

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 894**

51 Int. Cl.:

A01N 27/00 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2006** **PCT/US2006/007426**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2006** **WO06094126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2006** **E 06736701 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 1855527**

54 Título: **Composiciones herbicidas que contienen limoneno**

30 Prioridad:

02.03.2005 US 71398

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.11.2017

73 Titular/es:

AVENGER PRODUCTS, LLC (100.0%)
1585 West Mission Boulevard
Pomona, CA 91766, ES

72 Inventor/es:

SMITH, FRANK;
JANKAUSKAS, JOSEPH y
MESSERSCHMIDT, OLAV

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 643 894 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones herbicidas que contienen limoneno

5 Antecedentes

Esta invención se refiere a mejoras en el campo del tratamiento con herbicidas de las plantas. La invención implica un método de tratamiento con herbicidas de las plantas mediante el cual las plantas y hierbas que no se desean se eliminan mediante el uso de una formulación que es altamente eficaz para matar no selectivamente las plantas con las que contacta. Más particularmente, la invención se refiere a formulaciones herbicidas "de eliminación inmediata" que comprenden un componente de limoneno con actividad herbicida.

A modo de antecedentes, el limoneno es una sustancia química natural que se encuentra en altas concentraciones en cítricos y especias. El limoneno, que se conoce, además, como limoneno de naranja o 1-metil-4-(1-metiletenil)ciclohexeno o 4-isopropenil-1-metil ciclohexeno, se produce naturalmente en diversos aceites etéreos, particularmente en aceites de limón, naranja, lima, pomelo, eneldo y bergamota. Tiene una fórmula química de $C_{10}H_{16}$, un peso molecular de 136,2, y contiene 88,1 % de Carbono y 11,8 % de Hidrógeno en peso. La forma d del limoneno es un líquido que tiene un punto de ebullición de 175,5-176 grados centígrados.

Algún limoneno se prepara por extracción a partir de plantas de la familia de la menta, una gran cantidad se obtiene a partir de aceites cítricos, que tienen típicamente limoneno en un 80-90 %, y alguno se obtiene a partir de aceite de pino. Por ejemplo, el d-limoneno puede obtenerse a partir de la extracción con vapor de cáscaras de cítricos de naranja, limón, lima, pomelo y bergamota. Algunas de las extracciones pueden contener tanto como un 90 % de d-limoneno; sin embargo, para producir grados técnicos de d-limoneno de mayor pureza, es decir, de más que aproximadamente 95 %, se requiere la destilación de los aceites. El d-Limoneno puede, además, sintetizarse químicamente. El d-Limoneno tiene un agradable aroma de cítricos y puede usarse adecuadamente en cualquier ambiente de vida.

Además de los usos como aditivos de sabor en una amplia variedad de alimentos y bebidas y de los usos en materiales de perfume, el d-limoneno se usa, además, en productos de limpieza domésticos e industriales. Se encuentra disponible fácilmente de fuentes comerciales tales como la Florida Chemical Company, Inc., y se encuentra disponible en tres grados diferentes, denominados grado técnico/sin tratar, grado alimenticio y grado limón-lima. El grado alimenticio comprende aproximadamente un 97 % de d-limoneno, el grado técnico/sin tratar aproximadamente un 95 %, y el grado de lima-limón aproximadamente un 70 %, de manera que el resto en cada caso se constituye por otros hidrocarburos terpénicos y compuestos oxigenados.

El limoneno se ha convertido en un producto químico industrial valioso. Se usa como solvente y agente de limpieza (en la fabricación de aceite de pino sintético), como expectorante, como agente humectante y dispersante, como monómero en la fabricación de diversas resinas poliméricas, como saborizante en muchos productos alimenticios y como precursor en la síntesis de la carvona saborizante, y como inhibidor de la polimerización en el almacenamiento del monómero de tetrafluoroetileno que se usa en la fabricación de politetrafluoroetileno (PTFE). Se usa, además, en muchos jabones y perfumes por su sabor y olor similar al del limón. En adición, el limoneno es un ingrediente activo registrado en al menos 15 productos pesticidas que se usan como insecticidas, repelentes de insectos y repelentes de perros y gatos. Por ejemplo, los productos pesticidas que contienen limoneno se usan para el control de pulgas y garrapatas en mascotas, como una pulverización insecticida, repelentes para perros y gatos, un mantel repelente de moscas, un larvicida para mosquitos, y un repelente de insectos para uso en seres humanos.

El limoneno es de toxicidad aguda relativamente baja cuando se ingiere por vía oral. La Food and Drug Administration de los Estados Unidos considera al limoneno Generalmente Reconocido como Seguro (GRAS) como un aditivo o saborizante alimenticio, y como un aditivo de fragancia. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha concedido al limoneno una exención del requisito de tolerancia cuando se utiliza como ingrediente inerte en formulaciones de plaguicidas y cuando se usa como mantel repelente de insectos.

De regreso ahora a la consideración de los herbicidas, una amplia variedad de productos químicos se usan para controlar las malas hierbas en la industria agrícola y para controlar la vegetación no deseada en la industria del paisajismo. El objetivo de los herbicidas es evitar que las malas hierbas y las plantas no deseadas compitan con un cultivo deseado en el caso de los usos agrícolas, o compitan con la vegetación preferida en aplicaciones de paisajismo.

En la actualidad, hay dos clases principales de productos químicos herbicidas que se usan en conexión con plantas terrestres, que es el objeto de la presente invención. En particular, los herbicidas se separan generalmente en aquellos que tienen una acción por "contacto" sobre las plantas, y aquellos que tienen una acción "sistémica" sobre las plantas. Algunos herbicidas tienen una acción por contacto y sistémica en las plantas. Otros tipos de herbicidas actúan de otras maneras, tales como, por ejemplo, como esterilizantes del suelo.

Los herbicidas pueden ser selectivos o no selectivos. Los herbicidas selectivos, por ejemplo, el "Treflan" (trifluralina), pueden usarse para la destrucción selectiva de ciertos tipos de hierbas. Los herbicidas no selectivos tales como el

"Roundup" (glifosato) pueden usarse como un herbicida general para destruir o controlar muchos tipos diferentes de plantas y hierbas.

A lo largo de los años se desarrolló un gran número de herbicidas y hormonas vegetales. En los primeros días se usaron compuestos inorgánicos tales como clorato de sodio y arsenito de sodio y diversos compuestos de borato. Se desarrollaron, además, otros herbicidas orgánicos tales como N-fenilcarbamato, "Radox", y otros compuestos fenoxi clorados. En adición, los desechos industriales eran muy comunes. Posteriormente, se desarrollaron los herbicidas tipo hormona 2,4-D (ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético) y ácido 2,4,5-T (2,4,5-tricloro-fenoxiacético), y se volvieron bastante comunes. Se desarrollaron, además, herbicidas orgánicos más complicados y productos químicos patentados tales como "Network" o "Roundup" (ambos glifosatos).

En muchos casos los herbicidas tienen efectos nocivos. Por ejemplo, pueden envenenar los cultivos beneficiosos, afectar a otras plantas o animales, y/o envenenar el suelo. En adición, muchas composiciones herbicidas presentes en el mercado son altamente tóxicas para los seres humanos y los animales domésticos. La mayoría de los herbicidas químicos son peligrosos para la humanidad y por lo tanto son peligrosos cuando se inhalan accidentalmente y/o se absorben en el tejido humano y animal. Debido a la preocupación generalizada por los efectos secundarios nocivos de los herbicidas actualmente disponibles, y los problemas asociados con su absorción e ingestión por otra materia viva, existe mucha preocupación por el uso a largo plazo de productos químicos complejos y altamente peligrosos, especialmente cuando entran en la cadena alimentaria. Es deseable un herbicida que tenga menor toxicidad.

Recientemente se ha desarrollado un herbicida relativamente no tóxico que tiene ácidos grasos como sus principales constituyentes. Este herbicida tiene un efecto sofocante en las plantas; sin embargo su eficacia se limita particularmente al control de malas hierbas perennes. Otra desventaja es que los ácidos grasos no se transportan o emulsionan fácilmente dentro de un fluido portador o solvente apropiado, lo que disminuye su eficacia global debido a las dificultades encontradas en la administración del herbicida a las plantas.

Se ha sugerido recientemente que el limoneno puede usarse a una alta concentración como un herbicida de eliminación inmediata. En la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.998.335 de Selga et al., se describen composiciones herbicidas de eliminación inmediata, una de las cuales comprende aproximadamente 95-96 % en peso de d-limoneno y aproximadamente 4-5 % de otros componentes. La patente '335 reporta que cuando esta composición se aplicó a la vegetación como una pulverización de gotitas finas (que se dirigía al 60-80 % de cobertura de la vegetación), la mayoría de la vegetación mostró signos visibles de estrés (por ejemplo, marchitez u oscurecimiento) en el intervalo de 2 a 24 horas después de la aplicación del herbicida. Selga et al. reportaron en la patente '335, además, que se ensayó también una mezcla emulsionada del 60 % de d-limoneno con agua y emulsionante comercial. Cuando esta formulación se aplicó a la vegetación descrita anteriormente, la mayoría de la vegetación comenzó a mostrar signos visibles de estrés en el intervalo de 2 a 36 horas.

Una desventaja de los herbicidas que se describen por Selga et al. es que las altas concentraciones y volúmenes de limoneno serían prohibitivos por su costo y engorrosos para la pulverización de grandes áreas. Estas formulaciones presentan, además, retos prácticos que se asocian con la atomización y pulverización eficaz de tales composiciones oleosas o altamente viscosas.

La patente núm. WO 00/49865 A2 describe composiciones que comprenden al menos una ionona, otro terpeno, surfactantes, y alcohol.

La patente núm. WO 97/16975 A1 se refiere a composiciones que tienen al menos un 60 % de limoneno, y con mayor preferencia un 95 % o más de limoneno.

Vaughn et al. en "Volatile Monoterpenes as Potential Parent Structures for New Herbicides", Weed Science, 1993, Vol. 41, páginas 114-119 describe la eficacia relativa de veinte monoterpenos, que incluyen el limoneno, para inhibir la germinación de las semillas de malas hierbas y cultivos.

La patente núm. WO 2004/021787 A1 describe composiciones insecticidas de grado alimenticio eficaces en el control de insectos, pero que no son tóxicas para humanos y animales, la composición comprende D-limoneno, un agente emulsionante no tóxico y un solvente hidrofílico no tóxico.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.741.502 A describe un adyuvante no acuoso para usar con plaguicidas o herbicidas, en donde el adyuvante puede incluir limoneno.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.407.899 A describe composiciones alguicidas y herbicidas que comprenden agentes humectantes terpénicos. Las composiciones incluyen complejos de coordinación de cobre que tienen propiedades alguicidas conocidas.

A la luz de lo anterior, existe una necesidad continua de herbicidas respetuosos con el medio ambiente que tengan mayor eficiencia y eficacia. La presente invención satisface esta necesidad y proporciona una amplia variedad de beneficios y ventajas.

5 Resumen

En una forma, la presente descripción proporciona un método para matar, controlar o suprimir una planta mediante la pulverización sobre una o más hojas de la planta de una composición herbicida líquida que incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5. Como apreciará un experto en la técnica, el limoneno es ácido y cuando se disuelve en agua disminuirá el pH típicamente a un intervalo de aproximadamente 4 a 5.

En otra forma una modalidad de la descripción proporciona un método para matar, controlar o suprimir una planta mediante la pulverización sobre una o más hojas de la planta de una composición herbicida líquida que incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante, un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5, y un componente de aceite que se añade para aumentar la capacidad de la composición para controlar o suprimir la planta.

En otra forma, la descripción proporciona un método para preparar una composición herbicida, el método comprende: (1) proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; (2) diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y (3) mezclar en la composición herbicida un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5. En modalidades alternativas, el modificador de pH puede proporcionarse en la formulación con el componente de limoneno con actividad herbicida y el agente emulsionante, o puede disolverse o dispersarse en el agua antes de la dilución de la formulación.

Aún en otra forma de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas. El estuche incluye un recipiente que contiene un herbicida líquido, el herbicida incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; y las instrucciones, registradas en un medio, para aplicar el herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

En otra forma más de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas, el estuche comprende un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; e instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación para proporcionar una composición herbicida. Se registran en el medio en algunas modalidades, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

En otra modalidad, la divulgación proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; y las instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación con agua y añadir un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5. Se registran en el medio en algunas modalidades, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

La invención proporciona una composición herbicida "de eliminación inmediata" eficaz contra las malas hierbas maduras que incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5, como se define adicionalmente en las reivindicaciones.

En otro aspecto de la descripción, se proporciona un método para matar, controlar o suprimir una planta, que incluye proporcionar una composición herbicida líquida que incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un agente humectante; y pulverizar la composición herbicida sobre una o más hojas de la planta.

La descripción proporciona, además, un método para preparar una composición herbicida que incluye: (1) proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; (2) diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y (3) mezclar en la composición herbicida un agente humectante.

En otra forma de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene un herbicida líquido, el herbicida incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un agente humectante; y las instrucciones, registradas en un medio, para aplicar el

herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

En otra modalidad de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; y las instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación y mezclar en un agente humectante para proporcionar una composición herbicida. Se registran en el medio en algunas modalidades, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

Se proporciona, además, una composición herbicida "de eliminación inmediata" eficaz contra las malas hierbas maduras, la composición incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un agente humectante.

En otro aspecto de la descripción, se proporciona un método para matar, controlar o suprimir una planta, que incluye: (1) proporcionar una composición herbicida líquida que incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante, un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; y (2) pulverizar la composición herbicida sobre una o más hojas de la planta.

En otra forma de la descripción, se proporciona un método para preparar una composición herbicida que incluye: (1) proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; (2) diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y (3) mezclar en la composición herbicida un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5.

La descripción proporciona, además, un método para preparar una composición herbicida, el método incluye: (1) proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; (2) diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y (3) mezclar en la composición herbicida un agente humectante.

En otro aspecto de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene un herbicida líquido, el herbicida incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante, un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; y las instrucciones, registradas en un medio, para aplicar el herbicida a una zona preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

Otro estuche para el quemado no selectivo de plantas que se proporciona por la descripción incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; e instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación y añadir un agente humectante para proporcionar una composición herbicida. Se registran en el medio en algunas modalidades, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

Aún otro estuche para el quemado no selectivo de plantas que se proporciona por la descripción incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; y las instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación con agua y añadir un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5. Se registran en el medio en algunas modalidades, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

En la invención, se proporciona una composición herbicida "de eliminación inmediata" eficaz contra las malas hierbas maduras que incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante, un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor de 5.

Cada una de las diversas modalidades adicionales de métodos, estuches y composiciones descritas anteriormente pueden contener, además, un componente de aceite añadido, tal como un aceite de ricino etoxilado, en el componente de limoneno. La presencia de tal componente de aceite añadido puede aumentar y extender la eficacia de estas modalidades para el quemado, u otra matanza no selectiva, control o supresión de plantas o crecimiento de plantas cuando se aplica.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico de barras que presenta los resultados de la evaluación del marchitamiento a las 2 y 24 horas de un estudio de campo de hierbas comunes y de hojas anchas en césped que se realizó en noviembre de 2004. El análisis estadístico es por el MRT de Duncan ($P < 0,05$). Los tratamientos con la misma letra o combinación de letras no son significativamente diferentes.

La Figura 2 es un gráfico de barras que presenta los resultados de la evaluación del marchitamiento a los 2 y 7 días a partir de un estudio de campo de hierbas comunes y de hojas anchas en césped que se realizó en noviembre de 2004. El análisis estadístico es por el MRT de Duncan ($P < 0,05$). Los tratamientos con la misma letra o combinación de letras no son significativamente diferentes.

La Figura 3 muestra una representación gráfica de los datos presentados en las Figuras 1 y 2.

La Figura 4 es un gráfico de barras que presenta los resultados de la evaluación del color a las 2 y 24 horas de un estudio de campo de hierbas comunes y de hojas anchas en césped que se realizó en noviembre de 2004. El análisis estadístico es por el MRT de Duncan ($P < 0,05$). Los tratamientos con la misma letra o combinación de letras no son significativamente diferentes.

La Figura 5 es un gráfico de barras que presenta los resultados de la evaluación del color a los 2 y 7 días a partir de un estudio de campo de hierbas comunes y de hojas anchas en césped que se realizó en noviembre de 2004. El análisis estadístico es por el MRT de Duncan ($P < 0,05$). Los tratamientos con la misma letra o combinación de letras no son significativamente diferentes.

La Figura 6 muestra una representación gráfica de los datos presentados en las Figuras 4 y 5.

La Figura 7 es un gráfico de barras que presenta los resultados de un estudio de campo en quihuillas que se realizó en la Florida en enero de 2005. Las calificaciones se basan en de 0 a 10 (de sin daños a muertas). El análisis estadístico es por el MRT de Duncan ($P < 0,05$). Los tratamientos con la misma letra o combinación de letras no son significativamente diferentes.

La Figura 8 es un gráfico de barras que presenta los resultados de un estudio en invernadero en quihuillas que se realizó en Michigan en enero de 2005. Las calificaciones se basan en de 0 a 100 % (de sin daños a muertas). El análisis estadístico es por el MRT de Duncan ($P < 0,05$). Los tratamientos con la misma letra o combinación de letras no son significativamente diferentes.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

Con el fin de promover una comprensión de los principios de la invención, se hará ahora referencia a las modalidades descritas en la presente descripción y se usará un lenguaje específico para describir estas. Se contemplan cualesquiera alteraciones y modificaciones adicionales en los fluidos, métodos, dispositivos o estuches que se describen, y cualquier otra aplicación de los principios de la invención tales como se describen en la presente descripción, como le ocurriría normalmente a un experto en la técnica a la que se refiere la invención.

Se descubrió que la eficacia de las composiciones de limoneno como herbicidas de "quemado", no selectivos, puede mejorarse significativamente al aumentar el pH de la composición a un pH mayor que 5, mediante la inclusión de un agente humectante en la composición, o ambos. En consecuencia, esta descripción proporciona en una modalidad un método para matar, controlar o suprimir una planta mediante la administración a las superficies de la planta de una composición herbicida que comprende un componente de limoneno con eficacia herbicida y un agente emulsionante en una emulsión acuosa, en donde la composición tiene un pH mayor que 5. En otra modalidad, la descripción proporciona un método para matar, controlar o suprimir una planta mediante la administración a las superficies de la planta de una composición herbicida que comprende un componente de limoneno con eficacia herbicida y un agente emulsionante en una emulsión acuosa, en donde la composición incluye un agente humectante. Aún en otra modalidad de la descripción, se proporciona un método para matar, controlar o suprimir una planta mediante la administración a las superficies de la planta de una composición herbicida que comprende un componente de limoneno con eficacia herbicida y un agente emulsionante en una emulsión acuosa, en donde la composición tiene un pH mayor que 5 e incluye un agente humectante.

En esta descripción de la invención, el término "herbicida" o "con eficacia herbicida" se refiere a la calidad de ser eficaz para matar, controlar o suprimir una planta cuando al menos una cantidad mínima de la composición herbicida contacta con la planta.

El término "matar" tal como se usa en la presente descripción en relación con un herbicida significa que la porción sobre el suelo de una planta interrumpe irreversiblemente su función normal, y da como resultado típicamente el marchitamiento y el oscurecimiento y/o necrosis de los tejidos normalmente verdes de la planta. Es posible, por

supuesto, que una planta, particularmente una planta perenne, que se mata con este significado, pueda "volver a brotar" y producir un nuevo crecimiento. El término "control" tal como se usa en la presente descripción en relación con un herbicida significa que, en un área tratada, las plantas experimentan al menos una mortalidad de aproximadamente un 90 %. El término "mortalidad" tal como se usa en la presente descripción puede referirse a un porcentaje de plantas individuales en el área de tratamiento que se eliminan, o a un porcentaje de la masa total o superficie total del área de vegetación en el área de tratamiento que experimenta marchitamiento, decoloración, oscurecimiento o necrosis. El término "suprimir" se usa en la presente descripción en relación con un herbicida para significar que, en un área de tratamiento, las plantas experimentan de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 % de mortalidad. La aplicación de una composición herbicida de la invención a la planta hace que la planta, cuando se ponga en contacto con el herbicida, se marchite, se decolore o adquiera un color marrón, lo que da como resultado la necrosis de la hoja ("quemado") y muchas veces la muerte de la planta.

Las composiciones herbicidas de conformidad con muchas modalidades preferidas de la presente invención no son selectivas ni sistémicas, y son eficaces contra casi cualquier vegetación, específicamente contra malas hierbas de jardín y cultivos comunes, tanto anuales como perennes. Son "herbicidas por contacto" en que su acción resulta del contacto con las superficies de las plantas en lugar de por la absorción por la planta. En adición, las formulaciones de la invención son herbicidas "de eliminación inmediata" (es decir, de acción rápida, típicamente en varias horas) o "quemado", los cuales deben pulverizarse sobre una porción sustancial de la parte sobre el suelo de la planta para tener un efecto deseado. Convenientemente, los herbicidas se aplican como un pulverizador de gotitas finas. Además, se cree que los herbicidas de la invención tienen un efecto de quemado óptimo en temperaturas relativamente calientes y condiciones relativamente secas (relativas a las temperaturas y humedad medias para un lugar dado). El ingrediente activo de las presentes composiciones herbicidas tiene la ventaja de ser un producto natural, respetuoso con el medio ambiente, que es poco probable que cause contaminación ambiental o que cree problemas de toxicidad para seres humanos o animales domésticos.

Aunque no se limita por la teoría, se cree que cuando una película delgada de la composición herbicida cubre la totalidad o una parte de las hojas y otros tejidos verdes de una planta objetivo, el componente de limoneno con actividad herbicida, en las condiciones presentes en la composición, puede descomponer o disolver las capas cerosas de la planta, y causa de esta manera que la planta pierda la capacidad de evitar la pérdida de humedad al medio ambiente. Dado que los aceites que contienen limoneno son aceites naturales, las composiciones herbicidas acuosas no tóxicas de la invención son ambientalmente aceptables y tienen poco, si es que tienen algún efecto nocivo sobre los seres humanos, la fauna silvestre y la vegetación no objetivo.

Para fines de claridad, el término "composición herbicida" se usa en la presente descripción para referirse a un líquido que realmente se pone en contacto con una planta, tal como a partir de un pulverizador, para lograr el quemado de conformidad con la invención. Una composición herbicida de la invención puede prepararse y suministrarse a un usuario final como una composición herbicida preparada previamente (o "premezclada" o "preparada para pulverizar") en algunas formas de la invención. En otras formas de la invención, la composición herbicida puede mezclarse por el usuario final en o cerca del lugar donde la composición herbicida se usará mediante la dilución de una formulación de un concentrado herbicida y opcionalmente con la adición de otros ingredientes. Como se usa en la presente descripción, los términos "formulación herbicida" y "concentrado herbicida" y "formulación de un concentrado herbicida" se usan indistintamente para referirse a una formulación de ingredientes de conformidad con la invención que puede diluirse con agua, con la adición opcional de otros ingredientes, para proporcionar una composición herbicida. Esta manera de proporcionar una formulación de un concentrado herbicida puede ser deseable, por ejemplo, cuando la vegetación que cubre una gran área se debe pulverizar, por ejemplo, mediante el uso de un equipo de pulverización comercial, y por lo tanto se necesita un gran volumen de la composición herbicida. En tal caso, puede proporcionarse una formulación herbicida a un usuario final, opcionalmente junta en un estuche, con instrucciones para mezclar la formulación con agua, y tal vez otros ingredientes en o cerca del pulverizador para proporcionar una composición herbicida. Tales formulaciones herbicidas y estuches de herbicidas se describen adicionalmente en la presente descripción, pero se presta atención primero a las composiciones herbicidas de la invención.

De conformidad con la invención, una composición herbicida de quemado, no selectiva incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un solvente hidrofílico, preferentemente agua, y que incluye un agente humectante, o tiene un pH mayor que 5, o incluye un agente humectante y tiene un pH mayor que 5.

El componente de limoneno con actividad herbicida incluye limoneno o un derivado de limoneno en cantidad suficiente para que sea efectivo, cuando se proporciona en una composición herbicida de conformidad con la presente invención, para matar, controlar o suprimir plantas que se ponen en contacto con una cantidad suficiente de la composición herbicida. Se considera que una cantidad suficiente es una cantidad que se pone en contacto una superficie suficiente de las plantas para conseguir un resultado deseado. El componente de limoneno con actividad herbicida puede ser un limoneno puro o sustancialmente puro o un extracto de limoneno, o una composición multicomponente que incluya limoneno. A este respecto, el componente de limoneno con actividad herbicida puede comprender un aceite esencial que incluye limoneno, preferentemente al menos aproximadamente un 8 % en peso de limoneno. Por ejemplo, el limoneno puede proporcionarse en forma de un aceite cítrico, un aceite de pino, un aceite de eucalipto o un aceite de

árbol del té, cualquiera de los cuales puede ser el componente de limoneno con actividad herbicida de conformidad con la invención.

Además, el componente de limoneno con actividad herbicida puede comprender un limoneno modificado, siempre que el limoneno modificado tenga actividad herbicida de conformidad con la invención. Por ejemplo, en base al trabajo que se reportó por otros, parece que la oxigenación del limoneno para proporcionar óxido de limoneno puede mejorar las características de solubilidad en agua mientras mantiene una funcionalidad de quemado similar en comparación con el limoneno sin modificar. Tales compuestos de limoneno modificados se contemplan en la presente invención, y se incluyen expresamente dentro del significado del término "componente de limoneno con actividad herbicida."

En una modalidad preferida, el componente de limoneno con actividad herbicida comprende un aceite cítrico, p. ej., aceite de naranja. En otra modalidad preferida, el componente de limoneno con actividad herbicida comprende d-limoneno derivado de un aceite de cítricos. La fracción del aceite de cítricos que comprende d-limoneno puede separarse por destilación al vacío, o por cualquier otro proceso de separación convencional. El d-limoneno es volátil, y se separa en el destilado. El destilado es una composición altamente concentrada del d-limoneno, que comprende aproximadamente 95-96 % en peso de d-limoneno y aproximadamente 4-5 % en peso de otros componentes. Este destilado puede utilizarse en una composición herbicida de la presente invención.

Aunque es posible usar aceite de cítricos sin refinar, en lugar del destilado al vacío, como se discutió anteriormente, la destilación al vacío (u otro proceso de separación, tal como destilación al vapor (azeotropía), extracción con solvente, extracción supercrítica, etc.) tiene la ventaja de separar el ingrediente con actividad herbicida a partir de componentes de sabor del aceite de cítricos. Los componentes saborizantes forman de esta manera un subproducto valioso, que puede utilizarse, por ejemplo, en productos alimenticios o composiciones farmacéuticas.

Otros terpenos, particularmente monoterpenos, que tienen propiedades herbicidas similares al limoneno en las formulaciones que se proporcionan en la presente descripción se consideran equivalentes al limoneno para los propósitos de la presente invención. Similarmente, otros aceites naturales que tienen un alto contenido en terpenos y que tienen propiedades herbicidas similares a los aceites que contienen limoneno descritos anteriormente en formulaciones como se proporcionan en la presente descripción se consideran equivalentes a los aceites que contienen limoneno para los propósitos de la presente invención. "Alto contenido en terpenos", tal como se usa en la presente descripción se refiere a aquellos aceites naturales que tienen un contenido en terpenos de al menos el 50 %. Es preferible que el aceite natural contenga al menos un 90 por ciento de terpenos. Tales terpenos y aceites naturales que contienen terpenos se incluyen expresamente dentro del significado del término "componente de limoneno con actividad herbicida" tal como se usa en la presente descripción.

Cuando se usa limoneno puro o sustancialmente puro en una composición herbicida de la invención, la composición herbicida incluye de 8 por ciento a 30 por ciento en peso del limoneno y con mayor preferencia de aproximadamente 15 por ciento a aproximadamente 25 por ciento en peso. Se entiende por un experto en la técnica que puede usarse una composición herbicida que tiene una concentración más baja de limoneno para conseguir una respuesta similar mediante la pulverización de un volumen más alto de la composición herbicida sobre la planta (mediante el aumento del volumen aumenta la cantidad de limoneno al que se expone la planta).

Cuando se usa un aceite natural que contiene terpenos, la cantidad de aceite natural en el herbicida dependerá de la cantidad de terpenos en el aceite específico que se use. En una modalidad, la composición herbicida incluye de un 8 por ciento a un 30 por ciento en peso de tal aceite natural y con mayor preferencia de aproximadamente 15 por ciento a aproximadamente 25 por ciento en peso.

Como se analizó anteriormente, el resto de la composición herbicida en esta modalidad comprende agua (u opcionalmente otro solvente hidrofílico), uno o más agentes emulsionantes, y uno o más de un agente humectante y un modificador de pH.

El agente emulsionante es preferentemente un agente emulsionante no tóxico, y puede ser un surfactante u otro agente emulsionante que se conozca en la técnica, o una mezcla de uno o más de estos. Los agentes emulsionantes que se empleen deben ser capaces, cuando se mezclan con agua y con el componente de limoneno con actividad herbicida, de formar una emulsión, preferentemente una emulsión homogénea.

Los agentes emulsionantes útiles incluyen óxido de lauril dimetil amina, polioxipropileno, copolímeros de bloque de polioxietileno, alcohol etoxilato y etoxilato de nonilfenol. El agente emulsionante de conformidad con las reivindicaciones es un aceite de ricino polietoxilado. Se dispone de uno de tales agentes emulsionantes comercialmente bajo el nombre comercial de Alkamuls EL620 originalmente disponible de Rhone Poulenc Co, pero ahora propiedad de Rhodia Inc., que se ubica en 259 Prospect Plains Road, Cranbury, New Jersey 08512.

No es tóxico para los seres humanos y los animales y no causará irritación en la piel o los ojos. Otros agentes emulsionantes disponibles comercialmente que no son tóxicos, tales como los polioxietilenosorbitanos que se suministran por ICI Americas o Sigma Chemical Company, pueden usarse, además, adecuadamente para

formulaciones no reivindicadas. En una modalidad preferida no reivindicada puede usarse un monooleato de polioxietilensorbitán tal como el Tween 80. Tween es una marca registrada de ICI Americas Inc.; 10 Funderne Avenue; Bridgewater, New Jersey 088073300 y puede obtenerse de Sigma-Aldrich, 3050 Spruce St., St. Louis, MO 63103.

5 Los surfactantes tales como surfactantes aniónicos y no iónicos son agentes emulsionantes aceptables para usar en una composición herbicida no reivindicada. Los surfactantes aniónicos preferidos incluyen sales de ácidos grasos, alquil sulfatos, alquil éter sulfonatos y alquil aril sulfonatos. Los surfactantes no iónicos preferidos incluyen surfactantes basados en silicona y etoxilato de nonilfenol. Ejemplos de surfactantes preferidos incluyen aproximadamente 10 por ciento de ácido sulfónico, de aproximadamente 6 por ciento a aproximadamente 7 por ciento de laurilsulfato de sodio, de aproximadamente 8 por ciento a aproximadamente 12 por ciento de alcohol etoxilato y de aproximadamente 1 por ciento a aproximadamente 2 por ciento de sulfonato de olefina.

15 En general, el agente emulsionante debe estar presente en una cantidad suficiente para hacer al componente de limoneno con actividad herbicida miscible en el agua u otro solvente hidrofílico. La composición herbicida contiene de 0,05 por ciento a 10 por ciento en peso de uno o más agentes emulsionantes como se definen en las reivindicaciones, preferentemente de aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 0,5 por ciento en peso y con mayor preferencia de aproximadamente 0,2 por ciento a aproximadamente 0,4 por ciento en peso.

20 Aunque una composición herbicida de la invención comprenderá típicamente una emulsión de un componente de limoneno con actividad herbicida con agua, una composición de la invención puede incluir otro solvente hidrofílico no tóxico en adición al agua, tal como, por ejemplo, etanol, soluciones diluidas de ácido acético, y lo similar.

25 Como se indicó anteriormente, en una modalidad de la invención, la composición herbicida tiene un pH mayor que 5. En otra modalidad, la composición herbicida tiene un pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 10. El pH del limoneno naturalmente ácido puede aumentarse mediante la inclusión de un modificador de pH en la composición herbicida. Ejemplos de modificadores de pH que pueden seleccionarse para usar en relación con la invención incluyen, sin limitación, carbonato de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. En una modalidad preferida, el pH de la composición puede oscilar entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8. En otra modalidad preferida, el intervalo de pH de la composición herbicida es de aproximadamente 8 a aproximadamente 10.

30 Así, en la invención, las composiciones herbicidas, que son adecuadas para su aplicación mediante pulverización, incluyen del 8 % al 30 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 15 % a aproximadamente 25 % en peso de un componente de limoneno con actividad herbicida; de 0,05 % a 10 % p/p %, preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,5 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 0,4 % en peso de un agente emulsionante; un modificador de pH en una cantidad eficaz para mantener un pH deseado mayor que 5 en la composición; y el resto de agua u otro solvente hidrofílico que se selecciona como se define adicionalmente en las reivindicaciones. En una modalidad preferida, se proporciona una composición herbicida que comprende un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % p/p %, un agente emulsionante eficaz para disolver o dispersar el componente de limoneno con actividad herbicida en agua, en una cantidad eficaz, un modificador de pH eficaz para mantener un pH mayor que 5, y agua, como se define adicionalmente en las reivindicaciones.

45 En la invención, la composición herbicida incluye un agente humectante eficaz para mejorar las propiedades humectantes, y posiblemente, además, las propiedades de penetración, de la composición herbicida. Cuando se incluye un agente humectante en una composición herbicida de la invención, la composición pulverizada sobre las malas hierbas u otra vegetación puede aplicarse a una velocidad menor para conseguir un resultado equivalente porque el agente humectante hace que cada gotita de la composición se extienda a una mayor superficie de la planta. Cuando no existe un agente humectante, la composición pulverizada sobre una planta debe cubrir una superficie significativamente mayor de la planta para conseguir un resultado similar.

50 Muchos agentes humectantes adecuados para usar en herbicidas se conocen por un experto en la técnica, y se encuentran disponibles comercialmente. Ejemplos de agentes humectantes que pueden seleccionarse para usar en relación con la invención incluyen, sin limitación, etoxilato de nonilfenol y surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos (que incluyen silicona) y aceite de semillas metilado. Agentes humectantes particularmente preferidos son surfactantes de silicona. En una modalidad preferida, la composición incluye de aproximadamente 0,02 % a aproximadamente 1,0 % p/p % de un agente humectante. En otra modalidad preferida, la composición herbicida incluye de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 0,5 % p/p %, con mayor preferencia de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,2 % p/p %, de un agente humectante.

60 Así, en ciertas modalidades preferidas de la invención, las composiciones herbicidas, que son adecuadas para su aplicación por pulverización, incluyen del 8 % al 30 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 15 % a aproximadamente 25 % en peso de un componente de limoneno con actividad herbicida; de 0,05 % a 10 % p/p %, con mayor preferencia aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,5 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 0,4 % en peso de un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado; de aproximadamente 0,02 % a aproximadamente 1,0 % p/p %, con mayor preferencia de aproximadamente 0,05 % a

aproximadamente 0,5 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,2 % en peso de un agente humectante; y el resto de agua. En una modalidad preferida, se proporcionan composiciones herbicidas que comprenden un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % p/p %, un agente emulsionante eficaz para disolver o dispersar el componente de limoneno con actividad herbicida en agua, un agente humectante en una concentración de al menos aproximadamente 0,02 % p/p % y agua.

En aún otra modalidad de la invención, la composición herbicida incluye un agente humectante eficaz para mejorar las propiedades de humectación y penetración de la composición y tiene un pH mayor que 5. En otra modalidad, la composición herbicida, que incluye un agente humectante, tiene un pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 10. Aún en otra modalidad, el pH es de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, y en aún otra modalidad, el pH es de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Ejemplos de agentes humectantes y modificadores de pH que pueden seleccionarse para usar en relación con la invención incluyen los que se describieron anteriormente como ejemplos no limitantes.

Así, en ciertas modalidades preferidas de la invención, las composiciones herbicidas, que son adecuadas para aplicar por pulverización, incluyen del 8 % al 30 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 25 % en peso de un componente de limoneno con actividad herbicida; de 0,05 % a 10 % p/p %, con mayor preferencia aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,5 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 0,4 % en peso de un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado; de aproximadamente 0,02 % a aproximadamente 1,0 % p/p %, con mayor preferencia de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 0,5 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,2 % en peso de un agente humectante; un modificador del pH en una cantidad eficaz para mantener un pH mayor que 5; y el resto de agua. En una modalidad preferida, se proporcionan composiciones herbicidas que comprenden un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % p/p %, un agente emulsionante eficaz para disolver o dispersar el componente de limoneno con actividad herbicida en agua, un agente humectante a una concentración de al menos aproximadamente 0,02 % p/p %; un modificador de pH eficaz para mantener un pH mayor que 5, y agua.

La adición de un componente de aceite añadido a los herbicidas que se discutió anteriormente puede incrementar aún más el efecto de eliminación a largo plazo, la eliminación inmediata, y la eficacia del herbicida. En los ensayos, hasta el momento, las formulaciones que contienen tan poco como 0,05 % p/p % de un componente de aceite añadido demostraron un efecto beneficioso resultante de la presencia del componente de aceite añadido.

Así, tales modalidades preferidas adicionales descritas anteriormente, de las composiciones herbicidas novedosas, que tienen en cuenta el componente de aceite añadido, incluyen del 8 % al 30 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 15 % a aproximadamente 25 % en peso de un componente de limoneno con actividad herbicida; de 0,05 % a 10 % p/p %, con mayor preferencia de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 8 % p/p %, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 5 % en peso de un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado; de aproximadamente 0,02 % a aproximadamente 1,0 % p/p %, con mayor preferencia de aproximadamente 0,05 a 0,5 % y con mayor preferencia de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,2 % en peso de un agente humectante; un modificador del pH en una cantidad eficaz para mantener un pH mayor que 5; una cantidad de un componente de aceite añadido suficiente para aumentar la eficacia del herbicida y alargar el período de eficacia del herbicida; y el resto de agua. Se prefiere al menos aproximadamente el 0,05 % p/p % de un componente de aceite añadido y se prefiere más de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 0,5 % p/p % de un componente de aceite añadido. Aunque no se limita por la teoría, se cree a partir de los ensayos hasta el momento que el componente de aceite añadido contenido en estas modalidades preferidas retarda la volatilización y la pérdida de limoneno tanto antes como después de la aplicación a la planta y facilita la absorción sobre las superficies foliares, con lo que aumenta y extiende la eficacia del herbicida y tanto su capacidad de eliminación inmediata como de eliminación a largo plazo.

Las composiciones herbicidas de esta invención pueden prepararse por procedimientos completamente convencionales que se conocen por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las composiciones pueden obtenerse mediante la preparación de una mezcla acuosa del agua, el agente emulsionante y el componente de limoneno con actividad herbicida. La mezcla resultante puede agitarse después hasta que se forme una dispersión o emulsión. En una manera de preparar una composición herbicida de conformidad con la invención, cada componente no acuoso puede añadirse en serie a un recipiente, con agitación, preferentemente durante al menos aproximadamente 10 minutos después de la adición de cada componente antes de añadir el componente siguiente. Después de mezclar todos los componentes no acuosos, el lote se agita durante otros 10 minutos y el agua puede mezclarse para proporcionar la composición herbicida. Después puede comprobarse por el control de calidad, filtrarse y usarse para rellenar los contenedores adecuados para su envío, almacenamiento o uso inmediato.

La invención se describió hasta ahora en términos de la composición herbicida final, y los herbicidas inventivos pueden obtenerse, venderse y enviarse como soluciones listas para usar. Se entiende, sin embargo, que una manera excelente de proporcionar una composición herbicida a un usuario final es preparar primero una formulación del concentrado que luego se diluye con agua u otro solvente hidrofílico por el usuario final para proporcionar una composición herbicida para la aplicación a malas hierbas u otra vegetación objetivo. Así, las composiciones herbicidas de conformidad con la

invención pueden envasarse como herbicidas listos para usar o pueden envasarse como formulaciones de un concentrado herbicida. Cuando se va a utilizar un herbicida de la invención en una cantidad relativamente pequeña, tal como para usos domésticos, el herbicida puede envasarse en un sistema de dispensación listo para usar convencional. Por el contrario, cuando el usuario final es un agricultor o un aplicador profesional que tiene la intención de usar el herbicida en un área grande, sería más deseable proporcionar una formulación de un concentrado herbicida que esté lista para la dilución. Como se usa en la presente descripción, los términos "formulación" y "formulación herbicida" se refieren a tal concentrado.

La formulación incluye un componente de limoneno con actividad herbicida mezclado con un agente emulsionante. En esta modalidad, la formulación, junto con un modificador de pH, un agente humectante, o ambos (que pueden obtenerse por separado o proporcionarse con la formulación en un estuche) se mezclan con agua u otro solvente hidrofílico por el usuario final, por ejemplo, en un pulverizador comercial. En otra modalidad, el agente amortiguador del pH, el agente humectante o ambos, se mezclan previamente con el componente de limoneno con actividad herbicida y el agente emulsionante para proporcionar una formulación que puede mezclarse directamente con agua u otro solvente hidrofílico para proporcionar una composición herbicida, es posible, además, proporcionar todos los ingredientes por separado a un usuario final, con instrucciones relativas a cómo mezclar los ingredientes juntos para proporcionar una composición herbicida o una formulación herbicida.

En una modalidad particularmente preferida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida mezclado con un agente emulsionante, y se proporciona separadamente del modificador de pH, del agente humectante o de ambos. Un experto en la técnica apreciará que la función del agente emulsionante es emulsionar el componente de limoneno con actividad herbicida con agua y la cantidad de agente emulsionante a incluir en una formulación herbicida o una composición herbicida se relaciona con la cantidad de limoneno en la formulación, independientemente de qué tan diluido esté el limoneno en la composición final del herbicida. Así, si la formulación herbicida se mezcla finalmente con agua en una relación de agua a formulación de, por ejemplo, 1:1, 3:1 o superior, la cantidad de agente emulsionante por unidad de limoneno puede permanecer sin cambios. Por el contrario, la cantidad de modificador de pH que se incluiría deseablemente en una composición herbicida puede depender del volumen y del pH inicial del agua mezclados con la formulación; y la cantidad de agente humectante que se incluiría deseablemente en una composición herbicida depende del volumen total de la composición herbicida. Por lo tanto, el agente emulsionante puede mezclarse ventajosamente con el componente de limoneno con actividad herbicida en una formulación herbicida, mientras que el modificador del pH y el agente humectante se añaden deseablemente en el momento en que la formulación herbicida se mezcla con agua para proporcionar la composición herbicida final.

En ciertas modalidades preferidas de la invención, se proporcionan formulaciones herbicidas que comprenden un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % -30 % (p/p %) y un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado a una concentración de 0,5 % a 10 % (p/p %). En otra modalidad, se proporciona una formulación herbicida que comprende un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % - 30 % (p/p %), un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado a una concentración del 0,5 al 10 % (p/p %), y un modificador de pH en una cantidad eficaz para mantener el pH de la composición de herbicida final por encima de 5. En otra modalidad, se proporciona una formulación herbicida que comprende un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % - 30 % (p/p %), un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado a una concentración del 0,5 al 10 % (p/p %), y un agente humectante a una concentración de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 10 % (p/p %). Aún en otra modalidad, se proporciona una formulación herbicida que comprende un componente de limoneno con actividad herbicida a una concentración de al menos 8 % - 30 % (p/p %), un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado a una concentración del 0,5 al 10 % (p/p %), un agente humectante a una concentración de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 10 (p/p %); y un modificador de pH en una cantidad eficaz para mantener el pH de la composición de herbicida final por encima de 5.

Dichas formulaciones pueden mezclarse ventajosamente con agua, y opcionalmente uno o más ingredientes adicionales, en o cerca del lugar donde el usuario final pretende aplicar la composición herbicida a las plantas. Así, la descripción proporciona en un aspecto un método para preparar una composición herbicida que incluye proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y mezclar con la composición herbicida un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5 en la composición. En otro aspecto, la descripción proporciona un método para preparar una composición herbicida que incluye proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y mezclar con la composición herbicida un agente humectante. Aún en otro aspecto, se proporciona un método para preparar una composición herbicida que incluye proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y mezclar con la composición herbicida un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5. La descripción proporciona, además, un método para preparar una composición herbicida que incluye proporcionar una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para

proporcionar un pH mayor que 5 en la formulación; diluir la formulación con agua para proporcionar una composición herbicida; y mezclar con la composición herbicida un agente humectante.

5 Una formulación herbicida preparada o seleccionada de conformidad con la presente invención puede envasarse o proporcionarse de otro modo, además, junto con componentes adicionales en un estuche. En una modalidad de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; e instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación para proporcionar una composición herbicida. En otra modalidad, se registran en el medio, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir las plantas que crecen en el área.

15 En otra modalidad, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; y las instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación con agua y añadir un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5. En otra modalidad, se registran en el medio, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

20 En otra forma de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene un herbicida líquido, el herbicida incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un agente humectante; e instrucciones para aplicar el herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir malas hierbas u otras plantas en el área.

25 Se proporciona por la descripción, además, un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; y las instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación y mezclar con un agente humectante para proporcionar una composición herbicida. En otra modalidad, se registran en el medio, además, instrucciones para aplicar la composición herbicida a un área preseleccionada para matar, controlar o suprimir las plantas que crecen en el área.

35 En otra forma de la descripción, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene un herbicida líquido, el herbicida incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante, un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; y las instrucciones para aplicar el herbicida en un área preseleccionada para matar indiscriminadamente las plantas que crecen en el área. Se proporciona otro estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor de 5; e instrucciones, grabadas en un medio, para diluir la formulación y añadir un agente humectante para proporcionar una composición herbicida. Otra modalidad más de la invención es un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene una formulación herbicida líquida, la formulación herbicida incluye un componente de limoneno con actividad herbicida y un agente emulsionante; y las instrucciones, registradas en un medio, para diluir la formulación con agua y añadir un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5.

45 Además de la inclusión de formulaciones herbicidas en un estuche, como se describió anteriormente, la descripción contempla, además, proporcionar una composición herbicida completa preparada previamente con otros componentes en un estuche. Así, en otra forma de la invención, se proporciona un estuche para el quemado no selectivo de plantas que incluye un recipiente que contiene un herbicida líquido, el herbicida incluye agua, un componente de limoneno con actividad herbicida, un agente emulsionante y uno o más que se selecciona de entre un agente humectante y un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5; y las instrucciones, registradas en un medio, para aplicar el herbicida en un área preseleccionada para matar indiscriminadamente las plantas que crecen en el área.

55 Una composición de herbicida de la invención o formulación de un concentrado herbicida de conformidad con la invención puede prepararse para incluir una variedad de otros ingredientes beneficiosos en adición a los ingredientes discutidos anteriormente. Por "beneficioso", se entiende que el ingrediente adicional proporciona alguna funcionalidad adicional, eficacia, calidad u otro atributo deseable del herbicida o concentrado herbicida. Por ejemplo, el componente de limoneno con actividad herbicida puede mezclarse con otros aceites volátiles, más baratos y algo menos volátiles para formar herbicidas eficaces. Varios aceites naturales (tales como aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de oliva, aceite de coco, leche de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de uva y aceite de cacahuete) se reportaron por otros como que carecen de actividad herbicida significativa; sin embargo, pueden mezclarse con el componente de limoneno con actividad herbicida de la presente invención para formar composiciones herbicidas eficaces.

Como se analizó anteriormente, se descubrió, además, que la adición adicional de un componente de aceite añadido, ya sea natural o procesado, demostró ser beneficioso para los métodos, estuches y composiciones preferidos descritos en la presente descripción, al aumentar la eficacia herbicida de las modalidades en cuanto al efecto de eliminación inmediata y a la capacidad de matar a largo plazo. Por ejemplo, los ensayos realizados hasta ahora mostraron que la presencia de tales derivados etoxilados de aceite de ricino probaron ser particularmente útiles como un componente de aceite añadido como se ilustra en los Ejemplos 4-7 más adelante. Como se describió anteriormente, en base a los ensayos realizados hasta ahora, se prefiere que este componente de aceite añadido esté presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,05 % p/p % y en cantidades más preferidas de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 0,5 % p/p %.

Opcionalmente uno o más ingredientes pueden incluirse en las composiciones de la invención con el fin de proporcionar propiedades estéticas u otras propiedades beneficiosas a estas. Tales ingredientes opcionales son, por ejemplo, agentes antimicrobianos, conservantes, desodorantes, agentes colorantes, fragancias, emulsionantes adicionales, solubilizantes adicionales, inhibidores de la corrosión y solventes adicionales. El único requisito es que para cualquier composición particular tales ingredientes opcionales sean compatibles con los otros ingredientes presentes en la composición o formulación.

A modo de ejemplo, los ingredientes opcionales que pueden incorporarse incluyen los siguientes: un antimicrobiano, tal como, por ejemplo, compuestos fenólicos tales como ofenilfenol y o-bencil [p-clorofenol]; compuestos de amonio cuaternario tales como cloruro de alquildimetilbencilamonio, cloruro de octildecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio y sacarinato de alquildimetilbencilamonio; un desodorizante, tal como, por ejemplo, N-alquil-N-etilmorfolinio etil sulfato; y un inhibidor de la corrosión, tal como, por ejemplo, mono y trietanolamina, hidróxido de amonio, molibdato de sodio, benzoato de sodio y tetra sodio etilendiamina tetraacetato.

Otros ingredientes opcionales, así como las cantidades de los ingredientes opcionales que pueden emplearse, pueden determinarse fácilmente por un experto en la técnica. Por ejemplo, los agentes antimicrobianos de amonio fenólico y cuaternario generalmente no excederán una concentración de aproximadamente 0,2 por ciento en peso en la composición herbicida final.

Con el fin de proporcionar una vida útil razonable a las composiciones herbicidas, es preferible añadir un conservante a la composición. Uno de tales conservantes adecuados es el benzoato de sodio que se suministra comercialmente por Pfizer, Inc. Pueden usarse adecuadamente, además, otros conservantes disponibles comercialmente usados para conservar alimentos, como se conocerían por los expertos en la técnica.

Los agentes beneficiosos que se describieron anteriormente, y muchos otros, como se contemplarían por un experto en la técnica, se conocen bien por los expertos en la técnica y se encuentran disponibles comercialmente.

En un aspecto adicional, la descripción proporciona un método para matar, controlar o suprimir el crecimiento de plantas no deseadas, en donde se aplica una composición herbicida proporcionada de conformidad con la presente invención a la planta o plantas no deseadas. A continuación se permite que la composición permanezca en contacto con la planta, preferentemente las hojas de la planta, durante un período de tiempo suficiente para matar, controlar o suprimir la planta. El tiempo requerido para el tratamiento eficaz de una planta dada depende de una variedad de factores que incluyen, pero no se limitan a, la concentración, cobertura de pulverización, el pH de la solución herbicida, la especie de la planta, el tamaño/edad/madurez de la planta, la disponibilidad de superficies de hojas u otras superficies verdes, y las condiciones ambientales.

En un entorno agrícola, las aplicaciones de pulverización con equipo estándar usan típicamente de 187 a 327 l/ha (de 20 a 35 galones por acre) para una buena cobertura. Los pulverizadores electrostáticos comerciales pueden reducir significativamente las tasas a menos de 94 l/ha (10 gal/acre) y aún lograr una buena cobertura. En una manera de poner en práctica la invención, el método incluye pulverizar el herbicida sobre la zona a una velocidad de entre 48 l/ha (5 gal/acre) y 374 l/ha (40 gal/acre). En otra manera preferida de poner en práctica la invención, el método incluye pulverizar el herbicida en la zona a una velocidad de entre 48 l/ha y 327 l/ha (de 5 gal/acre hasta 35 gal/acre).

En un entorno de paisajismo profesional o de un dueño de casa, las aplicaciones por pulverización sobre las malas hierbas son típicamente susceptibles al escurrimiento. En dependencia de la concentración del componente de limoneno con actividad herbicida en la composición herbicida, así como de la densidad y madurez/tamaño de las malas hierbas, el volumen de pulverización equivalente por acre podría ser de un par de cuartos a 100 galones por acre o más.

La invención se describirá, además, con referencia a los siguientes Ejemplos específicos.

Ejemplo 1 (comparativo)

Preparación de la formulación herbicida

Se preparó una formulación herbicida (MM-01) para incluir 94,0 % p/p de limoneno con los siguientes emulsionantes: 1,3 p/p % de Tergitol™ NP-8 (surfactante etoxilato de nonilfenol), 2,0 % p/p de Tergitol™ NP-9 (surfactante 9,5 nonoxinol) y 2,7 % p/p de Pluracol® P-425 (surfactante polipropilenglicol). La formulación resultante contiene 88 % de limoneno p/p %. Para preparar un lote de 378 (100 galones) de esta formulación herbicida, cada componente se añade uno a uno y la mezcla se agita durante 10 minutos después de cada adición y antes de añadir el siguiente componente, para asegurar la mezcla completa y homogénea de los componentes. Después de mezclar todos los componentes, el lote se agita durante otros 10 minutos, se ensaya por el control de calidad, se filtra y se usa para rellenar los recipientes adecuados.

Preparación de composiciones herbicidas

La formulación se diluyó con agua hasta una relación de 3:1 en volumen, representada como relación de agua:formulación herbicida, para proporcionar una composición herbicida (22 % de limoneno p/p %). Se estima que el pH de la composición de relación 3: 1 era de 4,5. El pH se redujo a 4 con jugo de limón en un primer lote de ensayo y se elevó a pH 9 con carbonato de potasio en un segundo lote de ensayo. En adición, se modificó una composición herbicida con la relación 3:1 mediante la adición de 0,05 % de surfactante basado en silicona (Silwet) en un tercer lote de ensayo.

Protocolo para el ensayo de composiciones herbicidas

Este ensayo de campo se realizó en el norte de California durante noviembre de 2004. Cada una de las composiciones herbicidas que se describieron anteriormente se pulverizó sobre plantas después de brotar con un equipo de pulverización de mochila para asegurar una buena cobertura sin escurrimiento. Las malas hierbas primarias que se evaluaron fueron la hierba Bermuda, la festuca y el trébol de fresa.

Se tomaron las puntuaciones de color y marchitamiento a las 2 horas, 1 día, 2 días y 7 días después del tratamiento. Los datos que se recolectaron de las composiciones de ensayo se compararon con un control no tratado (UTC) y un área de vegetación tratada con Paraquat (Gramoxone®). Este ensayo contenía 3 repeticiones por tratamiento (excepto el tratamiento con paraquat que era una sola tira). Los tratamientos se distribuyeron al azar dentro de una repetición. Se tomaron las puntuaciones de color y marchitamiento a las 2 horas, 1 día, 2 días y 7 días después del tratamiento. Los resultados se exponen en las Figs. 1-6.

Discusión

En este ensayo, en el que todos los tratamientos recibieron relaciones de 3:1 (agua:formulación de limoneno), las plantas respondieron muy rápidamente. En las plantas de hoja ancha, la decoloración seguida de necrosis, y el ennegrecimiento del tejido foliar ocurrieron en 2 a 4 horas. En las hierbas, la respuesta fue más gradual, y las hojas tendieron a cambiar gradualmente de verde a amarillo a marrón.

Todos los tratamientos con MM-01 dieron como resultado una respuesta visual de quemado en 2 horas. Después del Día 1, todos los tratamientos con MM-01 fueron significativamente diferentes ($P < 0,05$) del control no tratado (UTC).

Los mejores tratamientos con MM-01 fueron con 0,05 % de surfactante de silicona y a pH 9. A los días 2 y 7, ambos fueron significativamente mejores que los otros tratamientos. A los días 2 y 7, los tratamientos con surfactante y pH 9 eran numéricamente equivalentes al estándar de Paraquat.

Las respuestas de marchitez aumentaron con el tiempo para todos los tratamientos con MM01. Las clasificaciones de color para el MM-01 no cambiaron significativamente con el tiempo.

Las diferencias que se atribuyen al pH y al surfactante son muy evidentes. En los 7 días posteriores al tratamiento, el impacto del surfactante sobre el marchitamiento y el color se anotaron y los resultados se exponen en la Tabla I más adelante:

Tabla I

Efecto Medido	Relación 3:1 de MM01 (pH 4,5)	MM01 (3:1 relación) + 0,05 %	Diferencia	Diferencia
Marchitez	2.67	3.33	0.66	24,7 %
Color	3.67	5.00	1.33	36,2 %
Diferencias promedio			1.00	30,5 %

A los 7 días después del tratamiento, se registró, además, el impacto del pH en el marchitamiento y en el color, y los resultados se exponen en la Tabla II más adelante:

Tabla II

Efecto	pH 4	pH 9	Diferencia	Diferencia
Marchitez	3.00	3.67	0.67	22,3 %
Color	3.33	4.67	1.34	40,2 %
Diferencias promedio			1.01	31,3 %

El uso de un surfactante de silicona, no iónico aumentó el índice de marchitez en un 24,7 % y el color en un 36,2 %.

El uso del pH 9 aumentó el índice de marchitez en un 22,3 % y el color en un 40,2 %.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se realizó un ensayo de campo en Zellwood, Florida. La misma formulación descrita en el Ejemplo 1 se usó en el ensayo de Florida. Todos los tratamientos con limoneno se realizaron a una proporción en volumen de 3:1, representada como proporción de agua:formulación herbicida, para proporcionar una composición herbicida de 22 % de limoneno (p/p %). Se usaron cuatro repeticiones por tratamiento; todos los tratamientos se distribuyeron aleatoriamente dentro de una repetición. La especie de malas hierbas fue la quihuilla común (de 1 a 2 pies de altura). Los tratamientos aplicados fueron a pH 3, 7, 8 y 9 con y sin un surfactante de silicona, Silwet; cada tratamiento se pulverizó hasta el escurrimiento. Se incluyó el estándar de quemado comercial, Gramoxone (paraquat). Las lecturas se tomaron a las 1 y 2 horas, y 1, 3 y 7 días. Se observó un marchitamiento inmediato de la quihuilla con todos los tratamientos de limoneno con inicio a la hora 1. Los efectos con Gramoxone (paraquat) se observaron por primera vez el día 1 y mejoraron al día 3. Después de las primeras 2 horas los efectos del limoneno se estabilizaron. Los resultados después de 3 días se exponen en la Figura 7.

Las quihuillas comunes grandes son malas hierbas difíciles de controlar para el limoneno, por lo que son buenas candidatas para evaluar la diferencia causada por el pH y los surfactantes. En la evaluación del efecto del pH, el pH 7 proporcionó la mejor respuesta con y sin agente surfactante. Sin surfactante, fue significativamente mejor que a pH 3.

Se pueden realizar comparaciones una a una con el surfactante. Aunque no es estadísticamente significativo, el surfactante aumentó la actividad del limoneno con casi todos los pH, con un aumento promedio del 6,1 % (ver Tabla)

Tabla III

Tratamiento	pH	pH + Silwet	Diferencia	Diferencia en %
pH 3	3.7	4.3	0.6	16,2 %
pH 7	4.7	5.0	0.3	6,4 %
pH 8	4.3	4.7	0.4	9,3 %
pH 9	4.3	4.0	-0.3	-7,5 %
Diferencias promedio			0.25	6.1

Ejemplo 3 (comparativo)

Se realizaron una serie de ensayos en la Universidad Estatal de Michigan (MSU) en East Lansing, Michigan para optimizar la respuesta con limoneno en malas hierbas claves. Las hierbas respondieron fuertemente al limoneno, lo que disminuye su idoneidad para las evaluaciones de pH y surfactante ya que todos los tratamientos dieron una excelente respuesta herbicida. La quihuilla común madura no responde bien al limoneno, lo que la convierte en una buena candidata para estos ensayos.

La misma formulación que se describió en el Ejemplo 1 se usó en los ensayos de invernadero de la MSU. Se utilizaron cuatro repeticiones por tratamiento. Todos los tratamientos con limoneno se realizaron a una relación en volumen de 3:1, representada como proporción de agua:formulación herbicida, para proporcionar una composición herbicida de 22 % de limoneno (p/p %). La composición herbicida se aplicó en una cámara de pulverización que se diseñó para imitar una aplicación agrícola. El volumen de pulverización fue de 60 galones por acre y la presión de la boquilla de pulverización fue de 40 psi. La especie de malas hierbas fue la quihuilla común (de 1 a 2 pies de altura). Los tratamientos que se aplicaron fueron a pH 3, 5, 7, 8 y 9 sin ningún surfactante. Se tomó una sola lectura el día 4. Los resultados se exponen en la Figura 8.

Hubo una fuerte tendencia hacia una respuesta al pH con pH 5 que fue el pH óptimo. Los pH 7 y 8 tuvieron respuestas numéricamente mejores que el pH 3 (11,4 % y 7,5 % respectivamente) o que el limoneno no ajustado a pH 4,2 (14,7 % y 10,6 % respectivamente). El pH 9 fue significativamente menor que los otros tratamientos.

Todos los surfactantes mejoraron el rendimiento de la formulación de limoneno en agua. El producto basado en silicona, Sylgard, fue significativamente mejor en comparación.

Una serie adicional de tratamientos de ensayo en invernadero, como se describe a continuación en los Ejemplos 4-7, se realizó, además, en la Michigan State University (MSU). Las malas hierbas, típicamente en la etapa de 4-8 hojas, se pusieron en contacto con las formulaciones de control y de ensayo. El volumen de pulverización que se usó fue de 60 galones por acre con una presión de pulverización de 40 psi. Se determinaron las condiciones de la planta y se evaluó el porcentaje de control un día después del tratamiento (Ejemplos 4-5) y adicionalmente cinco días después del tratamiento (Ejemplos 6-7). Para todos estos Ejemplos, los porcentajes (%) de componentes se dan siempre como porcentajes en peso (p/p %) de la composición total a menos que se indique específicamente lo contrario.

Ejemplo 4

La quihuilla común (*Chenopodium album*) se puso en contacto con cada una de 6 composiciones diferentes, que se formularon como sigue: 1) agua desionizada sola (control); 2) d-limoneno al 21,6 %, Etoxilato de alcohol al 5 % (BIO-SOFT® N25-7), etoxilato de aceite de ricino al 1,3 % (TOXIMUL® 8242), y el resto de agua; 3) d limoneno al 21,6 % solo en agua; 4) 10 % de BIO-SOFT® N25-7 en agua; 5) TOXIMUL® 8242 al 5 % y peróxido de hidrógeno al 3 % (para aumentar la solubilidad en agua del TOXIMUL® 8242) en agua; y 6) TOXIMUL® 8242 al 5 % solo en agua. BIO-SOFT® y TOXIMUL® 8242 son marcas comerciales registradas de The Stepan Company, 22 W Frontage Rd Northfield, IL 60093. Los resultados de estas pruebas y observaciones se proporcionan en la Tabla IV más adelante.

Tabla IV

Tratamiento #	% de Limoneno	TOXIMUL®8242 %	BIO-SOFT®% de Surfactante N25-7	% de Agua	% de H ₂ O ₂	% del control (1) día después del tratamiento
1	0	0	0	100.00	0	0 c*
2	21.6	1.3	5	77.10	0	35 a*
3	21.6	0	0	78.40	0	0 c*
4	0	0	10	90.00	0	8 b*
5	0	5	0	92.00	3	0 c*
6	0	5	0	95.00	0	0 c*

* Los tratamientos con la misma letra no son estadísticamente significativos (P<0,05).

Como puede verse en la Tabla IV, las formulaciones en los Tratamientos 1, 3, 5 y 6 no produjeron ningún efecto práctico en las plantas tratadas. Mientras que el surfactante, BIO-SOFT® N25-7 (Tratamiento 4) tuvo cierto efecto, la modalidad preferida de la invención en el Tratamiento 2 tuvo un rendimiento de herbicida sustancialmente mejor al controlar la quihuilla en solo un día.

Ejemplo 5

El estudio que se realizó en el Ejemplo 4 se repitió con el almorejo (*Setaria faberi*). Los resultados se proporcionan en la Tabla V más adelante.

Tabla V

Tratamiento #	% de Limoneno	% de TOXIMUL®8242	BIO-SOFT®% de Surfactante N25-7	% de Agua	% de H ₂ O ₂	% del control (1) día después del tratamiento
7	0	0	0	100.00	0	0 c*
8	21.6	1.3	5	77.10	0	46 a*
9	21.6	0	0	78.40	0	14 b*
10	0	0	10	90.00	0	13 b*
11	0	5	0	92.00	3	0 c*
12	0	5	0	95.00	0	0 c*
* Los tratamientos con la misma letra no son estadísticamente significativos (P<0,05).						

Una vez más, como puede verse en la Tabla V, las formulaciones en los Tratamientos 7, 11, y 12 no produjeron ningún efecto práctico en las plantas tratadas. Mientras que el surfactante, BIO-SOFT®N25-7 (Tratamiento 10) y el limoneno solo (Tratamiento 9) tuvieron algún efecto, la modalidad preferida de la invención en el Tratamiento 8 tuvo un rendimiento herbicida sustancialmente mejor en el almuerzo en solo un día.

Ejemplo 6

La quihuilla común (*Chenopodium album*) se puso en contacto aquí con nueve formulaciones diferentes que se ilustran en la Tabla VI más adelante. Tanto un día como cinco días después del tratamiento, se examinaron las condiciones de la planta y se evaluó el porcentaje de control mediante observación visual. Los resultados se proporcionan en la Tabla VI más adelante.

Tabla VI

# de Tratamientos	% de Limoneno	% de TOXIMUL®8242	BIO-SOFT®% de Surfactante N25-7	% de Agua	% de control (Días después del Tratamiento)	
					(1)	(5)
13	0	0	0	100.00	0 e*	0 f*
14	21.6	0	0	78.40	30 d*	20 e*
15	21.6	0	2.5	75.90	40 c*	18 e*
16	21.6	0.25	2.5	75.65	50 b*	35 d*
17	21.6	0.38	2.5	75.52	46 bc*	34 d*
18	21.6	0.25	2.5	75.65	53 b*	39 cd*
19	21.6	0.25	3.75	74.40	69 a*	49 ab*
20	21.6	0.25	4.38	73.77	70 a*	45 bc*
21	21.6	0.25	5.0	73.15	73 a*	55 a*
* Los tratamientos con la misma letra no son estadísticamente significativos (P<0,05).						

Como puede verse en la Tabla VI, las formulaciones en los Tratamientos 15-21 muestran un efecto herbicida incrementado con cantidades crecientes de TOXIMUL® 8242 y/o BIO-SOFT® N25-7 en comparación con el Tratamiento 13 (el control) y el Tratamiento 14 (Limoneno solo acuoso). Después de un día, los tratamientos 19-21 demostraron un rendimiento herbicida sustancialmente mejor en la quihuilla en solo un día.

Ejemplo 7

El Yute chino (*Abutilon theophrasti*) se puso en contacto aquí con nueve formulaciones adicionales compuestas como se ilustra en la Tabla VII más adelante. Tanto un día como cinco días después del tratamiento, se examinaron las condiciones de la planta y se evaluó el porcentaje de control mediante observación visual. Los resultados se proporcionan en la Tabla VII más adelante.

Tabla VII

Tratamiento #	% de Limoneno	% de TOXIMUL®8242	BIO-SOFT®% de Surfactante N25-7	% de Agua	% de Control (Días después del Tratamiento)	
					(1)	(5)
22	0	0	0	100.00	0 f*	0 f*
23	21.6	0	0	78.40	19 e*	48 e*
24	21.6	0	2.5	75.90	58 d*	65 cd*
25	21.6	0.25	2.5	75.65	71 abc*	68 bcd*
26	21.6	0.38	2.5	75.52	70 bc*	69 abc*
27	21.6	0.25	2.5	75.65	69 bc*	69 abc*
28	21.6	0.25	3.75	74.40	75 ab*	70 ab*
29	21.6	0.25	4.38	73.77	75 ab*	70 ab*
30	21.6	0.25	5.0	73.15	78 a*	73 a*

* Los tratamientos con la misma letra no son estadísticamente significativos (P<0,05).

Como puede verse en la Tabla VII, las formulaciones en los Tratamientos 25-30 muestran un efecto herbicida incrementado con cantidades crecientes de TOXIMUL® 8242 y/o BIO-SOFT® N25-7 en comparación con el Tratamiento 22 (el control), el Tratamiento 23 (limoneno acuoso solo) y el Tratamiento 24 (BIO-SOFT® N25-7 acuoso solo). Los tratamientos 25-30 tuvieron un rendimiento herbicida sustancialmente mejor en el yute chino en sólo un día.

Reivindicaciones

1. Una composición herbicida eficaz contra las malas hierbas maduras, que comprende:
5 agua;
 del 8 % al 30 % en peso de un componente de limoneno con actividad herbicida;
 del 0,05 % al 10 % en peso de un agente emulsionante de aceite de ricino polietoxilado;
 un agente humectante; y
 un modificador de pH eficaz para proporcionar un pH mayor que 5.
- 10 2. La composición herbicida de conformidad con la reivindicación 1 en donde el agente humectante se selecciona entre etoxilato de nonilfenol y surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, que incluyen los basados en silicona y aceite de semillas metilado.

Evaluación de la marchitez (2 y 24 horas)

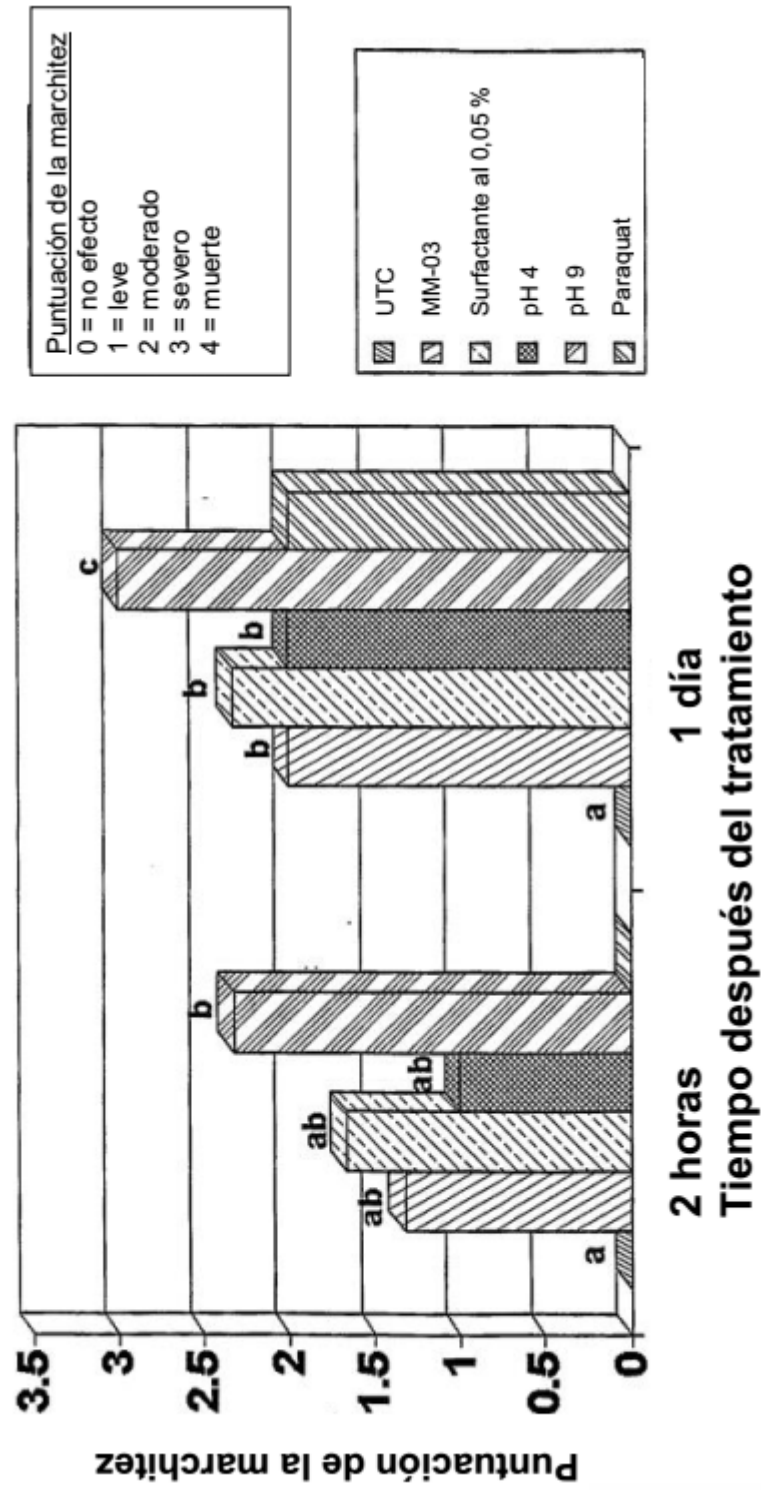


Fig. 1

Evaluación de la marchitez (2 y 7 días)

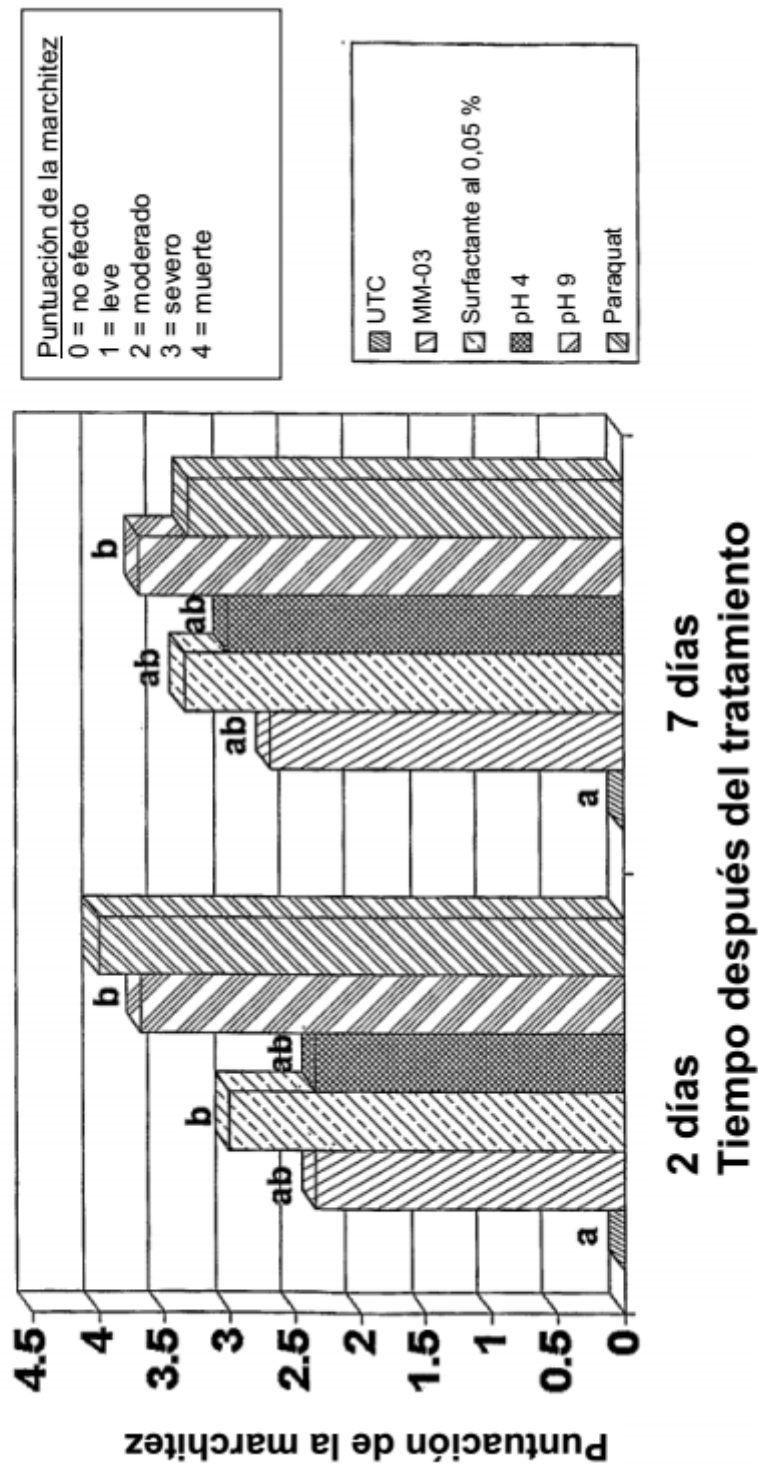


Fig. 2

Evaluación de la marchitez (2 horas y 7 días)

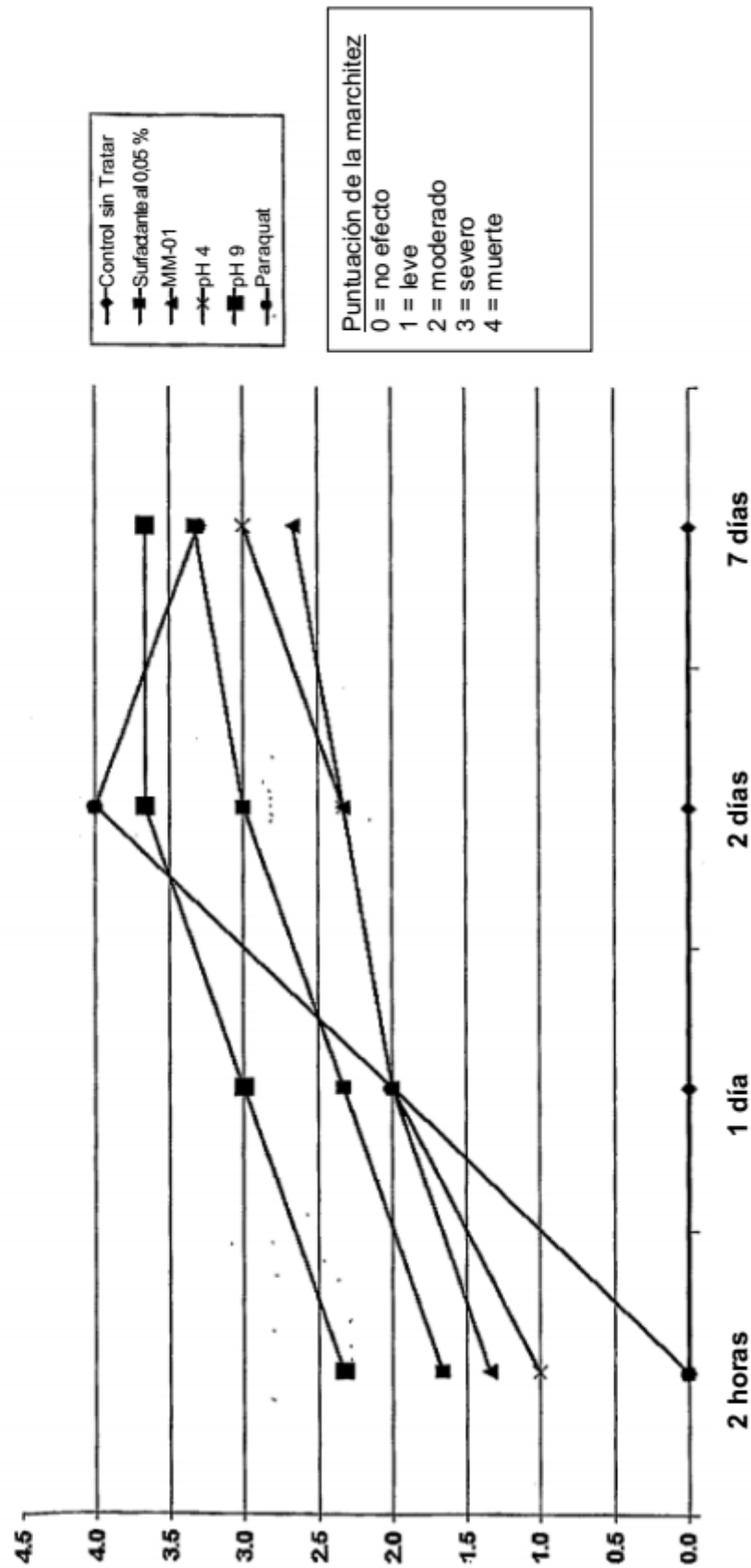


Fig. 3

Evaluación del color (2 horas y 24 horas)

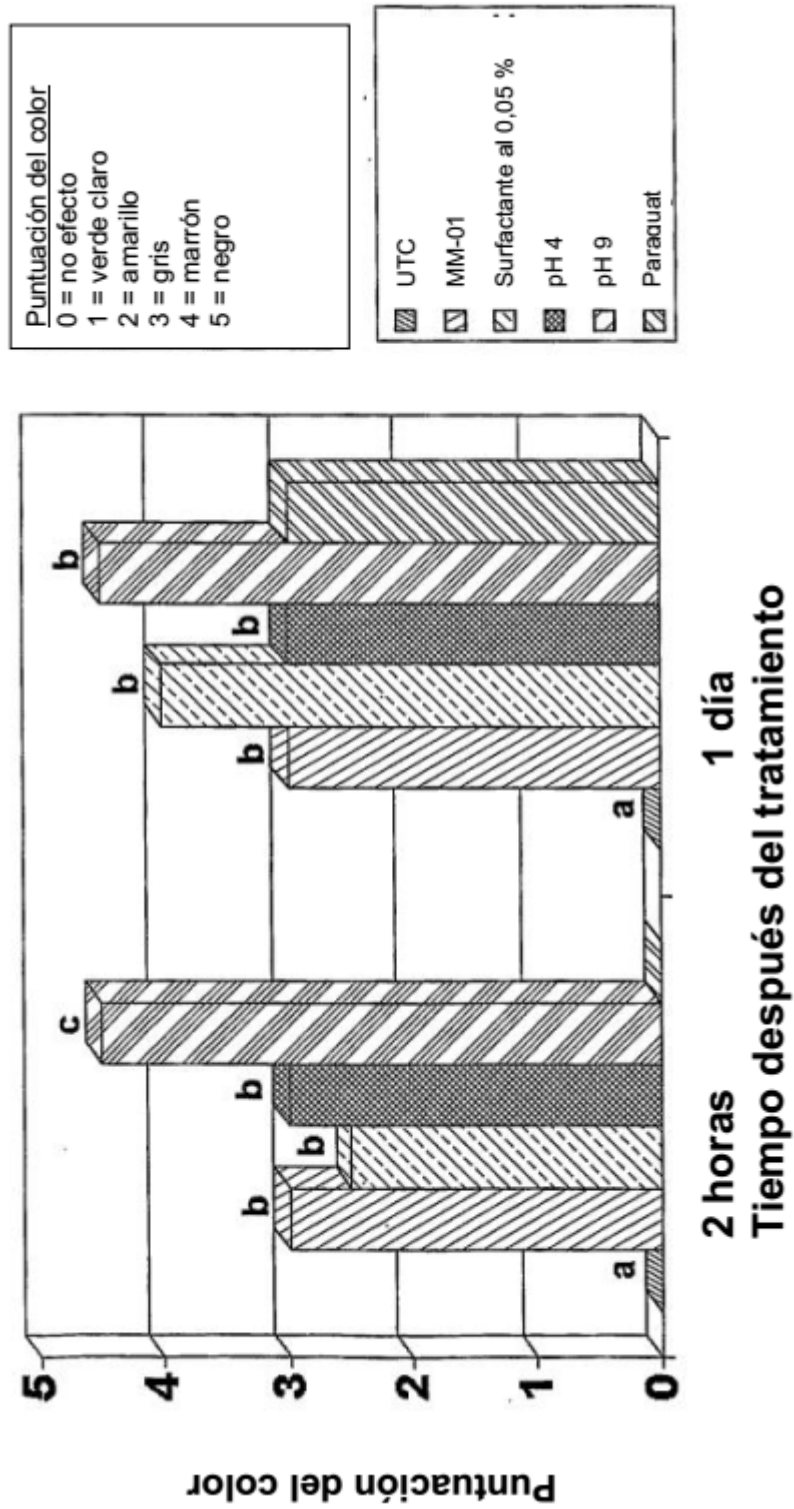


Fig. 4

Evaluación del color (2 y 7 días)

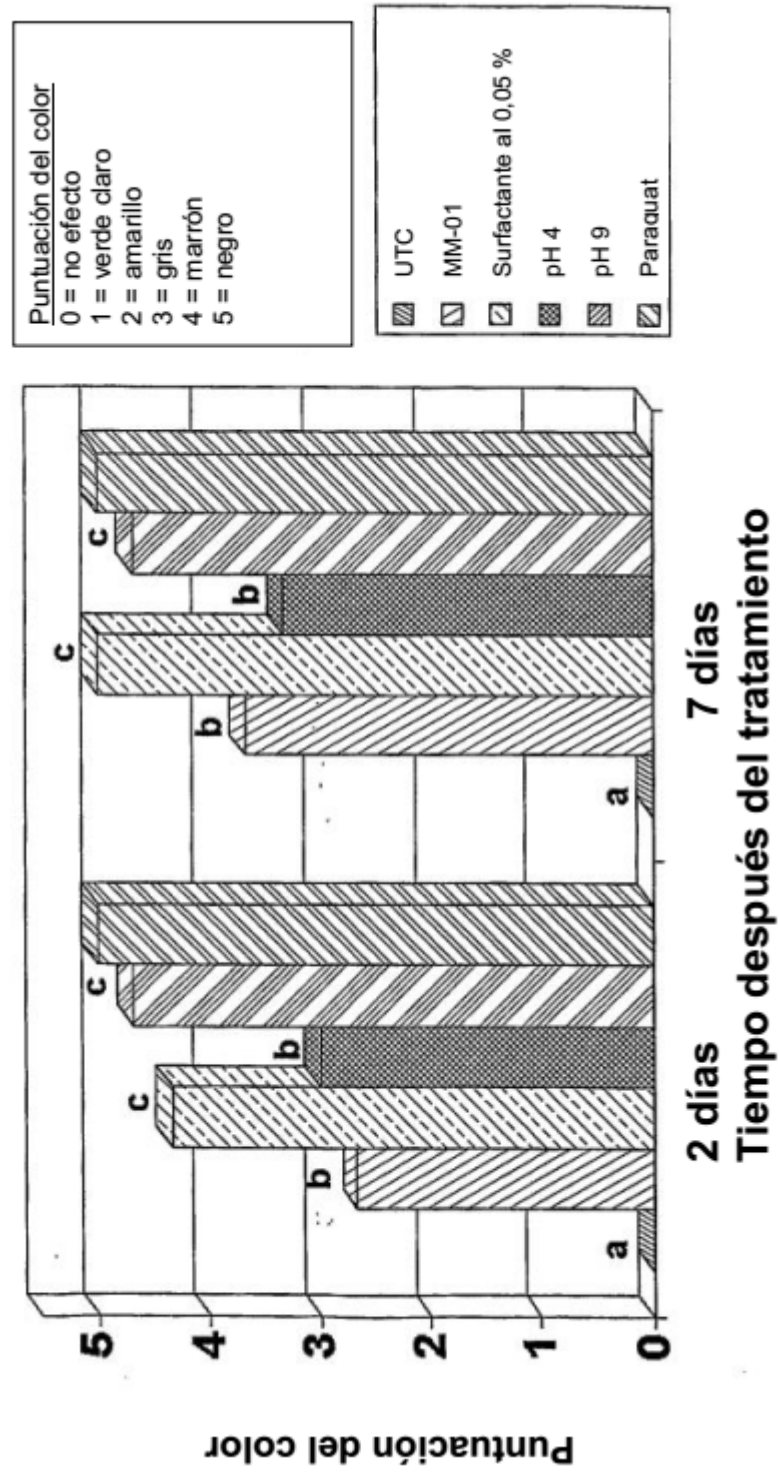


Fig. 5

Evaluación del color (2 horas y 7 días)

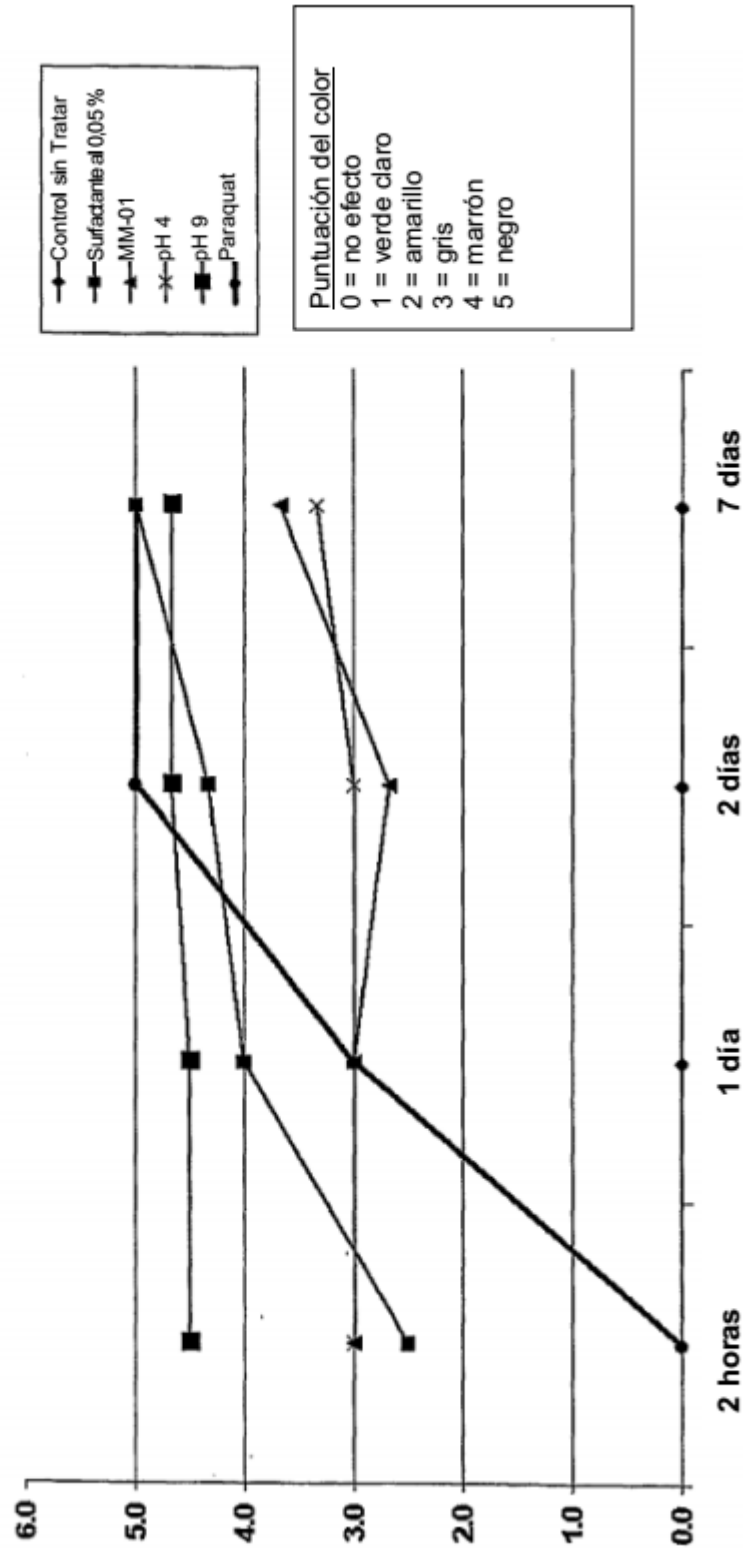


Fig. 6

Herbicida MM01 – Quinhuilla común **Ensayo #1: 3 días después de la aplicación**

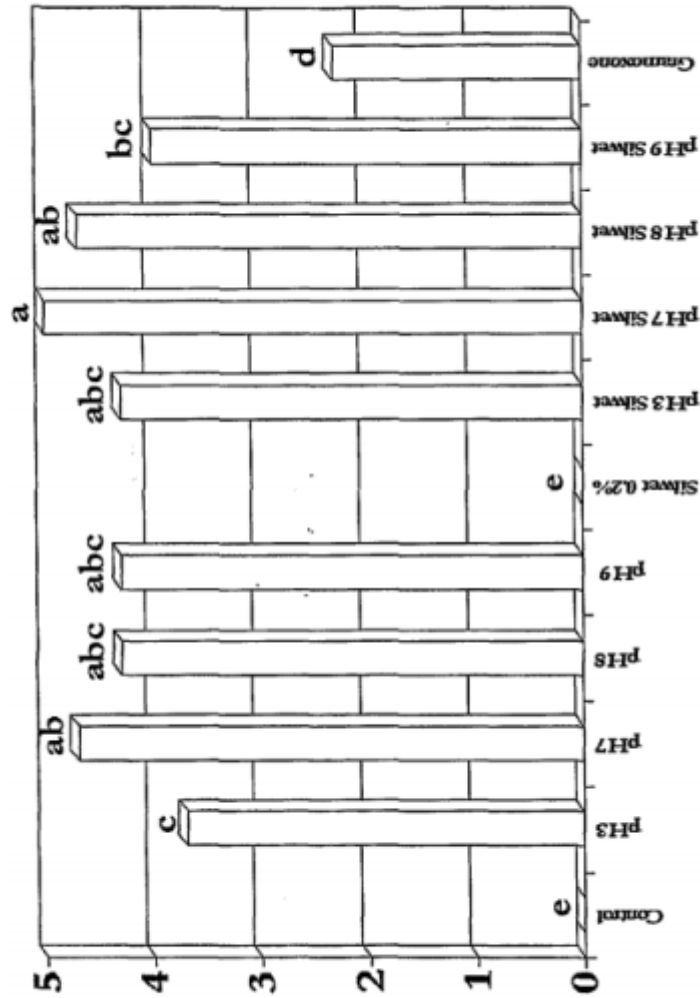


Fig. 7

Herbicida MM01 – Quinhuilla común

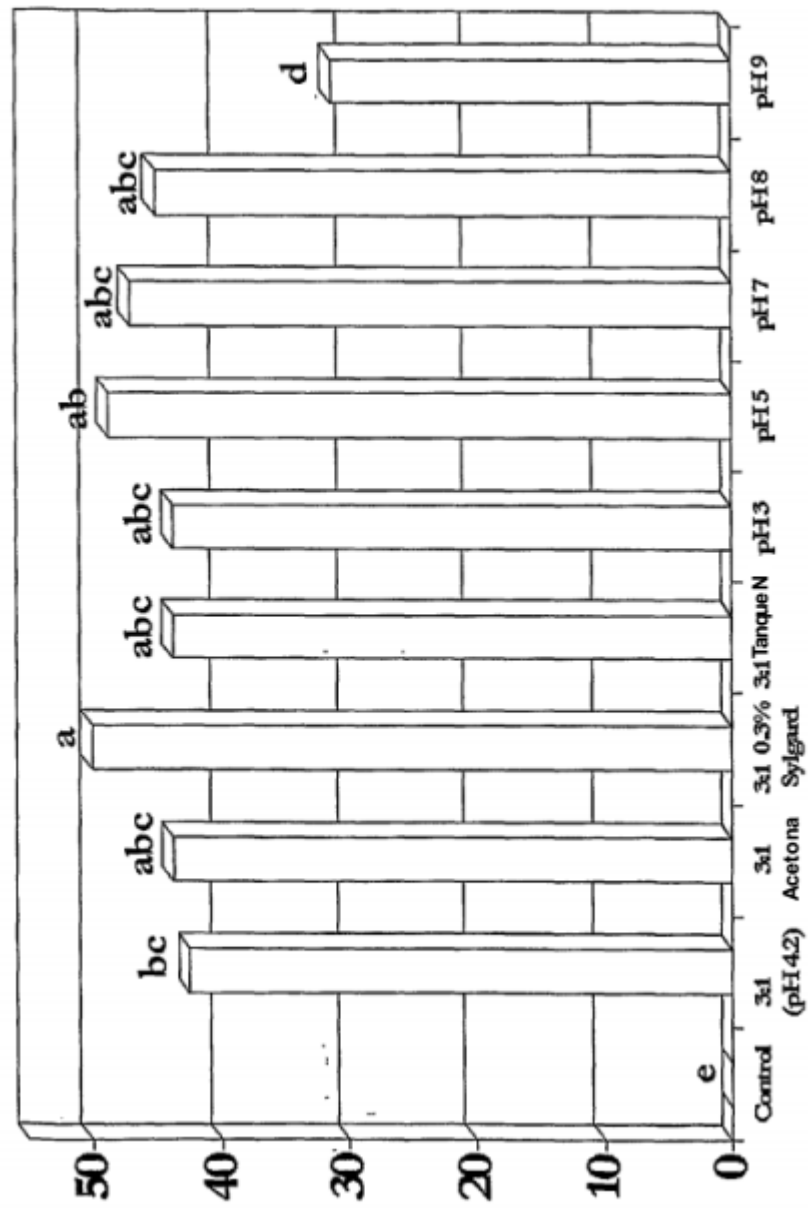


Fig. 8