

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 954**

21 Número de solicitud: 201531839

51 Int. Cl.:

C07C 13/21 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

18.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.01.2016

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

14.10.2016

Fecha de la concesión:

14.10.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

21.10.2016

73 Titular/es:

**CUGARGESTION MANAGEMENT S.L. (100.0%)
Calle Rey Lobo, 5
30160 Monteagudo (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**CUELLO MARTÍNEZ, Juan;
CUELLO GARCÍA, José y
CUELLO GARCÍA, Juan Francisco**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **CONCENTRADO DE ACEITE ESENCIAL DE LIMONENO LIBRE DE PESTICIDAS**

57 Resumen:

Concentrado de aceite esencial de limoneno libre de pesticidas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aceite esencial de limoneno libre de pesticidas, que comprende las siguientes etapas:

- a) obtención de aceite esencial de limoneno
- b) obtención de un condensado de limoneno mediante la evaporación del aceite de limoneno obtenido en la etapa a)

La presente invención se refiere también al aceite esencial de limoneno libre de pesticidas obtenido por dicho procedimiento y al uso del mismo como ingrediente alimentario, químico, farmacéutico o cosmético.

ES 2 557 954 B1

DESCRIPCIÓN

CONCENTRADO DE ACEITE ESENCIAL DE LIMONENO LIBRE DE PESTICIDAS

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un concentrado emulsionable de aceite de limoneno libre de pesticidas, a un procedimiento de obtención del mismo y al uso del aceite de limoneno libre de pesticidas en distintas industrias tales como la agrícola, la química, la cosmética, la alimentaria y la farmacéutica.

Estado de la técnica

La incorporación de los avances tecnológicos a la agricultura, ha permitido que hoy en día se puedan cultivar productos con mayor calidad, más cantidad y que requieren el uso de menos recursos. El desarrollo de productos que gestionan de manera más eficiente la salud de los cultivos y cuidan a su vez de la salud de los consumidores y del medio ambiente, es condición necesaria en una agricultura moderna, la cual está inmersa en un cambio de tendencia hacia una producción ecológica dejando de lado el uso de pesticidas y sustancias nocivas.

Los productos fitosanitarios forman parte de la agricultura moderna protegiendo a los cultivos de plagas y enfermedades que los acechan. Hay una enorme variedad de productos fitosanitarios en el mercado. Sin embargo, el uso de los mismos está cada vez más restringido y controlado. La evolución de la normativa en el uso de fitosanitarios va acompañada de una notable evolución en la tecnología en la fabricación y uso de fitosanitarios. Conseguir productos seguros y fiables para el agricultor, el medio ambiente y el consumidor, así como el cumplimiento de la cada vez más exigente y restrictiva normativa en evolución propuesta en la Unión Europea es primordial en este sector.

En la actualidad existe un cambio de tendencia a nivel mundial, que no una moda, en cuanto al consumo cada vez mayor de productos cultivados bajo la denominación de productos ecológicos, biológicos u orgánicos.

El limoneno es una sustancia natural que se extrae del aceite de las cáscaras de los cítricos y que da el olor característico a los mismos. Pertenece al grupo de los terpenos, en concreto a de los limonoides, que constituyen una de las más amplias clases de alimentos funcionales y fitonutrientes, funcionando como antioxidantes.

El limoneno está encontrando un amplio uso en la industria química, alimentaria y cosmética. También es usado, por ejemplo, en disolvente de resinas, pigmentos, tintas, pinturas, en la fabricación de adhesivos, como aditivo en fragancias, en fluidos refrigerantes,

como control de olores, etc. También es usado por las industrias farmacéutica y alimentaria como aromatizante y para dar sabor, siendo usado, por ejemplo, en la obtención de sabores artificiales de cítricos y en la fabricación de dulces, goma de mascar, bebidas y especias.

5 El limoneno también es utilizado como insecticida para repeler o matar hormigas, como se describe en la patente ES 2224386.

La patente US 4379168 describe distintas composiciones pesticidas que contienen limoneno como ingrediente principal.

10 Sin embargo, el uso del limoneno para determinadas industrias está limitado a su vez por las sustancias y pesticidas que se utilizan en la agricultura al cultivar cítricos. Además el uso de estos pesticidas es de difícil control dado el origen diverso de las diferentes partidas utilizadas en la obtención del aceite esencial de naranja y de limón de donde se extrae el limoneno.

15 Existe pues la necesidad de proporcionar un limoneno libre de pesticidas, que sea de alta calidad y pueda ser usado para la industria agrícola, la química, la cosmética, la alimentaria y la farmacéutica.

Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas del estado de la técnica ya que proporciona un método de obtención de un aceite de limoneno libre de pesticidas.

20 Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aceite de limoneno libre de pesticidas (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención), que comprende las siguientes etapas:

a) obtención de aceite esencial de limoneno,

b) obtención de un condensado de limoneno mediante la evaporación del aceite cítrico obtenido en la etapa a)

25 En la presente invención por limoneno se refiere a limoneno tanto en su forma D-limoneno como en su forma L-limoneno.

En una realización en particular, el procedimiento de la presente invención comprende una etapa posterior a la etapa b) consistente en obtención de un segundo condensado de limoneno mediante la evaporación del condensado de limoneno obtenido en la etapa b).

30 En una realización más en particular de la presente invención, la evaporación se realiza a una temperatura comprendida entre 90-140°C y a una presión de 40-100 mbar.

Con el procedimiento de la presente invención, además de conseguir un aceite esencial de limoneno libre de pesticidas, se aumenta la riqueza en limoneno en más de un 2%.

5 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un aceite esencial de limoneno libre de pesticidas (de aquí en adelante, aceite esencial de limoneno de la presente invención) obtenido por el procedimiento de la presente invención.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del aceite esencial de limoneno de la presente invención, como ingrediente alimentario, químico, farmacéutico y cosmético además de uso agrícola como fitosanitario.

10 En la presente invención por ingrediente, se refiere a una sustancia que forma parte de una mezcla.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del aceite esencial de limoneno de la presente invención para la preparación de un concentrado emulsionable fitosanitario.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un concentrado emulsionable fitosanitario (concentrado emulsionable de la presente invención) que comprende el aceite esencial de limoneno de la presente invención

En una realización en particular, el concentrado emulsionable de la presente invención comprende opcionalmente un emulsionante y/o aceite de parafina.

20 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición fitosanitaria (de aquí en adelante, composición de la presente invención) que comprende el concentrado emulsionable de la presente invención y agua.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1: obtención del aceite esencial de limoneno.

25 Existen distintos métodos para obtener el aceite esencial de limoneno a partir de cítricos, pero el procedimiento de la presente invención fue realizado con un aceite esencial de limoneno de la casa comercial Citromil.

Ejemplo 2: obtención de aceite de limoneno libre de pesticidas

El procedimiento comenzó con la evaporación en un rotavapor (Büchi Lbortechnik) de una muestra consistente en 500 ml de aceite de limoneno obtenido en el ejemplo 1, que contenía limoneno.

30 El producto se sometió a una presión de 40 mbar y a una temperatura de 99°C, obteniendo dos fases, por un lado una fase con el condensado y por otro lado, una fase con el concentrado.

ES 2 557 954 B1

Se tomaron una muestra de cada fase y se realizó un análisis multiresiduos CG/QQQ, los resultados se muestran en la tabla 1.

5 A continuación el condensado obtenido en la primera evaporación fue sometido a una segunda evaporación en un rotavapor (Büchi Lbortechnik), con las mismas condiciones de presión y temperatura de la primera evaporación, obteniéndose un condensado que fue analizado en el laboratorio, los resultados se muestran en la tabla 1.

El procedimiento fue repetido de la misma forma dos veces (ensayo 1 y ensayo 2), dando ambos ensayos los mismos resultados.

10 Los resultados obtenidos muestran que los condensados obtenidos por evaporación del limoneno no presentan pesticidas.

RESIDUO	LOTE 60073 (500 ml)	ENSAYO 1: T=99°C , P=40 mbar		ENSAYO 2: T=94°C , P=40 mbar	
		DESTILADO 1 (464 ml)	CONCENTRADO 1 (36 ml)	DESTILADO 2 (464 ml)	CONCENTRADO 2 (32 ml)
Clorpirifos Metil	0.589 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	7.539 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	7.389 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Clorpirifos	3.716 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	42.511 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	41.315 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Propiconazol	0.053 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.752 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.722 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Ortofenilfenol	1.019 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.031 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	10.729 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.030 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	10.320 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Pirimetanil	0.936 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	9.673 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	9.607 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Piriproxifen	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.186 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.206 mg/kg LC: 0.010 mg/kg

Tabla 1: resultados de los ensayos de evaporación

15 Se repitió el mismo ensayo pero la muestra se sometió a distintas temperaturas (120°C, 130°C y 140°C a una presión constante y el concentrado a 150°C. Los datos se muestran en la tabla 2.

RESIDUO	LOTE 60073 (500 ml)	ENSAYO 3: T=120°C P=100 mbar	ENSAYO 3: T=130°C P=100 mbar	ENSAYO 3: T=140°C, P=100 mbar	ENSAYO 3: T=150°C P=100 mbar
		DESTILADO 1 (460 ml)	DESTILADO 2 (10 ml)	DESTILADO 3 (5ml)	CONCENTRADO 1 (27 ml)
Clorpirifos Metil	0.589 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.020 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	12.541 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Clorpirifos	3.716 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.027 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.082 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	78.924 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Propiconazol	0.053 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Ortofenilfenol	1.019 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.027 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.106 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.123 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	15.337 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Pirimetanil	0.936 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.025 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	11.402 mg/kg LC: 0.010 mg/kg
Piriproxifen	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	<0.010 mg/kg LC: 0.010 mg/kg	0.159 mg/kg LC: 0.010 mg/kg

Tabla 2: resultados de los ensayos de evaporación

5 *Ejemplo 3: Uso del aceite de limoneno libre de pesticidas para la preparación de un concentrado emulsionable fitosanitario*

Como materia activa se utilizó un aceite de limoneno libre de pesticidas obtenido en el ejemplo 2 y se le añadió acetite de parafina como coadyuvante, que mejoraba la adherencia y persistencia de los caldos fitosanitarios. Como el aceite de parafina no afecta a las abejas, ni otros seres vivos beneficiosos, este fitosanitario es apto para la agricultura ecológica.

- 10 Tras numerosos ensayos de campo se obtuvieron los siguientes resultados en cítricos:
- Para dosis superiores a 2,6 litros de aceite esencial de limoneno por cada 1000 litros de caldo fitosanitario, se produce una progresiva parálisis del crecimiento y vigorosidad del árbol conforme incrementa la dosificación. Para dosis altas se produce quemado en las hojas del árbol.
 - 15 – Para dosis inferiores a 2,6 litros de aceite esencial de limoneno por cada 1000 litros de caldo fitosanitario, se produce una progresiva disminución de la efectividad del preparado conforme disminuye la dosificación.

Como conclusión, se adopta como óptima una dosificación de 2,6 l. aceite esencial de limoneno / 1000 l. de caldo fitosanitario.

Un litro de producto fitosanitario contiene 0,26 litros aceite esencial de limoneno (26%) y 0,74 litros de aceite de parafina (74%). El gasto es de 40 l/ha, considerando unos 270 árboles por hectárea como referencia.

FITOSANITARIO (1 litro)	COMPONENTES Y PROPORCIONES	
0.26 litros	Aceite esencial de Limoneno	26%
0.74 litros	Aceite de Parafina	74%

- 5 El caldo fitosanitario preparado para su aplicación contenía un 99% de agua y un 1% de producto fitosanitario (0,26% aceite esencial de Limoneno + 0,74% aceite de parafina).

El rendimiento del caldo fitosanitario preparado para árboles adultos es de 12 a 16 litros por árbol. Se necesitan unos 4 000 l/ha de caldo fitosanitario considerando unos 270 árboles por hectárea como referencia.

- 10 El procedimiento de aplicación fue mediante atomizador, aplicándolo directamente sobre los cultivos una vez cuajada la fruta. Se utilizó gota fina para repartir bien el producto por la superficie de la planta donde fue aplicado.

- 15 Debido a la insolubilidad del aceite esencial de limoneno y el aceite de parafina utilizado como coadyuvante con el agua del caldo fitosanitario, se realizó un batido especial dentro de la cuba durante la fase de aplicación. Las cubas modernas no disponen de un sistema efectivo de batido al utilizar un recirculado del caldo. La menor densidad del fitosanitario frente al agua creó la necesidad de batido enérgico del caldo de cultivo para generar una emulsión uniforme durante la aplicación.

- 20 Se utilizaron sistemas de recirculado modificados y/o sistemas de batido con aspas rotativas. Hay sistemas de atomización en el mercado preparados para este fin, sin embargo, esta maquinaria no es común y las pruebas se realizaron adaptando la maquinaria existente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de aceite esencial de limoneno libre de pesticidas, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a) obtención de aceite esencial de limoneno
 - 5 b) obtención de un condensado de limoneno mediante la evaporación del aceite de limoneno obtenido en la etapa a)
 - c) obtención de un segundo condensado de limoneno mediante la evaporación del condensado de limoneno obtenido en la etapa b).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la evaporación se realiza a una
10 temperatura comprendida entre 90-140°C y a una presión de 40-100 mbar
3. Aceite esencial de limoneno libre de pesticidas obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2.
4. Uso del aceite esencial de limoneno libre de pesticidas según la reivindicación 3, como ingrediente alimentario, agrícola, químico, farmacéutico o cosmético.
- 15 5. Uso del aceite esencial de limoneno libre de pesticidas según la reivindicación 3, para la preparación de un concentrado emulsionable fitosanitario.
6. Concentrado emulsionable fitosanitario que comprende un aceite esencial de limoneno libre de pesticidas según la reivindicación 5.
7. Concentrado emulsionable fitosanitario según la reivindicación 6, que comprende
20 compuesto emulsionable y/o aceite de parafina.
8. Composición fitosanitaria que comprende un concentrado emulsionable según cualquiera de las reivindicaciones 6-7 y agua.



- ②① N.º solicitud: 201531839
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2015
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07C13/21** (2006.01)
C07C7/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2004092606 A1 (MCPARTLAND TOR) 13/05/2004, párrafos 2, 4, 13, 19 y 24; Ejemplo 2.	1,4-9
Y		2,3
Y	"Blubonic Industries d-Limonene high purity food grade". 21/02/2015 [recuperado el 08/01/2016]. Recuperado de Internet: <URL:http://www.amazon.com/Blubonic-Industries%C2%AE-d-Limonene-Limonene-Terpenes/dp/B009SSGW48>. Ver apartado "About the product".	2
Y	US 2010272835 A1 (SHU GANG) 28/10/2010, párrafos 1, 37 y 66.	3
A	CN 104450202 A (INST OF APPLIED CHEMISTRY JIANGXI ACADEMY OF SCIENCES) 25/03/2015, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 08/01/2016] DW 201541, N° de acceso 2015-29729B.	1-9
A	US 4915707 A (WHITWORTH ROBERT D) 10/04/1990, reivindicaciones 1 y 8.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe
18.01.2016

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.01.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2,3	SI
	Reivindicaciones 1, 4-9	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-9	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2004092606 A1 (MCPARTLAND TOR)	13.05.2004
D02	"Blubonic Industries d-Limonene high purity food grade". 21/02/2015 [recuperado el 08/01/2016]. Recuperado de Internet: <URL: http://www.amazon.com/Blubonic-Industries%C2%AE-d-Limonene-Limonene-Terpenes/dp/B009SSGW48 >.	21.02.2015
D03	US 2010272835 A1 (SHU GANG)	28.10.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de obtención de aceite de limoneno, al aceite obtenido mediante dicho procedimiento, al uso del aceite como ingrediente alimentario, agrícola, farmacéutico o cosmético y a un concentrado fitosanitario que comprende dicho aceite de limoneno.

El documento D01 divulga composiciones fitosanitarias con actividad insecticida que contienen limoneno de calidad alimentaria, un emulsionante (aceite de castor polietoxilado o ésteres de sorbital polietoxilado) y agua. Recoge igualmente composiciones insecticidas formadas por limoneno disperso en parafina. El limoneno utilizado en las composiciones se obtiene mediante extracción del aceite esencial de limoneno de cítricos y es purificado mediante posterior destilación, obteniéndose un aceite de limoneno con una pureza del 95-96% (párrafo 2, 4, 13, 19, 24; Ejemplo 2).

La invención definida en las reivindicaciones 1 y 4-9 se encuentra recogida en el documento D01, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a las reivindicaciones dependientes 2 y 3, referentes a la realización de una segunda etapa de destilación en el procedimiento de obtención del limoneno y a las condiciones de presión y temperatura en las que se llevan a cabo las destilaciones, si bien se reconoce novedad, no así actividad inventiva. Es conocido en el estado de la técnica la obtención de aceite de limoneno de alta pureza mediante doble destilación a vacío del aceite obtenido de cítricos (ver documento D02, apartado: "Sobre el producto") así como la purificación de aceite de limoneno mediante la realización de destilaciones a diferentes condiciones de vacío y temperaturas, tales como 61°C y 0,016 atm ó en condiciones de 178°C y 1 atm , obteniéndose limoneno de pureza del 99% o superior (ver documento D03, párrafo 66). Se considera que la realización de las destilaciones en las condiciones recogidas en la solicitud son condiciones alternativas que se encuentran dentro del rango de presión y temperatura recogido en el estado de la técnica y que un experto en la materia ensayaría dentro de una actividad rutinaria cara a la obtención del aceite de limoneno con alto grado de pureza.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 2 y 3 carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).