isopropilamina, potássio, dipotássio, sódio, monoetanolamina, etilamina, etilenodiamina, n-propilamina, hexametilenodiamina, ou trimetilsulfônio, ou uma combinação destes.

150 Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 143, 144 ou 147 a 149, compreendendo uma solução aquosa compreendendo um sal agronomicamente aceitável de glifosato e tendo um conteúdo médio de glifosato de pelo menos cerca de 300 gramas por litro, a.e.

151. Produto de glifosato técnico, concentrado aquoso, lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento como definido em qualquer das reivindicações 119 a 150, em que um equivalente ácido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou conteúdo de sal ou equivalente ácido médio de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou conteúdo de sal é menor do que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 ou 0,40 % em peso, equivalente ácido de glifosato de base.

152. Produto de glifosato técnico, concentrado aquoso, lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento como definido em qualquer das reivindicações 119 a 151, em que um equivalent ácido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou conteúdo de sal ou equivalente ácido médio de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou conteúdo de sal é pelo menos de cerca de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ou 0,05, 0,06, 0,07 0,08, 0,10, 0,12, 0,15, ou 0,18 % em peso.

153. Produto de glifosato técnico, lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento, como definido em qualquer das rei-

vindicações 119 a 152 compreendendo pelo menos 95 % em peso equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

154. Composição de glifosato técnica compreendendo pelo menos 90 % em peso equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, entre cerca
5 de 0,02 % em peso e cerca de 0,25 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, e um subproduto selecionado de não mais do que 0,6 % em peso N-formil-N-(fosfonometil)glicina, as percentagens de peso sendo em uma base de equivalente ácido seco.

155. Composição de acordo com a reivindicação 154, em que
10 uma composição compreende não mais do que 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ou 0,6 % em peso N-formil-N-(fosfonometil)glicina em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

156. Composição de acordo com a reivindicação 154 ou 155,
15 compreendendo não mais do que 0,03 % em peso de NMIDA em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

157. Composição de acordo com a reivindicação 156, em que uma composição compreende não mais do que 0,01 ou 0,02 % em peso de NMIDA em uma base de equivalente ácido com relação a um equivalente ácido de glifosato.

20 158. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 154 a 157, em que a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste não é maior do que 0,15 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

25 159. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 116 a 157, em que uma composição compreende pelo menos 95, 96, 97, 98 ou 99 % em peso equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

30 160. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta; menos do que 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e ácido aminometilfosfônico (equivalente ácido), em que uma relação de peso de ácido N-

(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste para ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,25:1.

5 161. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, e pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado.

10 162. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina ou trimetilsulfônio deste, e menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de e-
15 quivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste.

 163. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) of N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável
20 desta, menos do que cerca de 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, e pelo menos um componente tensoativo compreendendo uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado.

 164. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de isopropilamina deste, e menos do que cerca de 5 gramas por litro (em
25 uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste.

30 165. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 160 a 164, em que a proporção de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que cerca de 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2,

3 ou 4 gramas por litro da composição em uma base de equivalente ácido.

166. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 160 a 165, em que a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta é pelo menos de cerca de 370,
5 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido.

167. Composição de acordo com a reivindicação 161 ou 163, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do
10 sal de sódio, sal de potássio, sal de amônio, sal de diamônio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, sal de sulfoxônio, e misturas ou combinações destes.

168. Composição de acordo com a reivindicação 167, em que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de
15 potássio.

169. Composição de acordo com a reivindicação 168, também compreendendo outro sal de N-(fosfonometil)glicina.

170. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável
20 desta; menos do que 0,45 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base de equivalente ácido de glifosato; e ácido aminometilfosfônico, em que uma relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste
25 (equivalente ácido) para ácido aminometilfosfônico (equivalente) não é maior do que 0,25:1.

171. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável
30 desta, menos do que cerca de 0,45 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina, e pelo menos um tensoativo

exceto uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado.

172. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina ou trimetilsulfônio deste, e menos do que cerca de 0,45 % em peso de ácido (fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

173. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, menos do que cerca de 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste em uma base de N-(fosfonometil)glicina, e pelo menos um componente tensoativo compreendendo uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado.

174. Composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma do sal de isopropilamina deste, e menos do que cerca de 0,45 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste (equivalente ácido) em uma base de equivalente ácido de N-(fosfonometil)glicina.

175. Composição de concentrado herbicida aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 170 a 174, em que uma composição compreende menos do que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30, ou 0,40 % em peso ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação um equivalente ácido de glifosato.

176. Composição de acordo com a reivindicação 170, em que uma relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste para ácido aminometilfosfônico em uma base de equivalente ácido não é maior do que 0,18:1, 0,19:1, 0,20:1, 0,21:1, 0,22:1, 0,23:1, ou 0,24:1.

177. Composição de acordo com quaisquer das reivindicações 170 a 176, contendo não mais do que cerca de 0,010 % em peso de glifosina em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

178. Composição de concentrado de herbicida aquoso compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal deste, menos do que cerca de 0,45 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal (equivalente ácido), e pelo menos cerca de 0,02 % em peso de glicina ou um sal deste (equivalente ácido), as percentagens em peso sendo em uma base de equivalente ácido com relação ao N-(fosfonometil)glicina, a.e.

179. Composição de concentrado de herbicida aquoso de acordo com a reivindicação 178, em que uma composição compreende menos do que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,20, 0,30, ou 0,40 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

180. Composição de acordo com quaisquer das reivindicações 170 a 179, compreendendo um subproduto ou impureza selecionada do grupo consistindo em: ácido iminodiacético ou sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,02 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; glifosato de N-metila ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,01 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; glifosato de N-formila ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; iminobis (ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma concentração de pelo menos cerca de 0,010 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; e combinações de quaisquer dos referidos subprodutos e impurezas com qualquer outro dos referidos subprodutos e impurezas, ou com mais do que um dos outros refe-

ridos subprodutos e impurezas, nas concentrações mínimas supracitadas.

181. Composição de acordo com a quaisquer das reivindicações 170 a 177, compreendendo um subproduto ou impureza selecionada do grupo consistindo em: ácido iminodiacético ou sal deste em uma concentração
5 entre cerca de 0,02 e cerca de 0,55 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; Glifosato de N-metila ou um sal deste em uma concentração entre cerca de 0,070 % em peso e cerca de 1,5 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma concentração de pelo menos
10 cerca de 0,30 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; glifosato de N-formila ou um sal deste em uma concentração entre cerca de 0,010 % em peso e cerca de 0,70 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; iminobis (ácido metileno-fosfônico) ou um sal deste em uma concentração entre cerca de 0,02 e cerca
15 de 0,8 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma concentração entre cerca de 0,25 e cerca de 0,6 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.; e combinações de quaisquer dos referidos subprodutos e impurezas com qualquer outro dos referidos subprodutos e impurezas, ou com mais do que um dos outros referidos subprodutos e impurezas, nas concentrações mínimas supracitadas.
20

182. Composição de acordo com a reivindicação 180, compreendendo entre cerca de 0,02 % em peso e cerca de 1,5 % em peso de ácido iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação
25 ao glifosato, a.e.

183. Composição de acordo com a reivindicação 182, compreendendo entre cerca de 0,05 % em peso e cerca de 1,0 % em peso de ácido iminodiacético ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação
ao glifosato, a.e.

184. Composição de acordo com a reivindicação 183, em que
30 um conteúdo de ácido iminodiacético ou sal de ácido iminodiacético não é maior do que cerca de 0,58 % em peso, não maior do que cerca de 0,55 %

em peso, ou não maior do que cerca de 0,50 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

185. Composição de acordo com a reivindicação 183, compreendendo entre cerca de 0,1 e cerca de 0,58 % em peso, entre cerca de 0,1 e
5 cerca de 0,55 % em peso ou entre cerca de 0,1 e cerca de 0,50 % em peso de ácido iminodiacético ou sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

186. Composição de acordo com quaisquer das reivindicações 180 a 183 compreendendo entre cerca de 0,02 e cerca de 1,5 % em peso de
10 glifosato de N-metila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

187. Composição de acordo com a reivindicação 186, compreendendo entre cerca de 0,02 e cerca de 1,0 % em peso de glifosato de N-metila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao
15 glifosato, a.e.

188. Composição de acordo com a reivindicação 127, compreendendo não maior do que cerca de 0,55 % em peso ou não maior do que cerca de 0,50 % em peso de glifosato de N-metila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

20 189. Composição de acordo com quaisquer das reivindicações 180 a 187, compreendendo entre cerca de 0,15 e cerca de 2 % em peso de ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

25 190. Composição de acordo com a reivindicação 189, compreendendo entre cerca de 0,2 e cerca de 1,5 % em peso de ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

30 191. Composição de acordo com a reivindicação 190, compreendendo pelo menos cerca de 0,30 % em peso de ácido aminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

192. Composição de acordo com quaisquer das reivindicações

180 a 190, compreendendo entre cerca de 0,02 e cerca de 1,5 % em peso de glifosato de N-formila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

5 193. Composição de acordo com a reivindicação 192, compreendendo entre cerca de 0,03 e cerca de 1,0 % em peso de glifosato de N-formila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

10 194. Composição de acordo com a reivindicação 182, compreendendo não maior do que cerca de 0,70 % em peso, não maior do que cerca de 0,60 % em peso, não maior do que cerca de 0,50 % em peso, não maior do que cerca de 0,40 % em peso, ou não maior do que cerca de 0,30 % em peso de glifosato de N-formila ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

15 195. Composição de acordo com a reivindicação 193, compreendendo não maior do que cerca de 0,60 % em peso de glifosato de N-formila em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato a.e.

20 196. Composição de quaisquer das reivindicações 180 a 193, compreendendo entre cerca de 0,1 e cerca de 1,5 % em peso de imino bis(ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

25 197. Composição de acordo com a reivindicação 196, compreendendo entre cerca de 0,2 e cerca de 1,0 % em peso de imino bis(ácido metilenofosfônico) ou um sal deste, em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

30 198. Composição de acordo com a reivindicação 197, compreendendo não maior do que cerca de 0,8 % em peso de imino bis(ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

199. Composição de acordo com a reivindicação 197, compreendendo entre cerca de 0,2 e cerca de 0,8 % em peso de imino bis(ácido metilenofosfônico) ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

200. Composição de acordo com a quaisquer das reivindicações 180 a 197, compreendendo entre cerca de 0,1 e cerca de 2 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

5 201. Composição de acordo com a reivindicação 200, compreendendo entre cerca de 0,15 e cerca de 1,0 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

10 202. Composição de acordo com a reivindicação 201, compreendendo pelo menos cerca de 0,25 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

15 203. Composição de acordo com a reivindicação 202, compreendendo entre cerca de 0,25 e cerca de 0,6 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

20 204. Composição de acordo com a reivindicação 201, compreendendo entre cerca de 0,25 e cerca de 0,6 % em peso de ácido N-metilaminometilfosfônico ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

25 205. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento do concentrado de herbicida aquoso de acordo com quaisquer das reivindicações 170 a 204, e compreendendo pelo menos cerca de 1500 toneladas métricas do referido sal de glifosato em um glifosato, a.e., base.

206. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 205, compreendendo pelo menos 3000 toneladas métricas do referido sal de glifosato em um glifosato a.e. base.

30 207. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com a reivindicação 205 ou 206, em que o glifosato contido no referido concentrado é predominantemente na forma de um sal de monoamônio, diamônio, isopropilamina, potássio, dipotássio, sódio, monoetano-

lamina, etilamina, etilenodiamina, n-propilamina, hexametilenodiamina, ou trimetilsulfônio de glifosato, ou uma combinação destes.

208. Produto de glifosato técnico, concentrado aquoso, lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento de acordo com quaisquer das reivindicações 170 a 207, em que um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal (equivalente ácido) ou conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal médio (equivalente ácido) é menos do que 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 ou 0,40 % em peso de glifosato de base a.e.

209. Produto de glifosato técnico, lote, ciclo, carregamento, segregado ou suprimento de acordo com quaisquer das reivindicações 170 a 208, em que um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal (equivalente ácido) ou conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal médio (equivalente ácido) é pelo menos cerca de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ou 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,10, 0,12, 0,15, ou 0,18 % em peso.

210. Composição de concentrado de herbicida aquoso compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal deste, a preparação da referida composição compreendendo hidrolização de um intermediário de fosfonato de dialquila, o referido intermediário compreendendo um sal de ácido carboxílico de N-(fosfonometil)glicina de dialquila ou de outra maneira derivado da reação de um dialquifosfito com N-metilolglicina.

211. Concentrado de herbicida aquoso como definido na reivindicação 210, em que a preparação do referido intermediário de dialquila compreende reação de glicina ou um sal de glicinato com uma fonte de formaldeído.

212. Concentrado de herbicida aquoso de acordo com a reivindicação 211, em que a referida reação é realizada na presença de uma alquilamina.

213. Concentrado de herbicida aquoso de acordo com a reivindicação 212, em que a referida alquilamina é selecionada do grupo consistin-

do em trietilamina e tributilamina.

214. Concentrado de herbicida aquoso de acordo com a reivindicação 213, em que o referido intermediário de dialquila é hidrolizado na presença de uma base.

5 215. Concentrado de herbicida aquoso de acordo com a reivindicação 214, em que a referida base é selecionada do grupo consistindo em KOH e NaOH.

10 216. Concentrado de herbicida aquoso de acordo com quaisquer das reivindicações 210 a 215, em que o glifosato contido no referido concentrado é predominantemente na forma de um sal de monoamônio, diamônio, isopropilamina, potássio, dipotássio, sódio, monoetanolamina, etilamina, etilenodiamina, n-propilamina, hexametilenodiamina, ou trimetilsulfônio de glifosato, ou uma combinação destes.

15 217. Concentrado de herbicida aquoso de acordo com quaisquer das reivindicações 212 a 216, em que a referida alquilamina compreende tributilamina.

20 218. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou suprimento compreendendo pelo menos cerca de 1500 toneladas métricas de concentrado de herbicida aquoso preparado de acordo com o processo de acordo com quaisquer das reivindicações 212 a 217.

25 219. Lote, ciclo, campanha, carregamento, suprimento ou segregado de acordo com a reivindicação 218, compreendendo pelo menos 3000 toneladas métricas de Concentrado de herbicida aquoso preparado de acordo com o processo de acordo com quaisquer das reivindicações 212 a 217.

30 220. Produto de glifosato selecionado do grupo consistindo em Composição de glifosato de grau técnico compreendendo pelo menos cerca de 90 % em peso de ácido de glifosato e uma solução aquosa concentrada compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro a.e. de um sal agronomicamente aceitável de glifosato, o referido produto compreendendo menos do que cerca de 0,45 % em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste (equivalente ácido), e entre cerca de 0,05 e cerca de 2 % em peso de glifosina ou um sal deste (equiva-

lente ácido), em um glifosato, a.e., base.

221. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 220, compreendendo entre cerca de 0,05 e cerca de 0,8 % em peso de glifosina ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

222. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 220 ou 221, em que uma concentração de glifosina ou um sal deste é cerca de 0,05 a cerca de 0,8 % em peso, cerca de 0,05 a cerca de 0,6 % em peso, cerca de 0,05 a cerca de 0,5 % em peso ou cerca de 0,05 a cerca de 0,4 % em peso, 0,1 a 0,6 % em peso, 0,1 a 0,5 % em peso, 0,1 a 0,4 % em peso e 0,1 a 0,3 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

223. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 222, compreendendo entre cerca de 0,05 e cerca de 0,5 % em peso de glifosina ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

224. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 220, compreendendo entre cerca de 0,1 e cerca de 0,8 % em peso de glifosina ou um sal deste em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

225. Produto de glifosato de acordo com quaisquer das reivindicações 220 a 224, em que um conteúdo de glicina é entre cerca de 0,05 e cerca de 4 % em peso em uma base de equivalente ácido com relação ao glifosato, a.e.

226. Produto de glifosato de acordo com quaisquer das reivindicações 170 a 225, compreendendo um concentrado aquoso predominantemente na forma de um sal de monoamônio, diamônio, isopropilamina, potássio, dipotássio, sódio, monoetanolamina, etilamina, etilenodiamina, n-propilamina, hexametilenodiamina, ou trimetilsulfônio de glifosato, ou uma combinação destes.

227. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 226, predominantemente compreendendo o sal de potássio de glifosato.

228. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 226, predominantemente compreendendo o sal de isopropilamina de glifosato.

229. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 226, compreendendo um concentrado compreendendo uma mistura de isopropi-
5 lamina e sais de potássio de glifosato.

230. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 229, compreendendo um concentrado compreendendo potássio em uma relação molar para glifosato entre cerca de 0,1 e cerca de 0,9 e isopropilamina em uma relação molar para glifosato entre cerca de 0,1 a 0,9.

10 231. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 229, em que uma relação molar de isopropilamina para potássio é entre cerca de 0,1 e cerca de 0,9.

232. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 231, em que uma relação molar da soma de isopropilamina e potássio para glifosato
15 é entre cerca de 0,7 e cerca de 1,2.

233. Produto de glifosato de acordo com a reivindicação 226, predominantemente compreendendo o sal de monoamônio ou diamônio de glifosato.

234. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou supri-
20 mento compreendendo pelo menos cerca de 1500 toneladas métricas de Produto de glifosato tendo uma composição média de acordo com quaisquer das reivindicações 220 a 233.

235. Lote, ciclo, carregamento, campanha, segregado ou supri-
25 mento compreendendo pelo menos cerca de 3000 toneladas métricas de Produto de glifosato tendo uma composição média de acordo com quaisquer das reivindicações 220 a 233.

236. Produto de glifosato de acordo com quaisquer das reivindi-
cações 220 a 225, ou Lote, ciclo, campanha, carregamento, suprimento ou segregado de acordo com a reivindicação 234 ou 235, compreendendo
30 Composição de glifosato de grau técnico compreendendo pelo menos 95 % em peso de equivalente ácido de glifosato em uma base seca.

237. Concentrado de herbicida aquoso, lote, ciclo, campanha,

carregamento, suprimento ou segregado de acordo com quaisquer das reivindicações 178 a 219 ou 220 a 235 também compreendendo um tensoativo.

238. Concentrado de herbicida aquoso, lote, ciclo, campanha, carregamento, suprimento ou segregado de acordo com a reivindicação 237, compreendendo um tensoativo catiônico.

239. Concentrado de herbicida aquoso, lote, ciclo, campanha, carregamento, suprimento ou segregado de acordo com a reivindicação 237, em que o referido tensoativo é selecionado do grupo consistindo em uma alquilamina alcoxilada, uma eteramina alcoxilada, um éster de fosfato alcoxi- lado e combinações destes.

240. Concentrado aquoso, lote, ciclo, campanha, carregamento, suprimento ou segregado de acordo com a reivindicação 237, compreendendo um poliglicosídeo de alquila.

241. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que o produto de glifosato tem um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético baixo, o processo compreendendo:

contatar um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um catalisador para a oxidação;

recuperar um produto de glifosato obtido na solução de reação de produto resultante, a recuperação do referido produto de glifosato compreendendo separar tal produto de uma mistura aquosa, em que uma relação de conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético total para conteúdo de glifosato total é pelo menos 25% maior do que a relação correspondente na referida solução de reação de produto, oxigênio tendo sido causado fluir através do referido meio de reação aquoso na presença do referido catalisador em uma extensão suficiente para reduzir o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da referida solução de reação de produto para um nível de modo que o referido produto de glifosato recuperado tenha um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menos do que cerca de 600 ppm, glifosato de base; e

remover o referido produto de glifosato do processo.

242. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que o produto de glifosato tem um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético baixo, o processo compre-

5 endendo:

contatar um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um catalisador para a oxidação;

recuperar um produto de glifosato obtido na solução de reação

10 de produto resultante, oxigênio tendo sido causado para fluir através do referido meio de reação aquoso na presença do referido catalisador em uma extensão suficiente para reduzir o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da referida solução de reação de produto em um nível de modo que o referido produto de glifosato recuperado tenha um

15 conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menos do que cerca de 600 ppm, glifosato de base; e

remover o referido produto de glifosato do processo.

243. Processo de acordo com a reivindicação 241 ou 242, compreendendo:

20 contínua ou intermitentemente introduzir um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e um catalisador particulado no primeiro de uma série de reatores de tanque agitado contínuo;

introduzir um gás compreendendo oxigênio molecular em cada da referida série de reatores;

25 contínua ou intermitentemente transferir o meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a cada reator sucessivamente de seu reator imediatamente precedente na referida série; e

continuamente retirar uma solução de reação de produto contendo glifosato da última da referida série de reatores;

30 o fluxo do referido gás em um ou mais dos referidos reatores sendo mantido em uma relação para o fluxo do referido meio aquoso suficiente de modo que a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético

não reagido na solução de reação de produto não seja maior do que cerca de 250 ppm.

244. Processo de acordo com a reivindicação 243, em que uma relação da soma das taxas de fluxo de oxigênio para a referida série de reatores para a taxa na qual o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é introduzido no primeiro da referida série é aumentada por pelo menos 5% com relação ao fluxo de oxigênio em um processo de outra maneira idêntico, em que uma concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido na solução de reação de produto é 800 ppm.

245. Processo de acordo com a reivindicação 244, em que uma relação de fluxo de oxigênio para o último da referida série de reatores para a taxa na qual o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é introduzido no primeiro da referida série é aumentada entre cerca de 10% e cerca de 30% com relação ao fluxo de oxigênio no referido processo de outra maneira idêntico.

246. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 243 a 245, em que uma relação para a referida taxa de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do fluxo de oxigênio para pelo menos um dos reatores exceto o último da referida série de reatores é aumentada por pelo menos 5% com relação ao fluxo de oxigênio no referido processo de outra maneira idêntico.

247. Processo de acordo com a reivindicação 246, em que uma relação para a referida taxa de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de fluxo de oxigênio para o terceiro último da referida série de reatores é aumentada por pelo menos 5% com relação ao fluxo de oxigênio no referido processo de outra maneira idêntico.

248. Processo de acordo com a reivindicação 247, em que uma relação para a referida taxa de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de fluxo de oxigênio para cada do referido terceiro último reator e o penúltimo reator da referida série é aumentada por pelo menos 5% com relação ao fluxo de oxigênio no referido processo de outra maneira idêntico.

249. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 243 a 248, em que o referido catalisador compreende um metal nobre particulado

sobre catalisador de carbono.

250. Processo de acordo com a reivindicação 249, em que um catalisador presente na última da referida série de zonas de reação também compreende carbono ativado.

5 251. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 241 a 250, em que a oxidação é conduzida em uma temperatura de pelo menos cerca de 115°C.

 252. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 241 a 251, em que a conversão de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético na solu-
10 ção de reação saindo de um ou mais dos referidos reatores e/ou Composição de tal solução é estimada por monitorização de consumo de oxigênio, geração de dióxido de carbono, geração de calor, ou uma função da força consumida na manutenção de uma densidade corrente seletiva, ou uma diferença de potencial seletivo entre eletrodos imersos na solução de reação.

15 253. Processo de acordo com a reivindicação 252, em que a conversão de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético na solução de reação saindo de um ou mais dos referidos reatores exceto o último reator da referida série e/ou Composição de tal solução é estimada por monitorização de
20 consumo de oxigênio, geração de dióxido de carbono, geração de calor, ou uma função da força consumida na manutenção de uma densidade corrente seletiva ou uma diferença de potencial seletivo entre eletrodos imersos na solução de reação.

 254. Processo de acordo com a reivindicação 253, em que um
25 fluxo de oxigênio para um ou mais dos referidos outros reatores é ajustado em resposta à conversão estimada de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em e/ou composição da solução de reação saindo do(s) referido(s) outro(s) reator(es) para manter tal conversão ou composição em um nível alvo eficaz de modo que o produto de glifosato recuperado compreenda menos do que
30 cerca de 600 ppm de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em uma base de glifosato.

 255. Processo de acordo com a reivindicação 254, compreendendo estimar a conversão de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em e/ou

a composição da solução de reação saindo do terceiro último da referida série de reatores e ajustar o fluxo de oxigênio para o referido terceiro último reator, o penúltimo reator, ou igualmente o terceiro último reator e o penúltimo reator da referida série em resposta ao referido estimado.

- 5 256. Processo de acordo com a reivindicação 254 ou 255, compreendendo estimar a conversão de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em e/ou a composição da solução de reação saindo do penúltimo reator da referida série de reatores e ajustar o fluxo de oxigênio ao referido terceiro último reator, o referido penúltimo reator ou ambos os referidos terceiro último reator e penúltimo reator em resposta ao referido estimado.

257. Processo de acordo com a reivindicação 255 ou 256, também compreendendo ajustar o fluxo de oxigênio ao último da referida série de reatores em resposta ao referido estimado.

- 15 258. Processo de acordo com a reivindicação 241, em que um gás compreendendo oxigênio molecular é introduzido no referido meio de reação aquoso em uma zona de reação de batelada, o ciclo durante o qual oxigênio é introduzido na referida zona de reação sendo suficiente para reduzir a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da massa de reação de batelada para não maior do que 150 ppm.

- 20 259. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que Produto de glifosato tem um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético baixo, o processo compreendendo:

- 25 oxidizar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio de reação aquoso para produzir uma solução de reação de produto contendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido; e

- 30 recuperar o glifosato da referida solução de reação de produto em uma forma de produto tendo um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não maior do que 600 ppm em uma base de glifosato, a recuperação da referida forma de produto compreendendo contar uma solução aquosa compreendendo a referida solução de reação de produto, ou uma solução compreendendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacé-

tico derivado da referida solução de reação de produto, com uma resina de permuta de ânion que tem uma afinidade seletiva para o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em preferência ao glifosato.

5 260. Processo de acordo com a reivindicação 259, em que a recuperação de glifosato compreende:

cristalizar o glifosato de uma solução de alimentação de cristalização aquosa compreendendo, ou derivado de, a referida solução de reação de produto e contendo glifosato e ácido N-fosfonometil-iminodiacético;

10 submeter a suspensão de cristalização resultante à separação de sólidos/líquido para separar glifosato cristalizado do licor mãe de cristalização;

recuperar o glifosato adicional do referido licor mãe; e

15 contatar o referido licor mãe com uma resina de permuta de ânion para separação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético dele antes da referida outra recuperação de glifosato dele.

261. Processo de acordo com a reivindicação 260, em que recuperar glifosato adicional compreende submeter o referido licor mãe à outra cristalização.

20 262. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 259 a 261, em que o referido licor mãe é contatado em uma zona de permuta de íon cloreto com uma resina de permuta de ânion que é seletiva para cloreto em preferência ao ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, e em uma zona de permuta de íon de PMIDA com uma resina de permuta de ânion que é seletiva para ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em preferência ao glifosato.

25 263. Processo de acordo com a reivindicação 260, em que o licor mãe saindo da referida zona de permuta de íon de PMIDA é contatada em uma zona de permuta de íon de glifosato com uma resina de permuta de ânion para separação de glifosato do referido licor mãe.

30 264. Processo de acordo com a reivindicação 262 ou 263, em que o efluente da referida zona de permuta de íon de PMIDA é monitorizado por avaliação de uma função da força consumida na manutenção de uma densidade corrente seletiva, ou uma diferença de potencial seletivo entre

eletrodos imersos no referido efluente.

265. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 260 a 263, em que a recuperação de glifosato compreende cristalizar o glifosato da referida solução de reação de produto, ou uma solução derivada dele em um cristalizador evaporativo e o referido licor mãe é reciclado para o referido cristalizador evaporativo após contato com a referida resina de permuta de ânion na referida zona de permuta de íon de PMIDA.

266. Processo de acordo com a reivindicação 265, em que o glifosato é cristalizado da referida solução de reação em um cristalizador a vácuo, o glifosato cristalizado é separado do licor mãe de cristalizador a vácuo, o glifosato adicional é cristalizado do referido licor mãe de cristalizador a vácuo em um cristalizador evaporativo, o glifosato cristalizado é separado do licor mãe de cristalizador evaporativo, e o licor mãe de cristalizador evaporativo é contatado com uma resina de permuta de ânion para remoção de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético dele.

267. Processo de acordo com a reivindicação 265 ou 266, em que o referido cristalizador evaporativo compreende um separador de líquido a vapor, um permutador de calor externo, uma linha de circulação entre o referido separador de vapor/líquido e o referido permutador de calor, e bomba de circulação na referida linha de circulação.

268. Processo de acordo com a reivindicação 267, em que água é introduzida na suspensão de cristalização no referido cristalizador evaporativo para reduzir a concentração de sólidos na suspensão cristalizadora circulada através do referido permutador de calor.

269. Processo de acordo com a reivindicação 268, em que o referido cristalizador evaporativo também compreende uma saída de vapor e um eliminador de névoa abaixo do nível da referida saída de vapor, a introdução de água na referida suspensão compreendendo introduzir água acima do referido eliminador de névoa, desse modo controlando o acúmulo de glifosato cristalino no referido eliminador de névoa de líquido e/ou sólidos carregados no referido vapor.

270. Processo de acordo com a reivindicação 259, em que a re-

ferida solução de reação de produto é contatada com a referida resina de permuta de ânion.

271. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que Produto de glifosato baixo conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o processo compreendendo:

oxidar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio de reação aquoso para produzir uma solução de reação do produto contendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido;

cristalizar o glifosato de uma solução de alimentação cristalizadora compreendendo ou derivada da referida solução de reação do produto; submeter a suspensão resultante de cristais de glifosato em licor mãe à separação de sólido/líquido;

purgar uma fração do referido licor mãe para remoção ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do processo; e

reciclar outra fração do referido licor mãe para um cristalizador em que o glifosato é cristalizado da referida alimentação, o volume da referida fração de purga com relação ao volume da referida fração de reciclo sendo suficiente que os cristais de glifosato sólidos na referida etapa de separação de sólido/líquido tenham um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que 600 ppm ou possam ser contatados com um meio de lavagem aquoso para produzir Produto de glifosato sólido tendo tal menor conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

272. Processo de acordo com a reivindicação 271, em que antes da purga de uma fração do referido licor mãe, o licor mãe é contatado com uma resina de permuta de ânion tendo uma afinidade seletiva para ácido N-(fosfonometil)iminodiacético maior do que para o glifosato.

273. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 259 ou 272, em que o referido licor mãe é contatado em uma zona de permuta de íon de cloreto com uma resina de permuta de ânion que é seletiva para cloreto em preferência ao ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, e em uma zona de permuta de íon de PMIDA com uma resina de permuta de ânion que é seletiva ao ácido N-

(fosfonometil)iminodiacético em preferência ao glifosato.

274. Processo de acordo com a reivindicação 273, em que o licor mãe que sai da referida zona de permuta de íon de PMIDA é contatado em uma zona de permuta de íon de glifosato com uma resina de permuta de ânion em uma segunda zona de permuta de íon para separação de glifosato do referido licor mãe.

275. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 271 a 273, em que o licor mãe que sai da referida zona de permuta de íon de PMIDA é dividido em uma fração de purga e uma fração de reciclo sendo reciclada para um cristalizador em que a solução alimentada para o cristalizador é cristalizada.

276. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que Produto de glifosato tem um baixo conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o processo compreendendo:

contatar um meio aquoso contendo ácido N-fosfonometiliminodiacético em um sistema de reação primária com um gás compreendendo oxigênio molecular na presença de um catalisador de um catalisador particulado para a oxidação para produzir uma suspensão de produto compreendendo uma solução de reação de produto compreendendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido, e tendo o referido catalisador particulado suspenso aqui;

separar o referido catalisador da referida solução de produto de reação para produzir uma solução de reação de produto filtrado; e

contatar uma solução aquosa compreendendo a referida solução de reação de produto filtrado, ou derivado dela, com um agente de oxidação em uma zona de reação de polimento para outra conversão de ácido N-fosfonometiliminodiacético em glifosato.

277. Processo de acordo com a reivindicação 276, em que a referida solução aquosa compreendendo referida solução de reação de produto filtrado, ou derivado dela, é contatada com oxigênio molecular na presença de um catalisador para outra conversão de ácido N-fosfonometil-

iminodiacético em glifosato.

278. Processo de acordo com a reivindicação 277, compreendendo:

5 cristalizar glifosato de uma solução de alimentação do cristalizador compreendendo referida solução de reação de produto filtrado ou uma fração desta;

 submeter a suspensão resultante de cristais de glifosato em licor mãe para separação de sólido/líquido; e

10 contatar o licor mãe separado ou uma fração deste com oxigênio molecular em uma zona de reação de polimento de licor mãe na presença de um catalisador para a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético contido no licor mãe.

279. Processo de acordo com a reivindicação 278, em que a zona de reação de polimento de licor mãe compreende um leito fixo compreendendo o referido catalisador em que um gás compreendendo oxigênio o-
15 xigênio molecular é introduzido, e através do qual o referido licor mãe ou fração de licor mãe é causado fluir.

280. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 277 a 279, em que uma solução de reação de polimento compreendendo a
20 referida solução de reação de produto filtrado ou uma porção desta é contatada com oxigênio molecular em uma zona de reação de polimento de pré-recuperação na presença de um catalisador para a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético contido na referida solução de reação filtrada.

281. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
25 276 a 280, em que a referida zona de reação de polimento de pré-recuperação compreende um leito fixo compreendendo o referido catalisador em que um gás compreendendo oxigênio molecular é introduzido, e através do qual a referida solução de reação de acabamento é causada fluir.

282. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de
30 ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que Produto de glifosato tem um baixo conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o processo compreendendo:

contatar um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um gas compreendendo oxigênio molecular na presença de um metal nobre em catalisador de carbono, e na ausência de uma concentração de um promotor de metal não-nobre que seria eficaz para ou retardar a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou causar a taxa de consumo de oxigênio na oxidação de formaldeído ou ácido fórmico ser materialmente aumentada com relação à taxa de consumo de oxigênio na oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético; e

manter o contato do referido meio de reação com gás compreendendo oxigênio molecular durante um tempo suficiente para reduzir o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da solução de reação de produto resultante para não mais do que 250 ppm.

283. Processo para a preparação de glifosato por oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que Produto de glifosato tem um baixo conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, o processo compreendendo:

oxidar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio de reação aquoso para produzir uma solução de reação de produto contendo glifosato e ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido;

transferir a referida solução de reação de produto para Processo de recuperação de produto pelo qual uma pluralidade de produtos de glifosato é produzida; e

operar o referido processo de recuperação de produto para produzir pelo menos dois produtos de sal de glifosato separados de divergentes conteúdos de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, em que um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de base de glifosato de um dos referidos produtos é menor do que cerca de 1000 ppm e pelo menos 25% menor do que o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de outro da referida pluralidade de produtos de glifosato.

284. Processo de acordo com a reivindicação 283, em que um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de base de glifosato do referido produto de glifosato é menor do que cerca de 600 ppm.

285. Processo de acordo com a reivindicação 283 ou 284, em que o referido processo de recuperação de produto compreende:

em um primeiro cristalizador, cristalizar um primeiro produto de glifosato ou fonte deste de uma primeira solução de carga de cristalizador compreendendo ou derivada da referida solução de reação de produto, desse modo produzindo uma primeira suspensão de cristais de glifosato em um primeiro licor mãe;

em um segundo cristalizador, cristalizar um segundo produto de glifosato ou fonte deste de uma segunda solução de carga de cristalizador compreendendo ou derivada da referida solução de reação de produto, desse modo produzindo uma segunda suspensão de cristais de glifosato em um segundo licor mãe;

submeter a referida primeira suspensão à separação de sólido/líquido para separar uma primeira fração de glifosato;

submeter a referida segunda suspensão à separação de sólido/líquido para separar uma segunda fração de glifosato sólido; e

recuperar os valores de glifosato de uma fração de licor mãe de cristalização que também contém ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido, a recuperação dos referidos valores compreendendo seletivamente distribuir o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido contido no referido licor mãe para Produto de glifosato compreendendo ou derivado de uma das referidas frações sólidas, preferencialmente para um produto compreendendo ou derivado das outras das referidas frações sólidas.

286. Processo de acordo com a reivindicação 285, compreendendo reciclar uma fração de licor mãe contendo ácido N-fosfonometiliminodiacético para o referido segundo cristalizador em tal proporção que a relação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para glifosato na solução de carga para o referido segundo cristalizador é maior do que a relação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para glifosato na solução de carga para o referido primeiro cristalizador.

287. Processo de acordo com a reivindicação 285, em que a referida fração de licor mãe de ciclo compreende o licor mãe do referido se-

gundo cristalizador.

288. Processo de acordo com a reivindicação 287, em que o referido licor mãe de reciclo também compreende licor mãe do referido primeiro cristalizador.

5 289. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 285 a 288, em que uma fração de purga contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é removida do processo, a referida fração de purga sendo selecionada do grupo consistindo no licor mãe do referido primeiro cristalizador ou um fração deste, o licor mãe do referido segundo cristalizador ou uma fração deste, ou misturas do referido primeiro e segundo
10 licor mãe de cristalizador ou frações deste.

290. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 285 a 289, em que o licor mãe do referido primeiro cristalizador ou uma fração deste é reciclado para o referido reator de oxidação.

15 291. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 285 a 290, em que pelo menos dois terços do licor mãe reciclado para o referido segundo cristalizador são derivados do referido segundo licor mãe de cristalizador e não mais do que um terço do referido licor mãe de reciclo é derivado do referido primeiro licor mãe de cristalizador.

20 292. Processo de acordo com a reivindicação 285, compreendendo combinar a referida fração de licor mãe ou uma porção desta com um dos referidos produtos sólidos e uma base em um meio aquoso para produzir Concentrado de sal de glifosato.

25 293. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 283 a 291, em que um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do referido um produto é de pelo menos 50%, ou pelo menos 75%, menor do que o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do referido outro produto.

30 294. Processo para a preparação de glifosato de acordo com qualquer uma das reivindicações 241 a 293, ou qualquer combinação deste, também compreendendo:

avaliar as variáveis de processo seletas que afetam o conteúdo

de ácido N-(metilfosfônico)iminodiacético de um ou mais produtos de glifosato quando produzido pelo processo;

5 controlar as referidas variáveis de processo seletas por meio de circuitos de controle automatizados para adaptar-se aos pontos de ajuste respectivamente estabelecidos nos referidos circuitos de controle;

transmitir sinais para o referido controlador programado transmitindo os valores das referidas avaliações e referidos pontos de ajuste;

10 computar ajustes aos referidos pontos de ajuste em resposta aos referidos sinais, de acordo com um algoritmo instruído no *software* com o qual o referido controlador é programado; e

transmitir sinais do referido controlador programado para os referidos circuitos de controle para ajuste do referido ponto de ajuste para adaptar a operação do referido processo ao referido algoritmo.

295. Processo para a preparação de composição de concentrado herbicida aquosa compreendendo pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal deste, o processo compreendendo:

15 hidrolisar um intermediário de dialquila compreendendo N-(fosfonometil)glicina de dialquila, um sal de carboxilado de N-(fosfonometil)glicina de dialquila ou outro intermediário de éster produzido por reação de um fosfito de dialquila com N-metilolglicina, para produzir uma solução compreendendo glifosato ou um sal agronomicamente aceitável de glifosato; e

25 recuperar o ácido de glifosato sólido ou um concentrado aquoso compreendendo um sal agronomicamente aceitável de glifosato em uma concentração de pelo menos cerca de 360 gramas por litro de equivalente ácido.

296. Processo de acordo com a reivindicação 295, em que a preparação do referido intermediário de dialquila compreende a reação de glicina ou um sal de glicinato com uma fonte de formaldeído para produzir N-metilolglicina e reação de N-metilolglicina com o referido dialquifosfito.

297. Processo de acordo com a reivindicação 296, em que a re-

ação da referida fonte de formaldeído e glicina ou sal de glicinato é realizada na presença de uma alquilamina.

298. Processo de acordo com a reivindicação 297, em que a referida alquilamina é selecionada do grupo consistindo em trietilamina e tributilamina.

299. Processo de acordo com a reivindicação 298, em que o referido intermediário de dialquila é hidrolizado na presença de uma base.

300. Processo de acordo com a reivindicação 299, em que a referida base compreende KOH.

301. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 295 a 300, em que o glifosato contido no referido concentrado está predominantemente na forma de um sal de monoamônio, diamônio, isopropilamina, potássio, dipotássio, sódio, monoetanolamina, etilamina, etilenodiamina, n-propilamina, hexametilenodiamina, ou trimetilsulfônio de glifosato, ou uma combinação destes.

302. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 295 a 301, em que a referida alquilamina compreende tributilamina.

303. Processo para a preparação de glifosato compreendendo a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste, o processo compreendendo:

contatar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético com um agente de oxidação em um meio de reação aquoso dentro de uma zona de reação de oxidação na presença de um catalisador para a oxidação, desse modo realizando a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e produzindo uma solução de reação compreendendo glifosato ou outro intermediário que pode ser convertido em glifosato; e

também processor a referida solução de reação para produzir Produto de glifosato contendo não mais do que cerca de 600 ppm ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste;

a oxidação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético no referido meio de reação aquoso sendo continuada até uma concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético no referido meio de reação ter sido reduzida

para uma concentração terminal de modo que o referido outro processamento produza um glifosato de base de cerca de 600 ppm.

304. Processo de acordo com a reivindicação 303, em que a reação é continuada até o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético terminal da referida reação não seja maior do que a soma de: (i) cerca de 5 glifosato de base de 60 ppm, ou o referido outro intermediário; e (ii) um incremento, se existir, correspondendo ao reciclo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido do referido outro processamento para a referida zona de reação de oxidação.

10 305. Processo de acordo com a reivindicação 303 ou 304, compreendendo:

introduzir um agente de oxidação em um meio de reação aquoso contendo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético na presença de um catalisador para a oxidação; e

15 continuar a introduzir o referido agente de oxidação no referido meio até o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do meio de reação ter sido reduzido para a referida concentração terminal.

306. Processo de acordo com a reivindicação 303 ou 305, também compreendendo monitorar a conversão de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

20 307. Campanha para a fabricação de glifosato compreendendo a operação do processo como definido em qualquer uma das reivindicações 303 a 306, durante um período de tempo necessário para produzir pelo menos 1500 toneladas métricas de glifosato.

25 308. Método de suprimento de Produto de glifosato para aplicações nas quais é desejável manter o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do produto em um consistentemente menor do que cerca de 0,06 % em peso em uma base de glifosato, o método compreendendo:

30 produzir o glifosato em uma facilidade de fabricação, a produção de glifosato em tal facilidade compreendendo a oxidação catalítica de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em um meio aquoso na presença de um catalisador para a oxidação;

durante as operações designadas dentro da referida facilidade, conduzir o processo sob condições eficazes para consistentemente produzir Produto de glifosato tendo um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que cerca de 0,06 % em peso, de glifosato de base; e

5 segregar o glifosato produzido durante as referidas operações designadas de outro produto de glifosato produzido durante outras operações, onde o referido outro produto de glifosato tem um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético maior do que cerca de 0,06 % em peso, de glifosato de base.

10 309. Processo de acordo com a reivindicação 308, compreendendo:

 cataliticamente oxidar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para produzir uma solução de reação compreendendo glifosato ou outro intermediário que possa ser convertido em glifosato;

15 conduzir a oxidação catalítica durante as referidas operações designadas sob condições eficazes para reduzir o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético residual do meio de reação aquoso para um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético alvo na referida solução de reação de produto; e

20 também processar a solução de reação de produto para produzir Produto de glifosato tendo um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não maior do que cerca de 0,06 % em peso, de glifosato de base;

 o referido conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético alvo da referida solução de reação de produto sendo não maior do que a soma
25 de: (i) cerca de 60 ppm, glifosato de base ou o referido outro intermediário; e
 (ii) um incremento, se existir, correspondendo a qualquer reciclo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não reagido do referido outro processamento da referida solução de reação de produto.

 310. Método de acordo com a reivindicação 308 ou 309, em que
30 as referidas operações designadas compreendem uma campanha durante a qual todo o glifosato produzido é produzido sob condições eficazes para reduzir o conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético do referido produto

de glifosato para menos do que cerca de 0,06 % em peso, de base de glifosato.

311. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 308 a 310, em que uma quantidade de pelo menos 1500 toneladas métricas de glifosato tendo conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que cerca de 0,06 % em peso é produzida e segregada durante as referidas operações designadas.

312. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 310 ou 311, em que a referida facilidade de fabricação compreende uma pluralidade de reatores para a conversão de N-(fosfonometil)iminodiacético em glifosato, o referido método compreendendo dedicar um ou mais da referida pluralidade de reatores durante período de tempo seletivo para operação sob condições eficazes para produzir uma solução de reação de produto tendo um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético não maior do que cerca de 250 ppm em peso, glifosato de base ou o referido outro intermediário para glifosato.

313. Método de acordo com a reivindicação 312, em que a referida facilidade compreende uma pluralidade de reatores de batelada, pelo menos um dos quais é dedicado para produzir uma solução de reação de produto contendo não mais do que cerca de 60 ppm em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, glifosato de base ou referido outro intermediário.

314. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 308 a 313, em que a referida facilidade compreende pelo menos um reator de acabamento contínuo, em que uma mistura de reação de produto tendo um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de menos do que cerca de 250 ppm em peso em uma base de glifosato é produzida; o processo, também compreendendo operar pelo menos um tal reator de acabamento sob condições eficazes para produzir uma mistura de reação de produto contendo menos do que cerca de 250 ppm em peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, glifosato de base ou o referido outro intermediário, durante um período de tempo seletivo.

315. Método de acordo com a reivindicação 314, em que o referido pelo menos um reator de acabamento é dedicado para operação sob as referidas condições durante uma campanha que é conduzida durante um período de tempo necessário para produzir uma quantidade seleta de produto de glifosato tendo conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que cerca de 0,06 % em peso.

316. Método de acordo com a reivindicação 315, em que a referida facilidade compreende uma pluralidade de características de reação contínua, cada qual compreendendo uma pluralidade de reatores de tanque agitado contínuo em série, pelo menos um da referida pluralidade de características de reação contínua sendo dedicada durante a referida campanha para operação sob condições necessárias para produzir uma quantidade seleta de produto de glifosato recuperado tendo um conteúdo de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético menor do que cerca de 0,06 % em peso.

317. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 308 a 316, compreendendo oxidação catalítica de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em glifosato.

318. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 308 a 316, compreendendo conversão de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em N-óxido de N-(fosfonometil)iminodiacético por reação com um composto de peróxido na presença de um catalisador de metal.

319. Método de acordo com a reivindicação 318, compreendendo a conversão de N-óxido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético em glifosato na presença de um íon de catalisador de metal.

320. Método para avaliar a formulação de glifosato herbicida para uso em aplicação folhear a uma colheita de plantas transgênicas tolerantes ao glifosato submetidas à necrose de folha causada por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste presente em formulações de glifosato herbicida, o método compreendendo:

(a) desenvolver uma planta da referida colheita até uma fase de desenvolvimento predeterminada ou durante um intervalo de tempo predeterminado;

(b) aplicar a formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal deste à planta;

(c) manter a planta tratada durante um intervalo de tempo predeterminado sob temperatura predeterminada e condições de umidade selecionadas para eliciar uma resposta de dano de necrose de folha na planta, causada por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste presente na formulação de glifosato herbicida; e

(d) determina a extensão de dano de necrose de folha à planta.

321. Método de acordo com a reivindicação 320, também compreendendo correlacionar a extensão do referido dano de necrose de folha à quantidade de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste na formulação testada de glifosato herbicida.

322. Método de acordo com a reivindicação 320 ou 321, em que na etapa (c) a planta tratada é mantida em uma câmara de crescimento durante pelo menos cerca de dois dias em uma temperatura máxima de não mais do que cerca de 27°C durante cerca de 14 horas contínuas por dia e em uma temperatura mais baixa durante o restante do dia.

323. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 320 a 322, em que após a etapa (a) e antes da etapa (b) a planta é mantida em uma câmara de crescimento durante pelo menos cerca de dois dias em uma temperatura máxima de não mais do que cerca de 27°C durante cerca de 14 horas contínuas por dia e em uma temperatura mais baixa durante o restante do dia.

324. Método de acordo com as reivindicações 322 ou 323, em que uma temperatura mais baixa é de cerca de 15°C.

325. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 322 a 324, em que uma planta é mantida em uma umidade relativa de cerca de 60% durante o referido período de 14 horas e uma umidade relativa de cerca de 80% durante o referido restante do dia.

326. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 320 a 325, em que uma planta é uma planta de algodão transgênica tolerante ao glifosato.

327. Método de acordo com a reivindicação 326, em que um genoma da planta de algodão transgênica tolerante ao glifosato compreende uma ou mais moléculas de DNA selecionadas do grupo consistindo em SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, e SEQ ID NO:4; ou

5 o genoma das plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato em um método de amplificação de DNA produz um amplicon compreendendo SEQ ID NO:1 ou SEQ ID NO:2; ou

as plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreendem uma característica tolerante ao glifosato que está geneticamente ligada a um complemento de um ácido polinucleico marcador, e a molécula de ácido polinucleico marcador é homóloga ou complementar a uma molécula de DNA selecionada do grupo consistindo em SEQ ID NO:1 e SEQ ID NO:2.

328. Método de acordo com a reivindicação 327, em que uma planta de algodão transgênica tolerante ao glifosato é desenvolvida de semente de evento de algodão designada MON 88913 e tendo semente representativa depositada com American Type Culture Collection (ATCC) com Acesso Nº PTA-4854 ou progênie desta tolerante ao glifosato.

329. Método de acordo com a reivindicação 326, em que uma planta de algodão transgênica tolerante ao glifosato é desenvolvida de semente de evento de algodão designada 1445 ou progênie desta tolerante ao glifosato.

FIG. 1

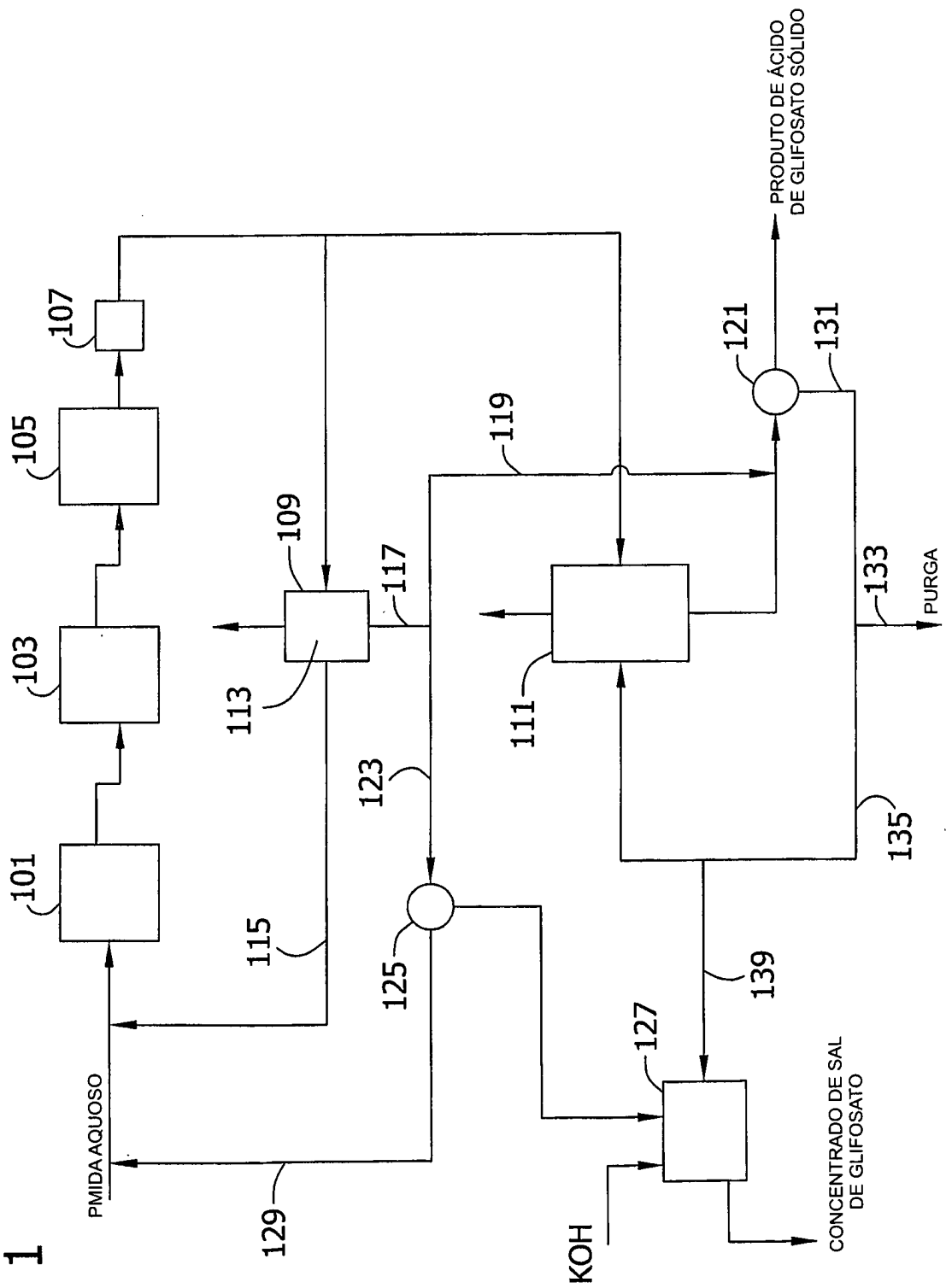


FIG. 2

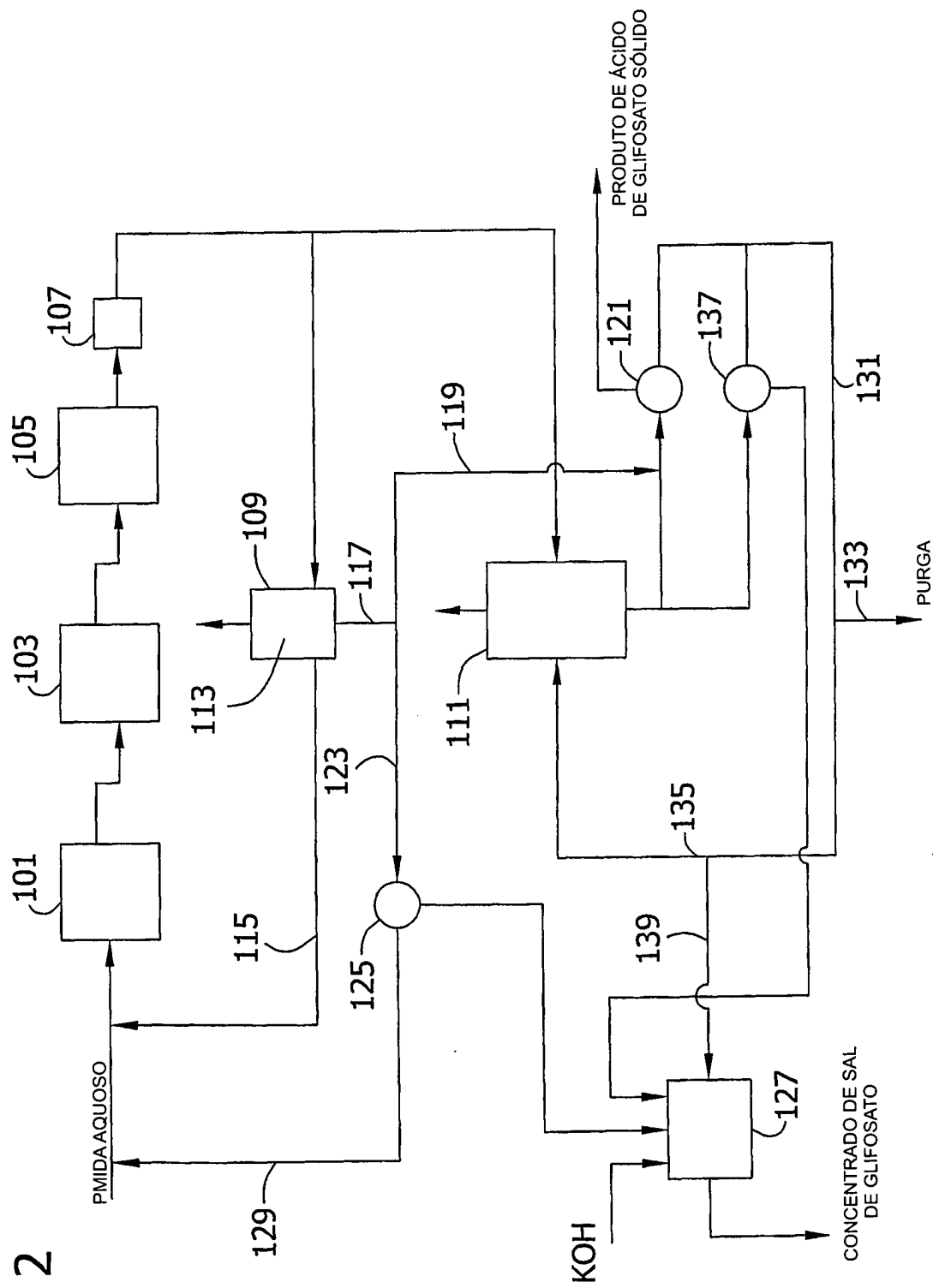


FIG. 3

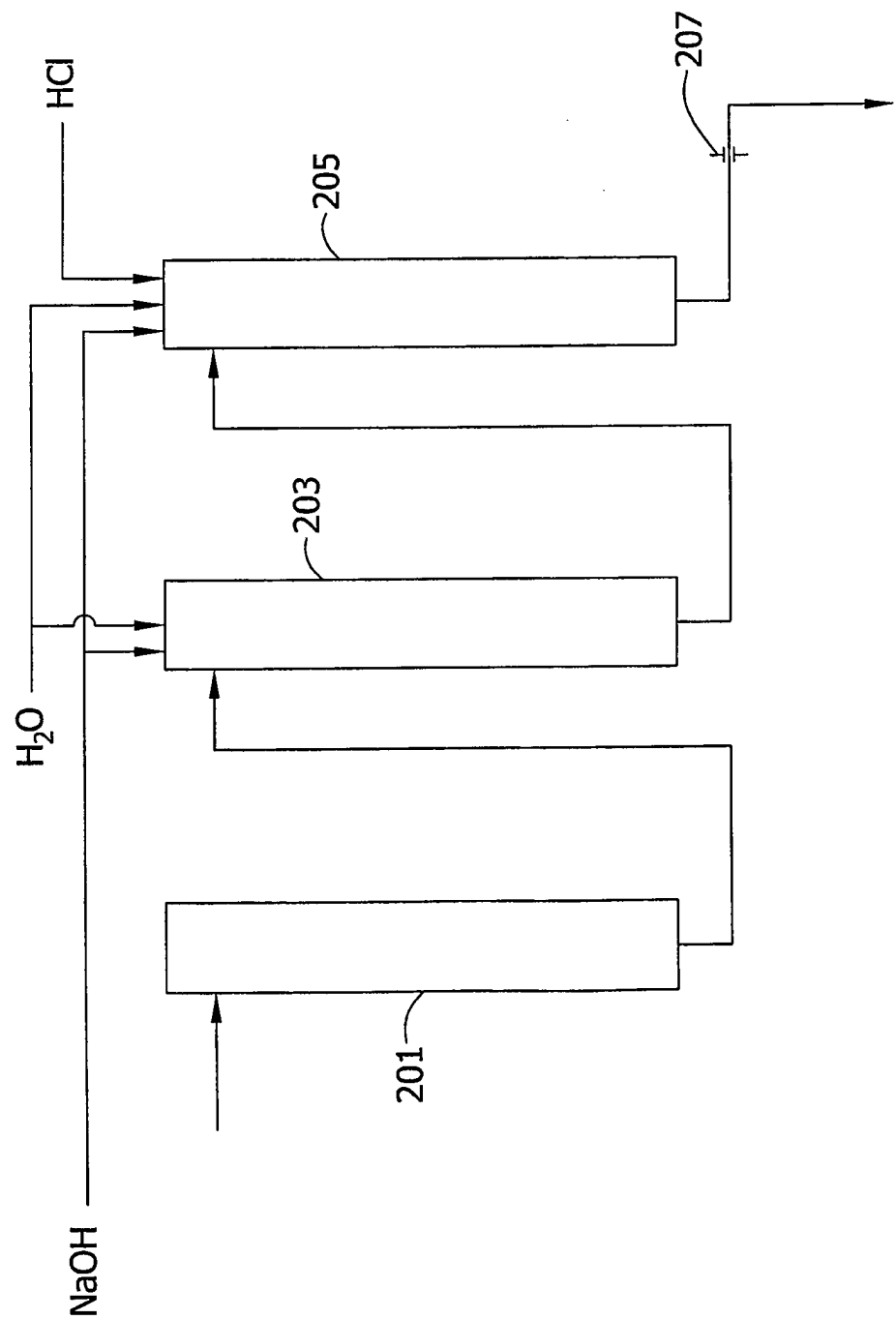


FIG. 4

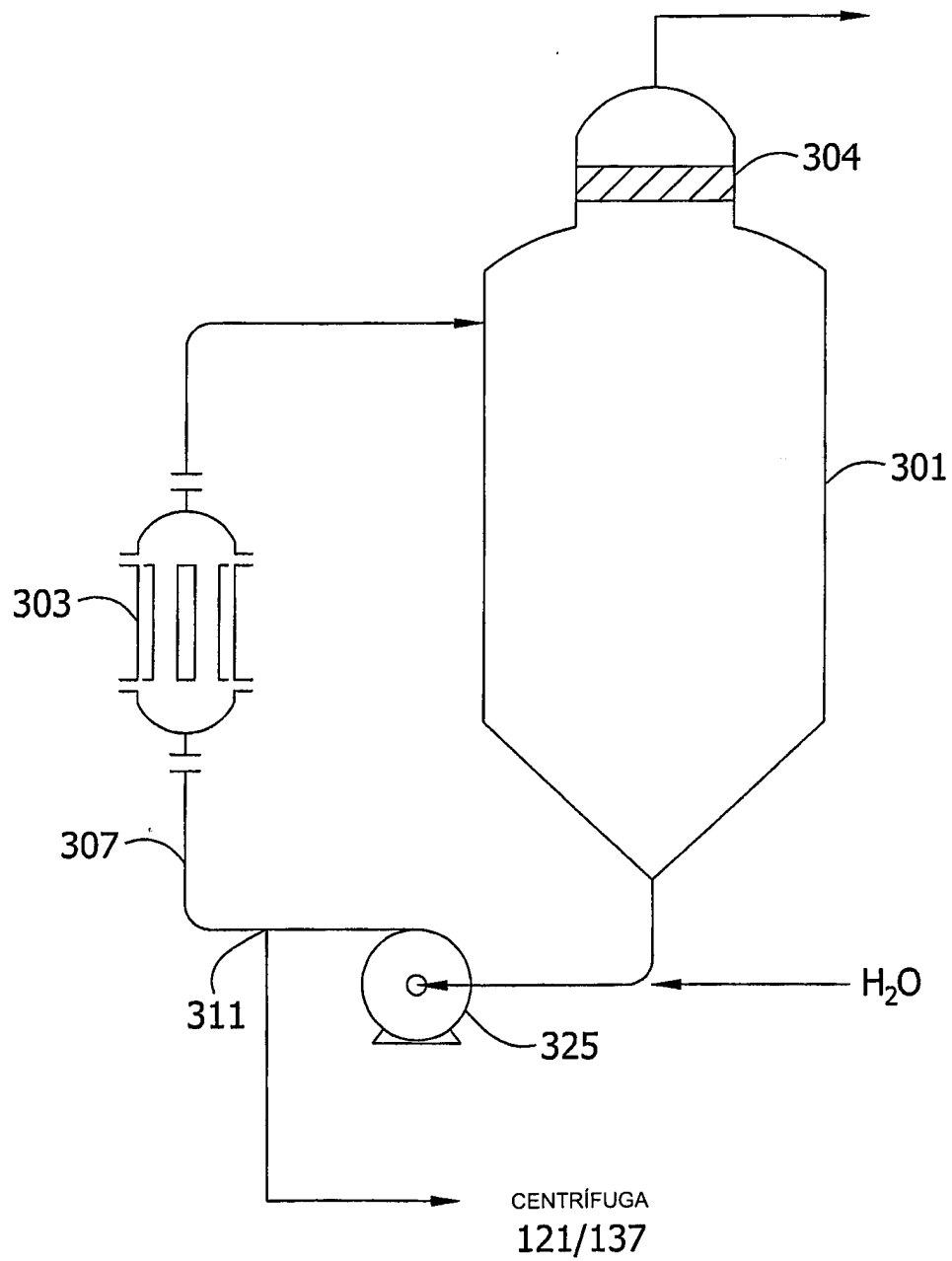


FIG. 5

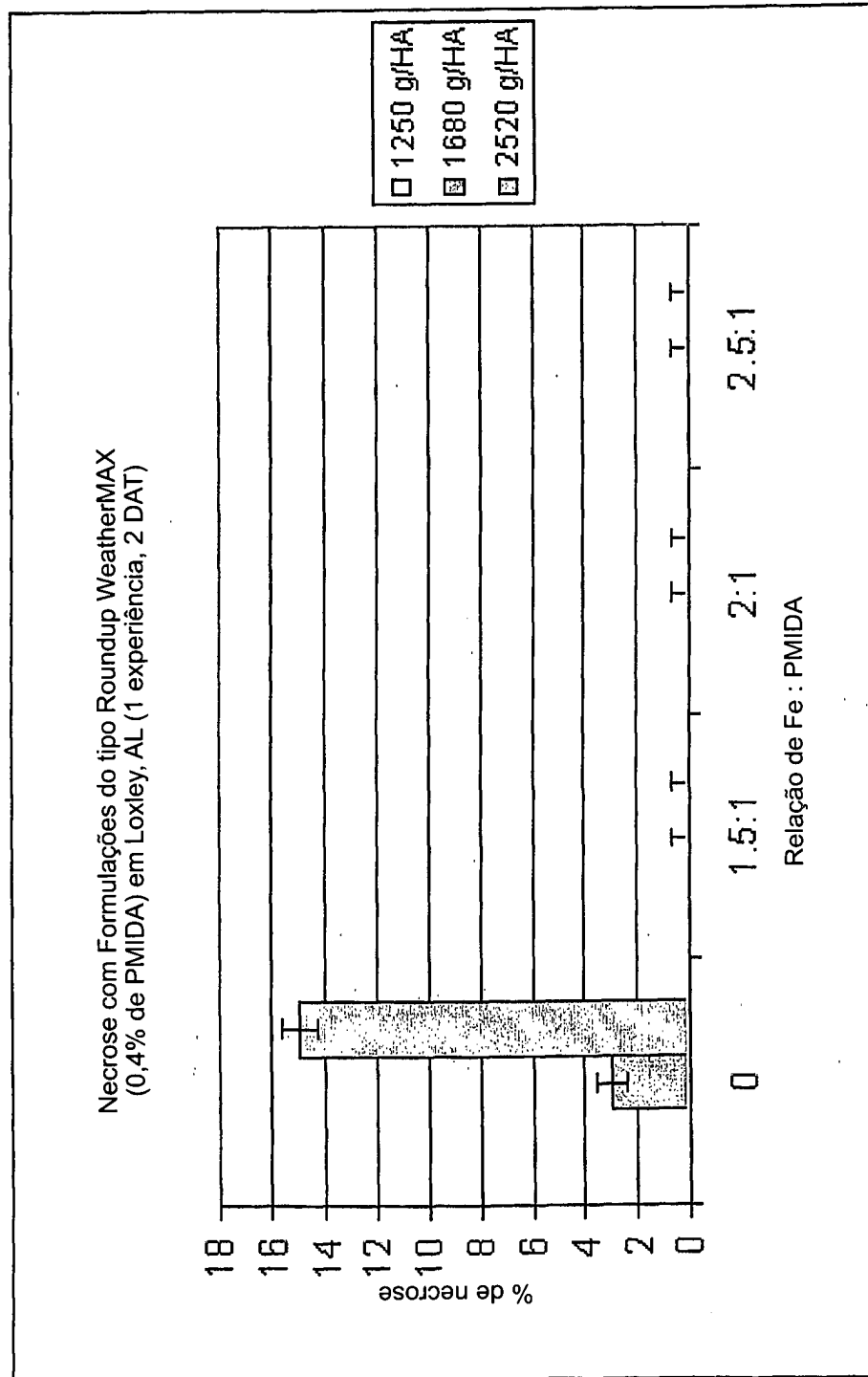


FIG. 6

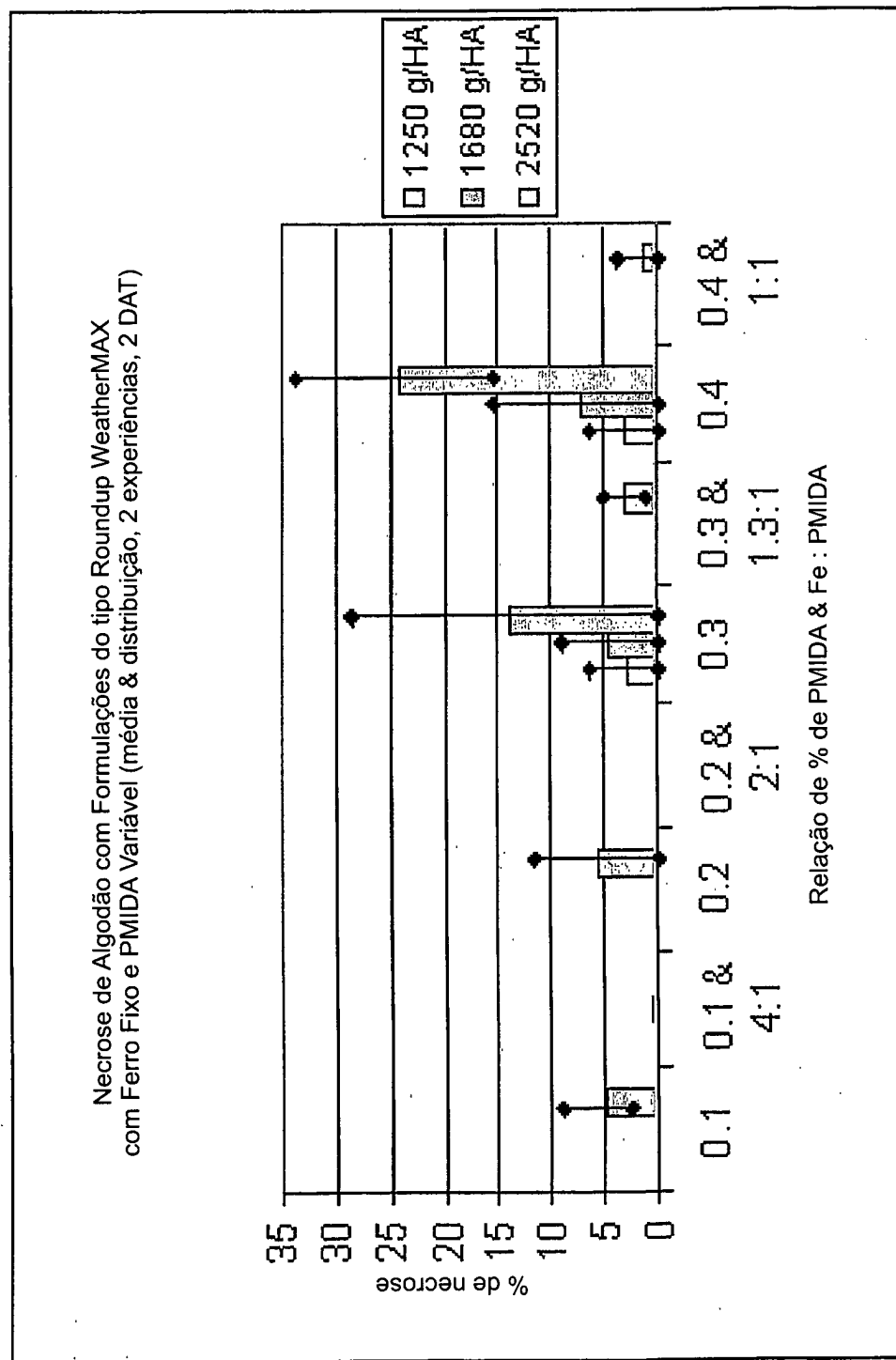


FIG. 7

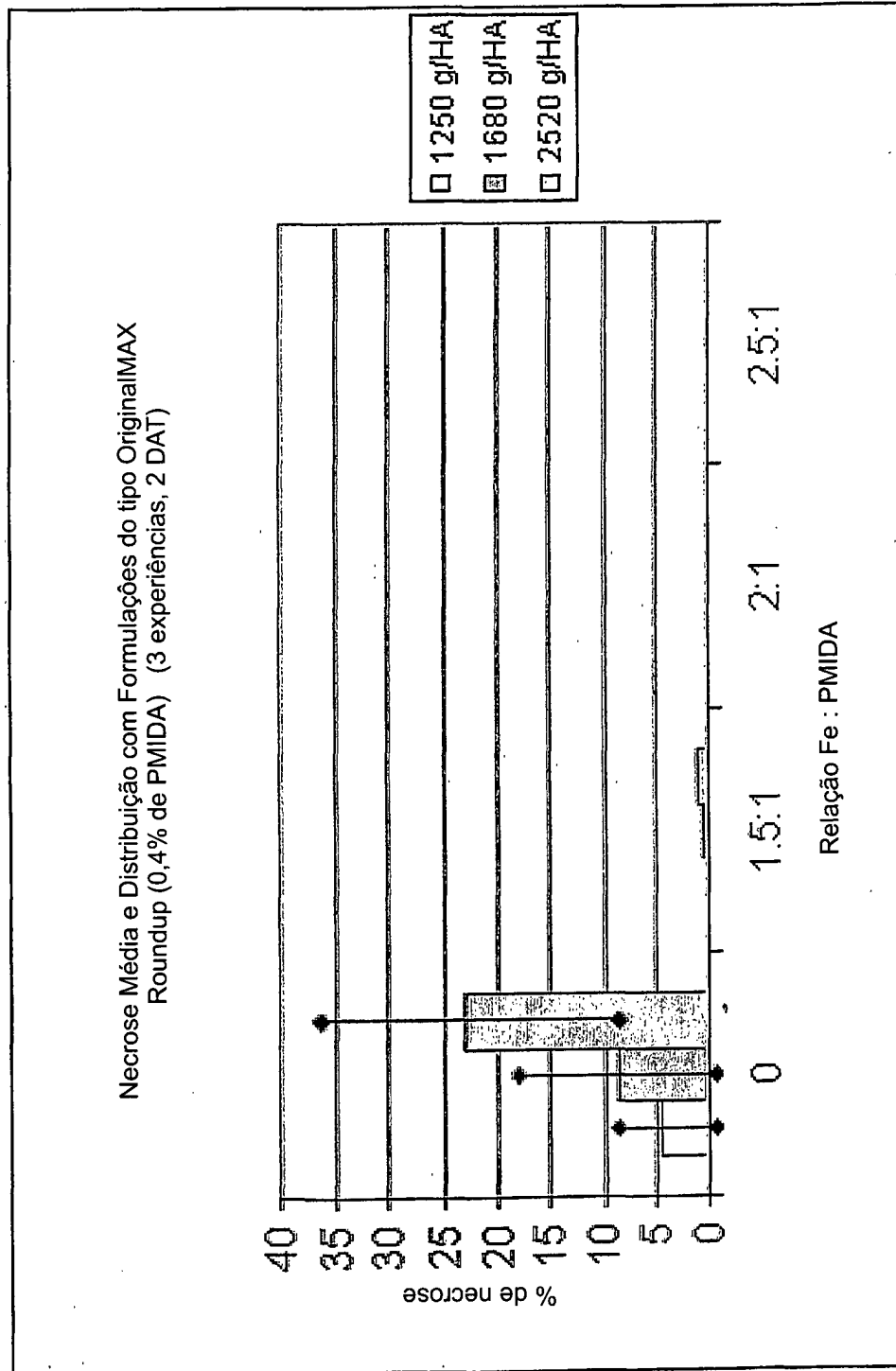


FIG. 8

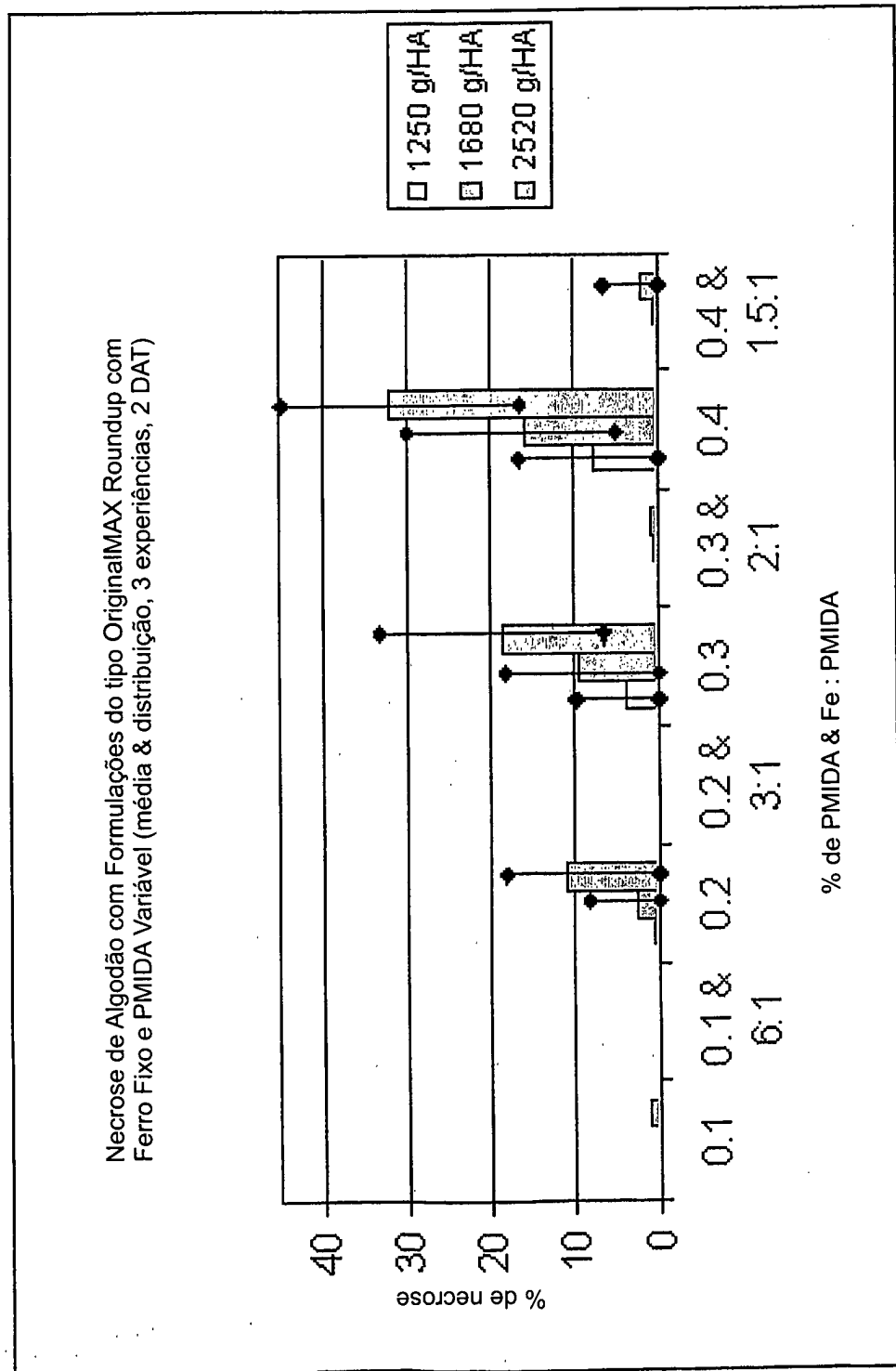


FIG. 9

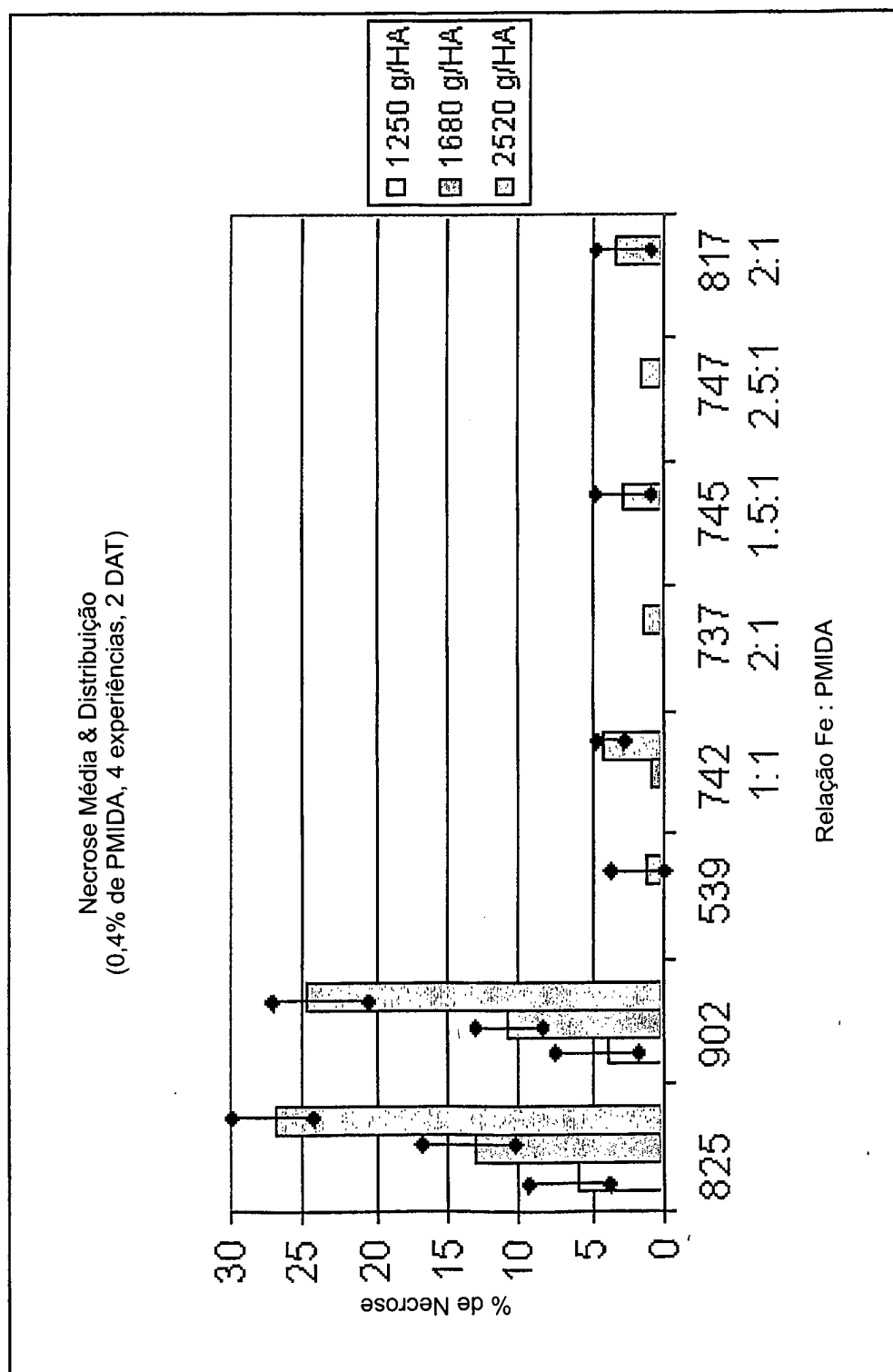


FIG. 10

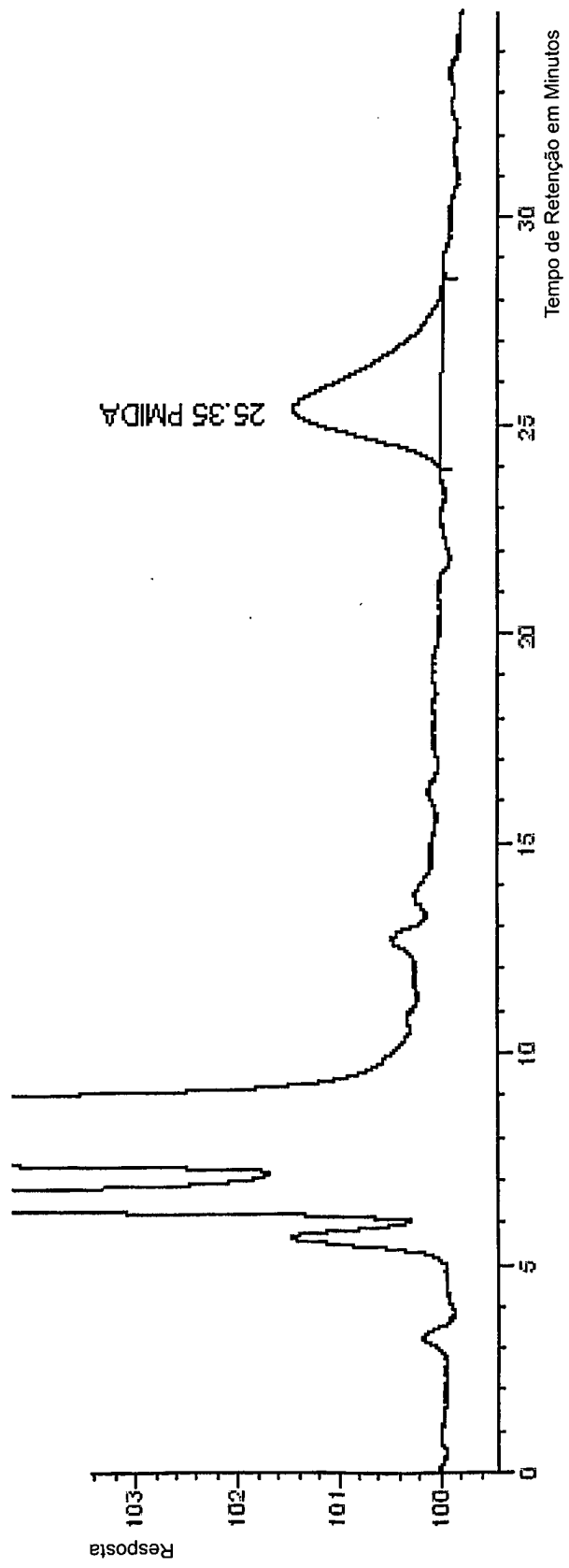
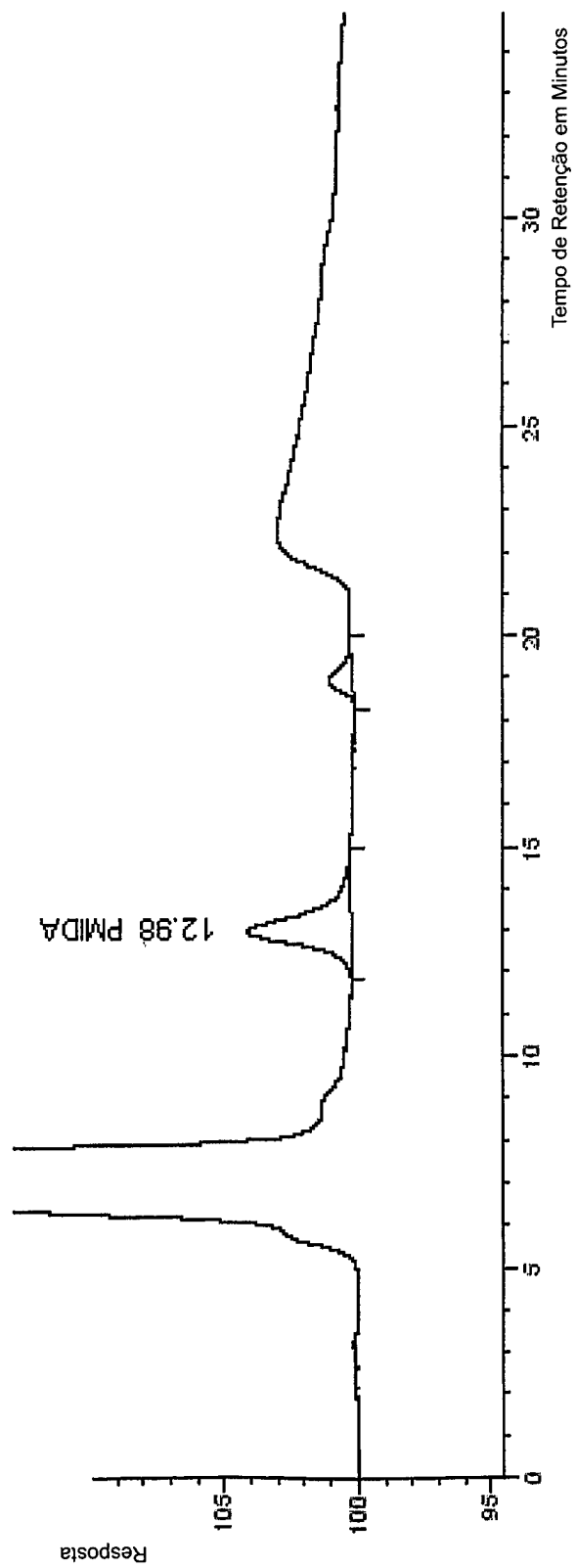


FIG. 11



RESUMO

Patente de Invenção: **"MITIGAR NECROSE EM PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO TRATADAS COM FORMULAÇÕES DE GLIFOSATO HERBICIDA"**.

- 5 A presente invenção refere-se de modo geral a métodos melhorados e composições de glifosato herbicida para uso no controle do crescimento de ervas daninhas e vegetação indesejada, e particularmente para uso no controle de ervas daninhas em uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato por aplicação folhear sobre o topo, de
- 10 uma formulação de glifosato herbicida.

020090020632

PI0609260-8

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO PARA SELETIVAMENTE CONTROLAR ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO TENDO TOLERÂNCIA AO GLIFOSATO AUMENTADA EM TECIDOS VEGETATIVOS E REPRODUTIVOS, COMPOSIÇÃO DE GLIFOSATO HERBICIDA ÚTIL PARA MATAR OU CONTROLAR O CRESCIMENTO DE ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSATO E COMPOSIÇÃO DE CONCENTRADO HERBICIDA AQUOSA".

10 Antecedentes da Invenção

A presente invenção refere-se, de modo geral, a métodos melhorados para controlar ervas daninhas em uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato por aplicação folhear de uma formulação de herbicida glifosato sobre o topo. A presente invenção é também
15 direcionada a composições de herbicida glifosato úteis na prática dos métodos de controle de ervas daninhas descritos aqui.

O algodão (isto é, *Gossypium hirsutum*) fornece uma fibra ideal para fabricação têxtil bem como óleo para o consumo humano, alimentação para criação e químicas de base para uma variedade de produtos industriais. A produção
20 de algodão é bem-estabelecida nos Estados Unidos e muitas outras áreas do mundo. Como em outras colheitas cultivadas, ervas daninhas podem causar significantes perdas de produção e requerem controle cuidadoso pelo cultivador quando eles interferem através de sua competição por recursos disponíveis incluindo água, nutrientes e luz. Em algodão, as ervas daninhas podem também impedir a
25 colheita e têm um impacto econômico negativo sobre o cultivador não apenas reduzindo a produção de algodão de fios de linhos, porém também qualidade de gaze. As práticas de controle de erva daninha em algodão têm incluído métodos culturais, mecânicos, biológicos e químicos. Entre estes, o controle de erva daninha química tem sido amplamente adotado juntamente com o uso de métodos de
30 lavoura (por exemplo, preparação de leito de semente, lavoura) e e culturais (por exemplo, rotação de colheita, seleção de campo).

A N-(fosfonometil)glicina, conhecida na técnica química agrícola como

glifosato, é um fitotoxicante altamente eficaz e de amplo espectro comercialmente importante útil no controle do crescimento de sementes germinantes, mudas e emergentes, vegetação herbácea ou lenhosa em maturação e estabilizada, e plantas aquáticas. O glifosato é usado como um herbicida pós-emergente para controlar o crescimento de uma ampla variedade de grama anual e perene e espécies de erva daninha de folha ampla em terras de colheita cultivadas, incluindo produção de algodão, e é o ingrediente ativo na família ROUNDUP de herbicidas disponibilizados pela Monsanto Company (Saint Louis, MO).

Glifosato e sais deste são convenientemente aplicados em formulações herbicidas, geralmente contendo um ou mais tensoativos, aos tecidos folheares (isto é, as folhas ou outros órgãos de fotossintetização) da planta alvo. Após aplicação, o glifosato é absorvido pelos tecidos folheares e translocado em toda a planta. O glifosato não competitivamente bloqueia uma trilha bioquímica importante que é comum para virtualmente todas as plantas. Mais especificamente, o glifosato inibe a trilha de ácido chiquímico que induz à biossíntese de aminoácidos aromáticos. O glifosato inibe a conversão de ácido fosfoenolpirúvico e ácido 3-fosfochiquímico no ácido 5-enolpiruvil-3-fosfochiquímico inibindo a enzima síntese de ácido 5-enolpiruvil-3-fosfochiquímico (síntase de EPSP ou EPSPS) encontrada em plantas.

Avanços em engenharia genética têm fornecido as ferramentas de requisito para transformar algodão e outras plantas cultivadas para conter genes estranhos para a melhora de certas características agronômicas e a qualidade do produto. Uma tal característica de importância agronômica e ambiental particular é a tolerância herbicida, em particular, tolerância ao herbicida de glifosato. Plantas tolerantes ou resistentes ao glifosato podem reduzir a necessidade de lavoura de controlar ervas daninhas, desse modo eficazmente reduzindo a erosão do solo. Além disso, as plantas de colheita tolerantes ao glifosato fornecem simplicidade e flexibilidade maior no alcance do controle adequado de erva daninha.

O algodão tolerante ao glifosato pode ser produzido, por exemplo, introduzindo no genoma da planta, a capacidade de expressar várias enzimas de EPSPS bacterianas ou de planta variantes e nativas, que têm uma menor afinidade para o glifosato e, portanto, retêm sua atividade catalítica na presença de glifosato (Veja, for exemplo, as Patentes U.S. n^{os}

REIVINDICAÇÕES

1. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tendo tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da referida colheita, aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita; e

15 controlar a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação herbicida de glifosato e a frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato à referida colheita e ervas daninhas no referido campo a fim de não induzir significativa necrose de folha nas referidas plantas de algodão da referida colheita.

2. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, caracterizado pelo fato de que compreende:

20 aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas, a formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um agente de proteção em uma concentração suficiente para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato é aplicada à referida planta da referida colheita em uma fase de desenvolvimento especificada sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referi-

da planta da referida colheita.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tem tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos tal que a referida formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da referida colheita sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita.

5. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando pelo menos um nodo reprodutivo está presente na planta da referida colheita.

6. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando seis ou mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita; ou quando dez ou mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita; ou quando doze ou mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita; ou quando quatorze ou mais nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita.

7. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo até e incluindo o derrubamento da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato.

8. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que a formulação herbicida de glifosato é aplicada à referida colheita e ervas daninhas no referido campo quando seis ou mais nodos de folha e não mais do que dez, doze, quatorze, dezesseis, dezoito, vinte ou vinte e cinco nodos de folha estão presentes na planta da referida colheita.

9. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado

pelo fato de que o dano reprodutivo mediado por glifosato à referida planta da referida colheita é quantificado por vazamento de pólen de flor e/ou produção de fios de linho.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo
5 fato de que a referida planta da referida colheita exibe um vazamento de pólen de flor comparável àquele de uma planta transgênica de algodão tolerante ao glifosato na ausência de aplicação folhear de uma formulação herbicida de glifosato após os quatro estágios de nodo de folha.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo
10 fato de que a referida planta da referida colheita exibe uma produção de fios de linho comparável àquele de uma planta transgênica de algodão tolerante ao glifosato na ausência de aplicação folhear de uma formulação herbicida de glifosato após os quatro estágios de nodo de folha.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
15 11, caracterizado pelo fato de que a necrose de folha na referida colheita é quantificado para a área de lesões necróticas sobre a superfície das folhas das referidas plantas da referida colheita e onde lesões necróticas sobre a superfície das folhas das referidas plantas da referida colheita na média responsável por não mais do que cerca de 25% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 20% da área
20 total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 15% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 10% da área total da folha das referidas plantas da referida colheita; ou não mais do que cerca de 5% da área total
25 da folha das referidas plantas da referida colheita.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a
12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção inibe significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido
30 N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presentes na formulação herbicida de glifosato inibindo a formação de radicais livres fitotóxicos nas referidas plantas da referida colheita.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um adjuvante em uma concentração selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido adjuvante compreende um poliglicosídeo de alquila, um diol, um triol, um poliol, uma dialcanolamina, uma trialcanolamina, um polialquilenoglicol, um dialquilenoglicol, um trialquilenoglicol, um éster de álcool poliídrico, uma amida alcoxilada, um alquilfenol alcoxilado, um arilfenol alcoxilado, um alcoxilado de álcool graxo, ou um alcoxilado de álcool.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção é selecionado do grupo consistindo em íons de metal, antioxidantes, umectantes, compostos absorventes de luz, e misturas destes.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um íon de metal que é sujeito à formação de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste, a formação de tal complexo ou sal sendo eficaz para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida formulação de glifosato herbicida.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pe-

lo fato de que um íon de metal é polivalente.

19. Método de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que um íon de metal é um íon de metal de transição.

20. Método de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que um íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, antimônio, ferro, cromo, níquel, manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, titânio, molibdeno, estanho, bário e misturas destes.

21. Método de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que um íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, cobre, ferro, zinco e misturas destes.

22. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que um agente de proteção compreende uma mistura de íons de metal de ferro e zinco ou uma mistura de íons de metal de ferro e cobre.

23. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um antioxidante.

24. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um umectante.

25. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e o referido agente de proteção compreende um composto absorvente de luz.

26. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 25, caracterizado pelo fato de que a referida formulação de herbicida glifosato compreende o referido agente de proteção e a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação herbicida de glifosato e a frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato à referida colheita e ervas daninhas no referido campo é tal que a taxa de aplicação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste seja maior do

que cerca de 2,5 g de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético equivalente/hectare.

27. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste presentes na formulação herbicida de glifosato e a frequência de aplicação da formulação herbicida de glifosato à referida colheita e ervas daninhas no referido campo são controladas tal que a taxa de aplicação de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético e sais deste seja não mais do que cerca de 2,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 2,2 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 2 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1,7 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1,2 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 1 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 0,7 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 0,5 g de equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare; ou não mais do que cerca de 0,25 g de equivalente ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hectare.

28. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato tendo tolerância ao glifosato aumentada em tecidos vegetativos e reprodutivos, caracterizado pelo fato de que compreende:

quando pelo menos cinco nodos de folha estão presentes em uma planta de algodão da referida colheita, aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas sem incorrer em significativo dano reprodutivo mediado por

glifosato à referida planta da referida colheita, em que a formulação herbicida de glifosato também compreende ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um adjuvante exceto uma alquilamina alcóxilada, o referido adjuvante estando presente em uma quantidade eficaz para diminuir a permeabilidade da membrana celular na referida colheita para diminuir a captação celular do referido ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste na referida colheita tratada com a referida formulação quando comparado às colheitas tratadas com uma mistura de aplicação tendo a mesma composição como a referida formulação exceto que uma alquilamina alcóxilada é substituída pelo referido adjuvante.

29. Método para seletivamente controlar ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, caracterizado pelo fato de que compreende:

aplicar à folhagem da referida colheita e ervas daninhas uma quantidade suficiente de uma formulação herbicida de glifosato para controlar o crescimento das referidas ervas daninhas, a formulação herbicida de glifosato compreendendo N-(fosfonometil)glicina, predominantemente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina e sais de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste e um agente de proteção compreendendo um adjuvante, em que a concentração do referido adjuvante na formulação herbicida de glifosato é selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

30. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o referido adjuvante compreende um poliglicosídeo de alquila, um diol, um triol, um poliol, uma dialcanolamina, uma trialcanolamina, um polialquilenoglicol, um dialquilenoglicol, um trialquilenoglicol, um éster de

álcool poliidríco, uma amida alcoxilada, um alquilfenol alcoxilado, um arilfenol alcoxilado, um alcoxilado de álcool graxo, ou um alcoxilado de álcool.

31. Método de acordo com a reivindicação 29 ou 30, caracterizado pelo fato de que compreende também um sal de N-(fosfonometil)glicina exceto amônio ou diamônio.

32. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que um genoma das plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende uma ou mais moléculas de DNA selecionado do grupo consistindo em SEQ ID NO:1, SEQ ID NO:2, SEQ ID NO:3, e SEQ ID NO:4; ou

o genoma das plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato em um método de amplificação de DNA produz um amplicon compreendendo SEQ ID NO:1 ou SEQ ID NO:2; ou

as plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende uma característica tolerante ao glifosato que é geneticamente ligado a um complemento de um ácido polinucleico marcador, e a molécula de ácido polinucleico marcador é homóloga ou complementar a uma molécula de DNA selecionada do grupo consistindo em SEQ ID NO:1 e SEQ ID NO:2.

33. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado pelo fato de que a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende plantas de algodão desenvolvidas de semente de evento de algodão designada MON 88913 e tendo semente representativa depositada com American Type Culture Collection (ATCC) com Acesso Nº PTA-4854 ou progênie deste tolerante ao glifosato.

34. Método de acordo com a reivindicação 3 ou 29, caracterizado pelo fato de que a colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato compreende plantas de algodão desenvolvidas de semente de evento de algodão designada 1445 ou progênie deste tolerante ao glifosato e a fase de desenvolvimento especificada ocorre quando quatro ou menos nodos de folhas estão presente na planta da referida colheita.

35. Composição de glifosato herbicida útil para matar ou controlar o crescimento de ervas daninhas em um campo contendo uma colheita

de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, caracterizada pelo fato de que compreende:

N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta;

5 Ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e

a agente de proteção em uma concentração suficiente para inibir
significante necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-
(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na composição de glifosa-
to herbicida, o referido agente de proteção selecionado do grupo consistindo
10 em íons de metal, antioxidantes, umectantes, compostos absorventes de luz,
e misturas destes.

36. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que um agente de proteção compreende um íon de metal que é sujeito à formação de um complexo ou sal com
15 ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste, a formação de tal complexo ou sal sendo eficaz para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-
(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição
20 de glifosato herbicida.

37. Composição de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo fato de que o referido íon de metal é polivalente.

38. Composição de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo fato de que o referido íon de metal é um íon de metal de transição.

25 39. Composição de acordo com a reivindicação 36 ou 37, caracterizada pelo fato de que um íon de metal é selecionado do grupo consistindo em alumínio, antimônio, ferro, cromo, níquel, manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, titânio, molibdênio, estanho, bário e misturas destes.

40. Composição de acordo com a reivindicação 39, caracterizada pelo fato de que um íon de metal é selecionado do grupo consistindo em
30 alumínio, cobre, ferro, zinco e misturas destes.

41. Composição de acordo com a reivindicação 40, caracteriza-

da pelo fato de que um agente de proteção compreende uma mistura de íons de metal de ferro e zinco ou uma mistura de íons de metal de ferro e cobre.

5 42. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 41, caracterizada pelo fato de que um íon de metal agente de proteção compreende um íon de metal polivalente selecionado de íons de metal polivalente selecionado de ferro, alumínio, zinco e cobre e misturas destes.

10 43. Composição de acordo com a reivindicação 42, caracterizada pelo fato de que um íon de metal agente de proteção compreende íons de ferro polivalente.

15 44. Composição de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de que um íon de metal agente de proteção é derivado de um composto selecionado do grupo consistindo em sulfato férrico, cloreto férrico, sais de ferro de ácidos di-, tri- e outros policarboxílicos e misturas destes.

20 45. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 44, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é pelo menos de cerca de 0,15:1, pelo menos cerca de 0,2:1, pelo menos cerca de 0,25:1, pelo menos cerca de 0,3:1, pelo menos cerca de 0,35:1, pelo menos cerca de 0,4:1, pelo menos cerca de 0,45:1, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 0,55:1, pelo menos cerca de 0,6:1, pelo menos cerca de 0,65:1, pelo menos cerca de 0,7:1, pelo menos cerca de 0,75:1, pelo menos cerca de 0,8:1, pelo menos cerca de 0,85:1, pelo menos cerca de 0,9:1 ou
25 pelo menos cerca de 0,95:1.

30 46. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 45, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é não mais do que cerca de 25:1, não mais do que cerca de 20:1, não mais do que cerca de 15:1, não mais do que cerca de 10:1, não mais do que cerca de 5:1, não mais do que cerca de 4:1, não mais do que cerca de 3:1 ou não mais do que cerca de 2,5:1.

47. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 46, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 0,5:1 a cerca de 25:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de 4:1, de cerca de 1:1 a cerca de 3:1, de cerca de 1:1 a cerca de 2.5:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de 2:1.

48. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 47, caracterizada pelo fato de que uma composição é na forma de um concentrado e a composição também compreende um ligando solubilizante para ajudar na manutenção do íon de metal em solução durante a preparação da composição de concentrado de modo que o íon de metal seja disponível na forma de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste.

49. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que um íon de metal compreende ferro polivalente derivado de sulfato férrico, cloreto férrico ou óxido de ferro e a composição compreende o sal de potássio de N-(fosfonometil)glicina.

50. Composição de acordo com a reivindicação 48 ou 49, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante é selecionado do grupo consistindo em poliácidos, ácidos de hidroxila, um anidrido, éster, amida, sal de haleto ou precursor deste, compostos de poliidroxi, aminoácidos, proteínas, polissacarídeos e misturas destes.

51. Composição de acordo com a reivindicação 50, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante compreende um ácido policarboxílico.

52. Composição de acordo com a reivindicação 51, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante compreende ácido cítrico.

53. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 48 a 52, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante está presente na composição em excesso molar com relação ao íon de metal.

54. Composição de acordo com a reivindicação 53, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de ligando solubilizante para íon de metal é de cerca de 1.5:1 a cerca de 4:1.

55. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que um agente de proteção compreende um antioxidante selecionado para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição de glifosato herbicida.

56. Composição de acordo com a reivindicação 55, caracterizada pelo fato de que o antioxidante é selecionado do grupo consistindo em hidroquinona, resorcinol, BHA, BHT e misturas destes.

57. Composição de acordo com a reivindicação 55 ou 56, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de antioxidante para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 50:1 a cerca de 1:1, de cerca de 40:1 a cerca de 1:1, de cerca de 30:1 a cerca de 1:1, de cerca de 20:1 a cerca de 1:1, de cerca de 15:1 a cerca de 1:1, de cerca de 10:1 a cerca de 1:1, de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:1, ou de cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

58. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que um agente de proteção compreende um umectante selecionado para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição de glifosato herbicida.

59. Composição de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que um umectante é higroscópico e substancialmente não-ionizável em água.

60. Composição de acordo com a reivindicação 58 ou 59, carac-

terizada pelo fato de que um umectante compreende um álcool de poliidróxi.

61. Composição de acordo com a reivindicação 60, caracterizada pelo fato de que um umectante é selecionado do grupo consistindo em sorbitol, xilitol, inositol, manitol, pantotenol, glicerol e derivados e misturas destes.

62. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 58 a 61, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de umectante para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de 1000:1 a cerca de 1:1, de cerca de 500:1 a cerca de 1:1, de cerca de 250:1 a cerca de 1:1, de cerca de 100:1 a cerca de 1:1, de cerca de 50:1 a cerca de 1:1, de cerca de 40:1 a cerca de 1:1, de cerca de 30:1 a cerca de 1:1, de cerca de 20:1 a cerca de 1:1, de cerca de 15:1 a cerca de 1:1, de cerca de 10:1 a cerca de 1:1, de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:1, ou de cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

63. Composição de glifosato herbicida de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que um agente de proteção compreende um composto absorvente de luz selecionado para inibir significativa necrose de folha na referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na referida composição de glifosato herbicida

64. Composição de acordo com a reivindicação 63, caracterizada pelo fato de que um composto absorvente de luz compreende uma tinta.

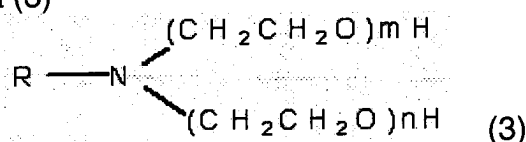
65. Composição de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de que um composto absorvente de luz compreende sal de trissódio de 3-carbóxi-5-hidróxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenilazopirazol.

66. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 65, caracterizada pelo fato de que a composição também compreende um componente tensoativo.

67. Composição de acordo com a reivindicação 66, caracterizada pelo fato de que um tensoativo compreende pelo menos um tensoativo selecionado de tensoativos catiônicos, tensoativos não iônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos anfotéricos, tensoativos híbridos e misturas destes.

68. Composição de acordo com a reivindicação 67, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende um tensoativo catiônico selecionado do grupo compreendendo alquilaminas, alquileteraminas, alcóxilatos de alquilamina, alcóxilatos de alquileteramina, alquilaminas quaternárias, alquileteraminas quaternárias, alquilaminas quaternárias alcóxiladas, alquileteraminas alcóxiladas quaternárias, acetatos de alquilamina, óxidos de amina, óxidos de amina alcóxilada, óxidos de eteramina alcóxilada, e sais e misturas destes.

69. Composição de acordo com a reivindicação 68, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende a alquilamina etoxilada de fórmula (3)



em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono.

70. Composição de acordo com a reivindicação 67, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende um tensoativo não iônico selecionado do grupo compreendendo alquilpoliglicosídeos, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol etoxilado, óleo de castor etoxilado, ésteres de açúcar reduzido etoxilados, ésteres de álcool polihídrico, amidos etoxilados, ésteres de polietileno glicol etoxilados, fenóis de alquila etoxilados, arilfenóis etoxilados, álcool graxo etoxilado, copolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de propileno, organossilicones, flúor-orgânicos e misturas destes.

71. Composição de acordo com a reivindicação 67, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende um tensoativo aniônico selecionado do grupo compreendendo ácidos graxos, sabões graxos, sulfatos de alquila, óleos sulfatados, sulfatos de éter, sulfonatos, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfonatos de alquila, sulfossuccinatos, amidas sulfonadas, isotionatos, sarcosinatos, fosfatos, e misturas destes.

72. Composição de acordo com a reivindicação 67, caracteriza-

da pelo fato de que um componente tensoativo compreende um tensoativo anfotérico selecionado do grupo compreendendo betaínas, imidazolínicos, hidroxietilglicinas de alquila e alquilaminadipropionatos.

73. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 72, caracterizada pelo fato de que uma composição é um concentrado aquoso e a quantidade de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4 ou 5 gramas por litro da composição em uma base de equivalente ácido.

74. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 73, caracterizada pelo fato de que uma composição também compreende um tensoativo de alquilglicosídeo, em que a alquila tem de 4 a 18 átomos de carbono e o referido tensoativo contém de 1 a 3 unidades de glicosídeo por unidade de alquila.

75. Composição de acordo com a reivindicação 74, caracterizada pelo fato de que uma composição também compreende um tensoativo de alquilamina alcoilada, em que um grupo de alcóxi é etóxi ou propóxi, o grau de alcoilação é de 1 a 15 e o grupo de alquila tem de 8 a 22 átomos de carbono.

76. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 75, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de sódio, sal de potássio, sal de amônio, sal de diamônio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, sal de sulfoxônio, e misturas ou combinações destes.

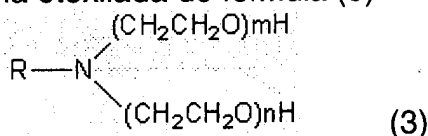
77. Composição de acordo com a reivindicação 76, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de potássio.

78. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 77, caracterizada pelo fato de que uma composição é um concentrado aquoso e a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta é pelo menos de cerca de 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base

de equivalente ácido.

79. Composição de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta não é maior do que cerca de 2 % em peso e a concentração de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que 0,0012 % em peso.

80. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 79, caracterizada pelo fato de que um glifosato está predominantemente na forma do sal de potássio de N-(fosfonometil)glicina e a composição também compreende um componente tensoativo compreendendo um tensoativo de alquilamina etoxilada de fórmula (3)



em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono.

81. Composição de concentrado herbicida aquosa, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos cerca de 360 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta e menos do que 5 gramas por litro (em uma base de equivalente ácido) de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste, em que:

a composição também compreende ácido aminometilfosfônico e a relação de peso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste para ácido aminometilfosfônico não é maior do que 0,25:1; ou

a composição também compreende pelo menos um tensoativo exceto um alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado; ou

a N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente na forma do sal de potássio, dipotássio, monoamônio, diamônio, sódio, monoetanolamina, n-propilamina, etilamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina ou trimetilsulfônio desta; ou

a composição também compreende um componente tensoativo

compreendendo an alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado;
ou

a N-(fosfonometil)glicina está presente predominantemente na forma do sal de isopropilamina desta.

5 82. Composição de acordo com a reivindicação 81, caracterizada pelo fato de que a quantidade de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste é menor do que 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3 ou 4 gramas por litro da composição em uma base de equivalente ácido.

10 83. Composição de acordo com a reivindicação 81 ou 82, caracterizada pelo fato de que a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta é pelo menos de cerca de 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de equivalente ácido.

15 84. Composição de acordo com a reivindicação 81, caracterizada pelo fato de que uma composição compreende pelo menos um tensoativo exceto uma alquil amina alcoxilada ou um éster de fosfato alcoxilado ou a composição compreende um componente tensoativo compreendendo an alquilamina alcoxilada e um éster de fosfato alcoxilado e N-
20 (fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de sódio, sal de potássio, sal de amônio, sal de diamônio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, sal de sulfoxônio, e misturas ou combinações destes.

25 85. Composição de acordo com a reivindicação 84, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de potássio.

 86. Composição de acordo com a reivindicação 85, caracterizada pelo fato de que compreende também outro sal de N-(fosfonometil)glicina.

30 87. Composição de glifosato herbicida útil para matar ou controlar o crescimento de ervas daninhas em um campo contendo uma colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato, caracterizada

pelo fato de que compreende:

N-(fosfonometil)glicina predominantemente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina e sais de alcanolamina de N-(fosfonometil)glicina;

5 Ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste; e
um agente de proteção compreendendo um adjuvante em uma concentração selecionada tal que a taxa de transferência de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste para dentro dos tecidos folheares
10 da referida colheita de plantas transgênicas de algodão tolerantes ao glifosato seja suficientemente lenta para inibir significativa necrose de folha na referida colheita induzida por ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste presente na formulação de glifosato herbicida.

88. Composição de acordo com a reivindicação 87, caracterizada pelo fato de que o referido adjuvante é selecionado do grupo consistindo em um poliglicosídeo de alquila, um diol, um triol, um poliol, uma dialcanolamina, uma trialcanolamina, um polialquilenoglicol, um dialquilenoglicol, um trialquilenoglicol, um éster de álcool poliédrico, uma amida alcoxilada, um alquilfenol alcoxilado, um arilfenol alcoxilado, um alcoxilado de álcool graxo,
20 um alcoxilado de álcool e misturas destes.

89. Composição de acordo com a reivindicação 88, caracterizada pelo fato de que compreendendo também um sal de N-(fosfonometil)glicina exceto amônio ou diamônio.

90. Composição de glifosato herbicida útil para matar ou controlar o crescimento de vegetação indesejada e composição de glifosato herbicida na forma de um concentrado aquoso, caracterizada pelo fato de que compreende:

N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta, a concentração da referida N-(fosfonometil)glicina ou um sal agronomicamente aceitável desta sendo pelo menos cerca de 360, 370, 380, 390,
30 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 ou 600 ou mais gramas por litro em uma base de

equivalente ácido;

Ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou sal deste;

um íon de metal que é sujeito à formação de um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste, em que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é pelo menos de cerca de 0,4:1, pelo menos cerca de 0,45:1, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 0,55:1, pelo menos cerca de 0,6:1, pelo menos cerca de 0,65:1, pelo menos cerca de 0,7:1, pelo menos cerca de 0,75:1, pelo menos cerca de 0,8:1, pelo menos cerca de 0,85:1, pelo menos cerca de 0,9:1 ou pelo menos cerca de 0,95:1; e

um componente tensoativo compreendendo pelo menos um tensoativo catiônico.

91. Composição de acordo com a reivindicação 90, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sal de amônio, sal de diamônio, sais de alquilamina, sais de alcanolamina, sais de alquilsulfônio, sais de sulfoxônio e misturas e combinações destes.

92. Composição de acordo com a reivindicação 91, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sal de sódio, sal de potássio, sal de isopropilamina, sal de etanolamina, sal de trimetilsulfônio, e misturas ou combinações destes.

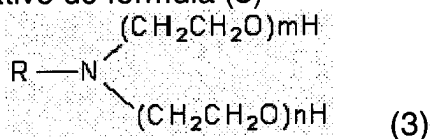
93. Composição de acordo com a reivindicação 91, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma de um sal agronomicamente aceitável deste selecionado do grupo consistindo em sais de metal de álcali, sais de alquilamina, e misturas ou combinações destes.

94. Composição de acordo com a reivindicação 93, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de isopropilamina.

95. Composição de acordo com a reivindicação 93, caracterizada pelo fato de que a N-(fosfonometil)glicina está predominantemente presente na forma do sal de potássio.

96. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 95, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende um tensoativo catiônico selecionado do grupo compreendendo alquilaminas, alquileteraminas, alcoxilatos de alquilamina, alcoxilatos de alquileteramina, alquilaminas quaternárias, alquileteraminas quaternárias, alquilaminas quaternárias alcoxiladas, alquileteraminas quaternárias alcoxiladas, acetatos de alquilamina, óxidos de amina, óxidos de amina alcoxilada, óxidos de eteramina alcoxilada, e sais e misturas destes.

97. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 95, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende um tensoativo de fórmula (3)



em que $m + n$ é entre cerca de 2 e cerca de 25 e R é um grupo de alquila de cadeia ramificada ou linear tendo de cerca de 12 a cerca de 22 átomos de carbono.

98. Composição de acordo com a reivindicação 97, caracterizada pelo fato de que um componente tensoativo compreende uma mistura de coco alcoxilado e aminas de sebo.

99. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 98, caracterizada pelo fato de que o referido íon de metal é polivalente.

100. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 99, caracterizada pelo fato de que um íon de metal agente de proteção compreende um íon de metal polivalente selecionado de íons de metal polivalente selecionado de ferro, alumínio, zinco e cobre e misturas destes.

101. Composição de acordo com a reivindicação 100, caracterizada pelo fato de que um agente de proteção íon de metal compreende íons de ferro polivalente.

102. Composição de acordo com a reivindicação 101, caracterizada pelo fato de que um íon de metal agente de proteção é derivado de um composto selecionado do grupo consistindo em sulfato férrico, cloreto férrico, sais de ferro de ácidos di-, tri- e outros policarboxílicos e misturas destes.

5 103. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 102, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é não mais do que cerca de 25:1, não mais do que cerca de 20:1, não mais do que cerca de 15:1, não mais do que cerca de 10:1, não mais do que cerca de 5:1,
10 não mais do que cerca de 4:1, não mais do que cerca de 3:1 ou não mais do que cerca de 2.5:1.

104. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 103, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de íons de metal para equivalente de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético é de cerca de
15 0,5:1 a cerca de 25:1, de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, de cerca de 1:1 a cerca de
20 4:1, de cerca de 1:1 a cerca de 3:1, de cerca de 1:1 a cerca de 2.5:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de 2:1.

105. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 90 a 104, caracterizada pelo fato de que uma composição também compreende um ligando solubilizante para ajudar na manutenção do íon de
25 metal em solução durante a preparação da composição de concentrado de modo que o íon de metal esteja disponível para formar um complexo ou sal com ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um ânion formado por desprotonação ou desprotonação parcial deste.

106. Composição de acordo com a reivindicação 105, caracterizada pelo fato de que um íon de metal compreende ferro polivalente derivado de sulfato férrico, cloreto férrico ou óxido de ferro e a composição compreende o sal de potássio de N-(fosfonometil)glicina.
30

107. Composição de acordo com a reivindicação 105 ou 106, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante é selecionado do grupo consistindo em poliácidos, ácidos de hidroxila, um anidrido, éster, amida, sal de haleto ou precursores destes, compostos de polihidróxi, amino-
5 ácidos, proteínas, polisacarídeos e misturas destes.

108. Composição de acordo com a reivindicação 107, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante compreende um ácido policarboxílico.

109. Composição de acordo com a reivindicação 108, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante compreende ácido cítrico.
10

110. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 105 a 109, caracterizada pelo fato de que um ligando solubilizante está presente na composição em excesso molar com relação ao íon de metal.

111. Composição de acordo com a reivindicação 110, caracterizada pelo fato de que uma relação molar de ligando solubilizante para íon de
15 metal é de cerca de 1.5:1 a cerca de 4:1.

PI 0609260-8

RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO PARA SELETIVAMENTE CONTROLAR
ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE
PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSA-
5 TO TENDO TOLERÂNCIA AO GLIFOSATO AUMENTADA EM TECIDOS
VEGETATIVOS E REPRODUTIVOS, COMPOSIÇÃO DE GLIFOSATO
HERBICIDA ÚTIL PARA MATAR OU CONTROLAR O CRESCIMENTO DE
ERVAS DANINHAS EM UM CAMPO CONTENDO UMA COLHEITA DE
PLANTAS TRANSGÊNICAS DE ALGODÃO TOLERANTES AO GLIFOSA-
10 TO E COMPOSIÇÃO DE CONCENTRADO HERBICIDA AQUOSA".

A presente invenção refere-se de modo geral a métodos melho-
rados e composições de glifosato herbicida para uso no controle do cresci-
mento de ervas daninhas e vegetação indesejada, e particularmente para
uso no controle de ervas daninhas em uma colheita de plantas transgênicas
15 de algodão tolerantes ao glifosato por aplicação folhear sobre o topo, de
uma formulação de glifosato herbicida.