

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 576**

51 Int. Cl.:

**A01N 27/00** (2006.01)

**A01P 7/02** (2006.01)

**A01P 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2014 E 14189557 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **21.12.2022 EP 3011831**

54 Título: **Limoneno: Formulación y uso como insecticida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**13.03.2023**

73 Titular/es:

**ARYSTA LIFESCIENCE BENELUX SPRL (100.0%)**  
**Rue de Renory 26/1**  
**4102 Ougrée, BE**

72 Inventor/es:

**PIROTTE, ALAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 673 576 T5**

## DESCRIPCIÓN

Limoneno: Formulación y uso como insecticida

**Campo técnico**

- 5 La invención se refiere al campo técnico de productos agroquímicos derivados de una fuente natural. Más en particular, se refiere al uso de limoneno. Se proporciona una forma de formular limoneno altamente concentrado que es estable al almacenamiento, incluso en frío. Se puede usar como insecticida o acaricida, en particular contra ácaros o cochinillas.

**Antecedentes**

- 10 Para que sean económicamente viables, es de interés tener composiciones emulsionables concentradas, con una carga elevada de principio activo plaguicida. Las formulaciones de CE comprenden típicamente un principio activo plaguicida, un tensioactivo emulsionante y un disolvente.

El problema asociado a altas cantidades de principio activo es que estas composiciones son susceptibles de formar depósitos de principio activo cuando se almacenan en frío.

Los tensioactivos poliméricos se han vuelto populares para la formulación de concentrados emulsionables. Su uso en formulaciones de CE altamente cargadas es limitado, ya que son particularmente sensibles al frío y forman depósitos.

- 15 La formación de depósitos puede conducir a la pérdida de principio activo en un tanque de pulverización y al bloqueo del equipo de pulverización, p. ej., las boquillas de pulverización.

En consecuencia, existe una demanda de formulaciones emulsionables mejoradas.

Además, existe mucho interés en el reemplazo de principios activos plaguicidas sintéticos por ingredientes provenientes de la naturaleza.

- 20 En consecuencia, existe una demanda de formulaciones emulsionables que contengan principios activos derivados de la naturaleza como sustancias activas; preferentemente como el único principio activo presente en una formulación.

- 25 Un principio activo candidato para su uso en composiciones emulsionables para su uso como plaguicida es el limoneno. El limoneno puede obtenerse de un extracto de pieles de cítricos. Está presente en altas concentraciones en aceite de cítricos, aceite de limón, aceite de naranja, aceite de lima, aceite de pomelo y aceite de mandarina. Especialmente, el aceite de naranja tiene un alto contenido de limoneno, típicamente de al menos el 90 %.

Sin embargo, el limoneno es propenso a la oxidación cuando se expone al aire o al oxígeno. La oxidación del limoneno disminuye su eficacia como plaguicida, acorta el período de caducidad y crea productos secundarios no deseados.

- 30 El documento EP 1 657 979 describe un insecticida listo para su uso que comprende como principios activos al menos un 0,01 % de insecticida, al menos un 0,1 % de limoneno, un tensioactivo, al menos un 20 % de agua y un disolvente hidrocarbonado. El insecticida es un piretroide sintético, un piretro natural o un organofosfato. El potencial de uso del limoneno como único principio activo no se ha desarrollado. Además, se desea reemplazar los disolventes hidrocarbonados en las formulaciones agroquímicas, ya que su presencia conduce a una clasificación de producto no deseada. Por ejemplo, se sospecha que el disolvente hidrocarbonado aromático, conocido como Solvesso 200, es un carcinógeno según lo indicado por una declaración de peligro H351. Otras calidades de esta importante familia de disolventes se clasifican como riesgo de aspiración, Categoría 1 (pueden ser fatales si se tragan y penetran en las vías respiratorias).

- 40 El documento EP 2 200 429 describe una composición que comprende un aceite a base de terpeno superior, un estabilizador, un agente quelante, un conservante y uno o más disolventes orgánicos, además del principio activo. La presencia de un estabilizador apunta a problemas de estabilidad. De nuevo, el uso de disolventes orgánicos en formulaciones agroquímicas, especialmente de los que se van a posicionar como ambientalmente hostiles, no es deseado.

- 45 El documento WO2011024135 describe una composición hidrófoba para el control de algunas especies de insectos y algunos ácaros (acáridos). La composición contiene un polímero que comprende poliestireno. El polímero se dispersa mediante un agente en una cantidad suficiente para dispersar completamente el polímero. Un tensioactivo incluido es típicamente un tensioactivo agrícolamente aceptable.

- 50 El documento CA2198327 describe una mezcla compuesta de composición orgánica para la aplicación tópica a moquetas, alfombras y tapicería que sirve como desinfectante, germicida, fungicida, insecticida, desodorante, desengrasante, al tiempo que mantiene su capacidad de limpieza en una aplicación en una sola etapa. La composición líquida se aplica de forma tópica sobre la moqueta, la alfombra o la tapicería por medio de un paño fino y seco o una esponja. La composición comprende a) un 1-5 % en peso de aceite mineral, b) un 10-60 % en peso de D-limoneno, c) un 5-20 % en peso de aceite de pino, d) un 10-40 % en peso de tensioactivos mixtos y e) un 1-10 % en peso de co-disolvente.

El documento CA2187552 describe una mezcla compuesta de composición orgánica para la aplicación tópica a madera, cerámica, metal, un extractor u otros artículos de superficie dura, que sirve como desinfectante, germicida, fungicida, insecticida, desodorante, desengrasante y lubricante, al tiempo que mantiene el brillo y la protección contra la oxidación y el daño por luz solar en una aplicación en una sola etapa. La composición líquida se aplica de forma tópica a la madera u otros artículos por medio de un paño de limpieza fino y seco, una servilleta seca o una esponja seca. La composición comprende a) un 5-20 % en peso de aceite mineral, b) un 30-70 % en peso de D-limoneno, c) un 5-20 % en peso de aceite de pino, d) un 0-5 % en peso de tensioactivos mixtos y e) un 1-10 % en peso de co-disolvente.

El documento US2009099135 describe composiciones para el control de una plaga diana que incluyen un producto de control de plagas y al menos un agente activo, en donde: el agente activo puede ser capaz de interactuar con un receptor en la plaga diana; el producto de control de plagas puede tener una primera actividad contra la plaga diana cuando se aplica sin el agente activo y las composiciones pueden tener una segunda actividad contra la plaga diana; y la segunda actividad puede ser mayor que la primera actividad. El documento US2005169953 describe sprays insecticidas en aerosol que contienen butilhidroxitolueno, limoneno y benzoato de sodio, además de agua, disolvente hidrocarbonado, propulsor, tensioactivo y principio activo insecticida. Los sprays son resistentes a la decoloración incluso durante el almacenamiento a largo plazo.

El documento DE19720604 describe una composición que contiene terpeno de cítricos que contiene un 40 - 60 % en peso de terpeno de cítricos, un 15 - 30 % en peso de disolvente hidrosoluble, un 10 - 20 % en peso de tensioactivo y un 1 - 5 % en peso de compuesto de amonio cuaternario, constituyendo el resto agua.

El documento US2008146444 describe un método de mejora del crecimiento vegetal mediante la adición de al menos un terpeno y uno o ambos de un disolvente orgánico y un tensioactivo al medio de crecimiento de la planta y a una composición que es útil para la mejora del crecimiento vegetal que comprende al menos un terpeno, un disolvente orgánico y opcionalmente un tensioactivo.

La invención, por tanto, tiene como objetivo proporcionar una composición que comprenda limoneno adecuada para usarse como insecticida, que supere al menos uno de los problemas mencionados anteriormente.

## Sumario de la invención

En un primer aspecto, la invención proporciona una composición de acuerdo con la reivindicación 1. Esta composición altamente concentrada tiene la ventaja de que el uso de agua que comprende oxígeno se puede reducir y, preferentemente, incluso evitar. Dado que se reduce la exposición de limoneno al agua hasta que la composición se diluya con agua, se reduce la oxidación de limoneno antes de su uso. Dado que la composición está también esencialmente exenta de disolvente orgánico, la composición puede no suscitar requisitos de marcaje negativos (H351, H304) asociados con el uso de disolventes orgánicos, en particular disolventes aromáticos.

En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de una composición de acuerdo con una realización de la invención para tratar una planta o una parte de una planta como acaricida o insecticida, en particular contra *Acari* (ácaros), *Coccoide* (cochinillas) o *Aleyrodidae* (moscas blancas).

En el pasado, el tratamiento de estas plagas no era eficaz con los productos disponibles. Con la disponibilidad de productos altamente formulados y estables al almacenamiento pueden dosificarse y tener mayor efecto cantidades mayores de limoneno.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un método de preparación de una composición de acuerdo con una realización de la invención y de envasado de dicha composición. El método comprende las siguientes etapas:

- mezclar los componentes de la composición en ausencia de oxígeno;
- añadir la composición a recipientes, purgando la cámara de aire de dichos recipientes llenos con un gas inerte.

Este método de preparación tiene la ventaja de que la exposición a oxígeno se reduce sustancialmente e incluso puede evitarse. En la mezcladura de los ingredientes y durante el llenado de los recipientes, se reduce el contacto con oxígeno; esto reduce la posibilidad de oxidar el limoneno a productos menos eficaces y potencialmente dañinos.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método de tratamiento de una planta o una parte de una planta, en donde el método es para proporcionar actividad insecticida para el tratamiento curativo de insectos, preferentemente insectos que pertenecen al grupo de *Acari* o ácaros, *Coccoidea* o cochinillas y *Aleyrodidae* o moscas blancas, que comprende las siguientes etapas:

- emulsionar una sustancia que comprende limoneno de acuerdo con una realización de la invención en agua para obtener una emulsión;
- aplicar dicha emulsión a dichos insectos a una dosis eficaz.

La disponibilidad de una formulación altamente concentrada, emulsionable y estable al almacenamiento permite la preparación de una amplia gama de líquidos de aplicación, tales como líquidos de pulverización. La concentración de

limoneno en un líquido de pulverización puede modificarse fácilmente de acuerdo con la plaga de insectos que se haya de tratar.

En una realización preferida, la dosis eficaz a la que la emulsión se aplica a los insectos es de entre 60 g de limoneno por hectárea y 2500 g de limoneno por hectárea, preferentemente de entre 120 g de limoneno por hectárea y 2000 g de limoneno por hectárea, más preferentemente de entre 150 g de limoneno por hectárea y 1800 g de limoneno por hectárea, incluso más preferentemente de entre 250 g de limoneno por hectárea y 1200 g de limoneno por hectárea y mucho más preferentemente de entre 500 g de limoneno por hectárea y 1000 g de limoneno por hectárea, por ejemplo, de 750 g de limoneno por hectárea. En una realización preferida adicional, los insectos que se han de tratar son preferentemente ácaros, moscas blancas, áfidos, saltarinas, chinches ligus, chinches harinosas, gusanos cogolleros, trips, orugas de la col, palomillas dorso de diamante, gusanos de la col o gusanos soldado.

En una realización preferida, la dosis eficaz a la que se aplica la emulsión a los insectos pertenecientes al grupo de *Acari* o ácaros, *Coccoidea* o cochinillas y *Aleyrodidae* o moscas blancas es de entre 750 g de limoneno por hectárea y 2500 g de limoneno por hectárea, preferentemente de entre 900 g de limoneno por hectárea y 2000 g de limoneno por hectárea, más preferentemente de entre 1000 g de limoneno por hectárea y 1800 g de limoneno por hectárea, incluso más preferentemente de entre 1100 g de limoneno por hectárea y 1500 g de limoneno por hectárea y mucho más preferentemente de entre 1200 g de limoneno por hectárea y 1400 g de limoneno por hectárea, por ejemplo, de 1300 g de limoneno por hectárea.

### Descripción detallada de la invención

"Aproximadamente", como se usa en el presente documento, refiriéndose a un valor medible, tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, pretende abarcar variaciones de 35 +/-20 % o menos, preferentemente +/-10 % o menos, más preferentemente +/-5 % o menos, incluso más preferentemente +/-1 % o menos y mucho más preferentemente +/-0,1 % o menos de y desde el valor especificado, en la medida en que dichas variaciones sean apropiadas para realizarse en la invención divulgada. Sin embargo, debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también se divulga específicamente.

La enumeración de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de ese intervalo, así como los puntos finales enumerados.

La expresión "% en peso" o "% en p." (porcentaje en peso), en el presente documento y en toda la descripción a menos que se defina lo contrario, se refiere al peso relativo del componente respectivo basado en el peso total de la formulación.

Como se usan en el presente documento, las expresiones "efecto plaguicida" y "actividad plaguicida" significan cualquier acción directa o indirecta sobre la plaga diana que da como resultado un daño por alimentación reducido en cualquier parte de la planta, incluyendo, pero no limitada a, las semillas, raíces, brotes y follaje de las plantas en comparación con las plantas no tratadas.

Las expresiones "principio activo contra una (primera o segunda) plaga" también tienen el mismo significado. Efectos directos o indirectos de este tipo incluyen inducir la muerte de la plaga, repeler la plaga de cualquier parte de la planta, incluyendo, pero no limitada a, semillas, raíces, brotes y/o follaje, inhibir la alimentación de la plaga con o la puesta de sus huevos en las semillas de las plantas, las raíces, los brotes y/o el follaje e inhibir o evitar la reproducción de la plaga.

"Plaga de plantas" significa cualquier organismo que se sabe que se asocia a las plantas y que, como resultado de esa asociación, provoca un efecto perjudicial sobre la salud y el vigor de la planta. Las plagas de plantas incluyen, pero no se limitan a hongos, bacterias, virus, mohos, insectos, ácaros y nematodos o cualquier otro organismo que provoque un efecto perjudicial sobre la salud o el vigor de la planta, excluyendo mamíferos, peces y aves.

El término "planta" como se usa en el presente documento abarca plantas enteras y partes de plantas tales como raíces, brotes, tallos, hojas, plántulas, semillas germinadas y semillas, así como células y tejidos dentro de las plantas o partes de plantas. El término planta incluye plantas transgénicas y no transgénicas.

La expresión "actividad insecticida" tiene el mismo significado que la actividad plaguicida, excepto por que se limita a aquellos casos en los que la plaga es un insecto.

Como se usan en el presente documento, los "brotes y follaje" de una planta deben entenderse como brotes, tallos, ramas, hojas y otros apéndices de los tallos y ramas de la planta después de que la semilla haya germinado, incluyendo las raíces de la planta. Se prefiere que los brotes y el follaje de una planta se entiendan como aquellas partes de la planta que han crecido a partir de la semilla y/o brotes de una planta "madre".

En un primer aspecto, la invención proporciona composiciones emulsionables que comprenden 1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno como ingrediente activo, comúnmente conocido como limoneno, en una cantidad mayor que el 50 % en peso de limoneno y un tensioactivo emulsionante, caracterizadas por que la composición comprende menos del 10 % en peso de agua y disolvente orgánico y comprende menos del 10 % en peso de disolvente basado en el peso total de la composición, el tensioactivo emulsionante tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) entre 7 y 12, y la composición comprende, además, un agente humectante aniónico. En particular, la composición comprende más del

50 % en peso, 55 % en peso, 56 % en peso, 57 % en peso, 58 % en peso, 59 % en peso o más del 60 % en peso de limoneno. En una realización preferida, la composición comprende más del 65 % en peso, preferentemente más del 70 % en peso y lo más preferiblemente más del 71 % en peso de limoneno con respecto al peso total de la composición. Una composición más preferida tiene típicamente un contenido de limoneno del 71-72 % en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización preferida, el limoneno está presente en la composición como la forma enantiomérica pura de D-limoneno, CAS: 5989-27-5. En otra realización, el limoneno está presente en la composición como la forma enantiomérica pura de L-limoneno, CAS: 5989-54-8. En aún otra realización, el limoneno está presente como una mezcla racémica, también conocida como dipenteno, CAS: 138-86-3. Más preferentemente, una composición de acuerdo con la invención comprende más del 60 % en peso de D-limoneno, preferentemente al menos el 65 % en peso de D-limoneno, mucho más preferentemente al menos el 70 % en peso de D-limoneno.

El limoneno puede obtenerse a través de una vía sintética o el limoneno puede extraerse de una fuente natural. Como la vía sintética es demasiado costosa en vista del material disponible de fuentes naturales, la mayoría del limoneno disponible en el mercado proviene de una fuente natural. El D-limoneno puede obtenerse en el mercado a partir de frutos cítricos a través de dos métodos principales: separación centrífuga o destilación al vapor.

Con la expresión "fruto cítrico" se entiende un fruto del género Citrus, preferentemente seleccionada entre la lista de cítricos, mandarina, naranja, kumquat, limón, lima, pomelo, pomelo, híbrido de mandarina y naranja, cidra.

En una realización preferida, el limoneno se obtiene a partir de un extracto de pieles de frutos cítricos. En realizaciones adicionales, dicho aceite de fruto cítrico se selecciona entre el grupo que consiste en aceite de naranja, aceite de limón, aceite de lima, aceite de pomelo y aceite de mandarina. En una realización preferida, dicho aceite de fruto cítrico es el aceite de naranja. En una realización más preferida, dicho aceite de naranja se selecciona entre la lista de aceite naranja de calidad técnica, CAS 94266-47-4; aceite de naranja de calidad alimentaria, CAS 8028-48-6 o aceite naranja prensado en frío.

En una realización preferida, el aceite de fruto cítrico, preferentemente aceite de naranja, se usa directamente en la composición sin la necesidad de purificar el limoneno del aceite. En una realización preferida, el aceite de naranja es el único principio activo presente en la composición.

En una realización alternativa, otros terpenos o terpenoides están presentes en la composición, preferentemente carvona, carveol, óxido de limoneno, p-cimeno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, mirceno,  $\beta$ -ionona, linalool, geraniol o eugenol. En otra realización alternativa, se usan en la composición aceites extraídos de plantas, preferentemente menta verde, menta piperita, hierbabuena, clavo o romero. La composición comprende menos del 10 % en peso de agua, preferentemente menos del 8 % en peso de agua, mucho más preferentemente menos del 5 % en peso de agua y mucho más preferentemente es anhidra, aunque no pueden excluirse trazas, inferiores al 0,1 % en peso de agua, todos los porcentajes son en peso.

Pueden solubilizarse grandes cantidades de oxígeno en agua. Por ejemplo, el agua a una temperatura de alrededor de 20 °C contiene aproximadamente 9 mg/l de oxígeno. Cuando el agua es parte de la composición, el oxígeno puede oxidar el limoneno a otros compuestos, que pueden ser menos activos o incluso inactivos o dañinos. Se sabe que los óxidos de terpeno provocan sensibilización de la piel. El bajo contenido de agua y, en consecuencia, la pequeña cantidad de oxígeno disuelto en agua pueden reducir este proceso de oxidación. Puede evitar la formación de otros compuestos. Puede prolongar el período de caducidad de la composición. Un beneficio adicional de tener una composición con poco o ningún contenido de agua es que para el transporte y el almacenamiento deben tenerse en cuenta menos peso y volumen, lo que reduce el coste asociado a la logística.

El aceite de naranja es poco hidrosoluble. Para que el aceite de naranja o limoneno sea capaz de formar una emulsión estable cuando se añade al agua, se necesita un tensioactivo. El tensioactivo forma micelas, con un núcleo hidrófobo y una cubierta externa hidrófila. El limoneno ocupará el espacio en los núcleos hidrófobos de estas micelas. La ausencia sustancial de agua y disolvente orgánico tal como disolvente de nafta, es decir, menos del 10 % en peso, en una composición de la presente invención excluye toda una gama de tensioactivos habitualmente utilizados en la técnica anterior para sistemas basados en disolventes, ya que estos tensioactivos no serán solubles en limoneno. En una realización preferida, el tensioactivo es soluble en la composición con menos del 10 % en peso de agua, incluso a temperaturas de -5 °C a 54 °C durante un período mínimo de 14 días. La solubilidad puede medirse mezclando el limoneno, posiblemente como aceite de naranja, y el tensioactivo. Si tras reposar durante 14 días, sigue la separación de fases, puede concluirse que el tensioactivo no sea soluble en el limoneno o el aceite de naranja. El tensioactivo utilizado en la composición reivindicada tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 7 y 12, preferentemente de 10,5. Un HLB en esta región es un compromiso entre la solubilidad del tensioactivo en el limoneno y la capacidad de estabilizar una emulsión de limoneno cuando se añade al agua, que puede considerarse como un aceite en el sistema de tipo acuoso. Una persona experta en la técnica elegiría un tensioactivo con un valor de HLB de entre 12 y 16 para obtener una emulsión.

En una realización preferida, dicho tensioactivo emulsionante es un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos incluyen agentes tales como monolaurato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, sesquioleato de sorbitano,

trioleato de sorbitano, monolaurato de polioxietilensorbitano, monoestearato de polioxietilensorbitano, monooleato de polietilenglicol, alquilato de polietilenglicol, polioxietileno alquil éter, poliglicol diéter, lauroil dietanol amida, isopropanolamida de ácido graso, maltitol hidroxí ácido graso éter, polisacárido alquilado, glucósido de alquilo, éster de azúcar, monoestearato de glicerol oleófilo, monoestearato de glicerol autoemulsionable, monoestearato de poliglicerol, alquilato de poliglicerol, monooleato de sorbitano, monoestearato de polietilenglicol, monooleato de polioxietilensorbitano, polioxietileno cetil éter, esteroide de polioxietileno, lanolina de polioxietileno, cera de abeja de polioxietileno y combinaciones de los mismos. En una realización preferida, dicho tensioactivo no iónico se selecciona entre la lista proporcionada anteriormente.

Preferentemente, el tensioactivo no iónico presente en una composición de acuerdo con la invención es un tensioactivo polimérico no iónico. Más preferentemente, el tensioactivo polimérico es un alcohol alcoxilado, incluso más preferentemente un alcoxilato de alcohol graso, mucho más preferentemente un etoxilato y/o un propoxilato, preferentemente de un alcohol graso y mucho más preferentemente un alcoxilato de isotridecanol, incluso más preferentemente un penta-etoxilato de iso-tridecanol. El tensioactivo está presente preferentemente en una cantidad del 5 al 40 %, más preferentemente del 10 al 20 %, mucho más preferentemente del 12-13 %, todo en peso en peso.

Por la expresión "alcohol graso" como se usa en el presente documento se entiende un alcohol lineal o ramificado con una longitud de cadena de carbonos de al menos 4 átomos de carbono, preferentemente al menos 6, más preferentemente al menos 8, incluso más preferentemente al menos 10, mucho más preferentemente al menos 12. La composición de acuerdo con la invención que comprende limoneno, con la capacidad de formar una emulsión estable cuando se añade al agua, se usa como un insecticida o acaricida. La composición se añade al agua y el limoneno en combinación con el tensioactivo forma una emulsión, que puede aplicarse a plantas, cultivos o directamente sobre la plaga. La dilución con agua se modifica para proporcionar una tasa de dosis deseada de principio activo. La tasa de dosis se selecciona de acuerdo con la plaga. La composición de acuerdo con la invención comprende un agente humectante aniónico, que ayuda a disminuir la tensión superficial de la emulsión formada después de añadir la composición al agua. Esta tensión superficial disminuida ayuda a recubrir una superficie mayor de las hojas del cultivo con la composición y esto da como resultado que más insectos entren en contacto con el insecticida. La necesidad de un agente humectante aniónico es incluso mayor cuando las hojas del cultivo tienen una superficie similar a la cera, por ejemplo, hojas de cítricos, o cuando las hojas tienen pelos glandulares hidrófobos sobre su superficie para repeler gotitas de agua, por ejemplo, hojas de tomate.

En este caso nuevamente, la composición de bajo contenido de agua no permite agentes humectantes que se usan habitualmente en la técnica anterior. El agente humectante es habitualmente un tensioactivo aniónico hidrosoluble. Estos tensioactivos requieren agua para formar una solución estable, ya que su contraión es habitualmente un ion calcio, un ion amonio, un ion sodio o un ion potasio.

Tensioactivos aniónicos incluyen agentes tales como estearato de sodio, palmitato de potasio, cetilsulfato de sodio, laurilfosfato de sodio, laurilsulfato de polioxietileno de sodio, palmitato de trietanolamina, laurilfosfato de sodio de polioxietileno y N-acil glutamato de sodio.

El agente humectante en una composición de acuerdo con la invención es un tensioactivo aniónico, siendo la parte aniónica preferentemente un sulfonato de alquilbenceno, más preferentemente un sulfonato de dodecilbenceno. El contraión catiónico se elige preferentemente entre la lista de ion trietilamonio, ion trietanolamonio, ion tetrabutilamonio u otros iones tetraalquilamonio, ion tetrafenilfosfonio u otros iones tetra-alquilfosfonio o una combinación de un ion metal y un éter corona.

En una realización preferida, el agente humectante preferentemente es un alquilbencenosulfonato de etanolamina. En una realización preferida, el agente humectante es dodecilbenceno sulfonato de trietanolamonio, CAS: 27323-41-7. Una combinación de este anión y contraión permite que el agente humectante sea soluble en la composición sin otro disolvente distinto del limoneno. Se descubrió que una composición emulsionable de limoneno y este tipo de tensioactivo en ausencia de disolvente distinto del principio activo tiene una buena estabilidad al almacenamiento en frío. Preferentemente, la estabilidad al almacenamiento en frío se proporciona en un intervalo de temperaturas de entre -20 °C y 5 °C, preferentemente de entre -10 °C y 4 °C, más preferentemente de entre -5 °C y 3 °C, mucho más preferentemente de entre -4 °C y 0 °C. Se midió la estabilidad al almacenamiento en frío para composiciones almacenadas durante un período de 1 día, 7 días o 14 días. El ensayo se realizó de acuerdo con el método de CIPAC MT 39.1. Métodos de medición son conocidos para un experto en la materia. Las composiciones de acuerdo con la invención tienen una estabilidad al almacenamiento en frío mejorada.

El agente humectante está presente preferentemente en la composición emulsionable en una cantidad del 5 al 25 %, más preferentemente del 10 al 20 %, mucho más preferentemente del 15-16 %, expresada en porcentaje en peso del peso total de la composición.

En una realización preferida, la composición comprende un antioxidante. Preferentemente, el antioxidante se elige entre la lista de difenilamina, etoxiquina, BHA que es una mezcla de 3-t-butil-4-hidroxianisol y 2-t-butil-4-hidroxianisol, BHT que corresponde a 2,6-di-terc-butil-p-cresol, ácido ascórbico, los tocoferoles y los polifenoles. La presencia de un antioxidante puede proteger al limoneno de la oxidación. Por ejemplo, pueden entrar trazas de oxígeno dentro de la composición o la cámara de aire de la botella después de que se haya abierto la botella. Esto es ventajoso ya

que se sospecha que los óxidos de limoneno son sensibilizadores.

El antioxidante está presente preferentemente en menos del 1 %, más preferentemente en menos del 0,5 %, mucho más preferentemente en menos del 0,1 %, todo en peso en peso de la composición total.

- 5 En una realización preferida, el antioxidante es BHT o BHA. La composición comprende preferentemente menos del 1 % de % de BHT o BHA, más preferentemente menos del 0,5 % de % de BHT o BHA, mucho más preferentemente menos del 0,1 % de % de BHT o BHA, todo en peso en peso de la composición total.

- 10 Se pueden incorporar otros ingredientes inactivos o inertes convencionales en las formulaciones de limoneno. Ingredientes inertes de este tipo incluyen, pero no se limitan a: agentes de adhesión convencionales, agentes dispersantes, tales como metilcelulosa, poli(alcohol vinílico), lecitina, dispersantes poliméricos, tales como polivinilpirrolidona/acetato de vinilo, estabilizadores de la emulsión, tensioactivos, compuestos anticongelantes, tales como urea, tinciones, colorantes. Mediante la inclusión de aditivos adecuados, por ejemplo, aditivos para mejorar la distribución, el poder adhesivo y la resistencia a la lluvia sobre superficies tratadas, las composiciones de limoneno pueden adaptarse mejor para diversas utilidades.

- 15 Pueden encontrarse ingredientes inertes adicionales útiles en la presente invención en McCutcheon, vol. 1, "Emulsifiers and Detergents", MC Publishing Company, Glen Rock, NJ., EE.UU., 1996. Se pueden encontrar ingredientes inertes adicionales útiles en la presente invención en McCutcheon, vol. 2, "Functional Materials", MC Publishing Company, Glen Rock, N.J., EE.UU., 1996.

- 20 Puede evitarse el uso de disolventes orgánicos, incluyendo disolventes aromáticos tales como alquilbencenos y alquilnaftalenos, cetonas tales como ciclohexanona y metilciclohexanona, hidrocarburos clorados tales como clorobenceno y tricloroetano y alcoholes tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico, butanol y éteres de glicol. Preferentemente estos están ausentes.

- 25 Las composiciones divulgadas están en forma de concentrados emulsionables (CE). Se pueden preparar emulsiones a partir de los mismos disolviendo la composición emulsionable de limoneno en agua. Pueden añadirse ingredientes adicionales o pueden estar presentes en el agua a la que se añade el concentrado emulsionable, tal como un agente humectante, agente emulsionante o adhesivo.

Preferentemente, el concentrado emulsionable comprende al menos limoneno 500 g/l, preferentemente al menos limoneno 550 g/l, mucho más preferentemente al menos limoneno 600 g/l, expresado como cantidad de principio activo con un 100 % de pureza con respecto al volumen total de la composición.

- 30 En otro aspecto, la invención proporciona un método de preparación de una composición de acuerdo con una realización de la invención y de envasado de dicha composición. El método comprende las siguientes etapas:

- mezclar los componentes de la composición en ausencia de oxígeno;
- añadir la composición a recipientes, purgar la cámara de aire de dichos recipientes que contienen composición con un gas inerte.

- 35 La invención divulgada en el presente documento también se refiere a métodos de control de plagas en plantas, que comprenden la aplicación de las composiciones divulgadas en el presente documento a una planta para controlar de este modo dichas plagas.

- 40 Las composiciones divulgadas en el presente documento pueden aplicarse de varias maneras. Por ejemplo, pueden aplicarse directamente al follaje de una planta, a semillas u otros medios en los que las plantas crecen o se han de plantar, tal como el surco o en la proximidad inmediata de la planta al suelo o donde la semilla se ha de plantar antes de la siembra. Métodos de aplicación incluyen la pulverización o la aplicación en forma de vapor.

Las composiciones pueden aplicarse usando métodos que incluyen, pero no se limitan a pulverización, humectación, inmersión, nebulización, empapamiento, ducha, empañamiento, remojo, humedecimiento, rociado, aspersión, espolvoreo aéreo de cultivos en avión o helicóptero y salpicadura.

- 45 La aplicación puede ser a cualquier parte de la planta o semilla, incluyendo el follaje, los tallos, las ramas o las raíces, o al suelo que rodea las raíces, o a la semilla antes de plantarla o al suelo en general, al agua de arrozales o a sistemas de cultivo hidropónico. Las composiciones de limoneno divulgadas en el presente documento también pueden inyectarse en las plantas o pulverizarse sobre la vegetación usando técnicas de pulverización electrodinámica u otros métodos de bajo volumen.

- 50 Las composiciones de limoneno divulgadas en el presente documento se usan preferentemente con propósitos agrícolas y hortícolas en forma de una composición diluida en agua. El tipo de composición utilizada en cualquier caso dependerá del propósito particular previsto.

Se contempla que los presentes métodos y composiciones puedan usarse para proteger las semillas, raíces y/o las partes aéreas de cultivos de campo, forraje, plantación, invernadero, huerto o viñedo, pastos, césped, plantas

ornamentales, plantaciones, hogares o árboles forestales.

Las plantas que pueden tratarse usando los métodos y las composiciones divulgados en el presente documento pueden ser cualquier especie de planta. Sin embargo, son preferentemente las especies de plantas que son importantes agronómica u hortícolamente.

- 5 En particular, las especies de plantas pueden ser maíz, cacahuete, canola/colza, soja, cucurbitáceas, crucíferas, algodón, remolacha, arroz, sorgo, remolacha azucarera, trigo, cebada, centeno, girasol, tomate, caña de azúcar, tabaco, avena, etc., así como otros cultivos de verduras y hojas. En ciertas realizaciones, los cultivos o especies de plantas pueden incluir viñas, cítricos, pacanas, almendras, todos los frutos de hueso, manzanas, peras, plátanos, pasto, césped, variedades de plantas de hogar y jardín y de jardín. El cultivo en cuestión es preferentemente fruta
- 10 cítrica, preferentemente cítricos o tomates.

Las plantas también pueden ser plantas ornamentales, incluyendo, pero no limitadas a rosa, tulipán, violeta, narciso, gladiolo, lavanda, lirios, *Narcissus*, orquídea, jacinto, crisantemo, azafrán, iris, peonías, cefirante, clavel, anturio, gloxinia, azalea, poinsettia, agerato, bambú, begonia, camelia, dalia, clavel, geranio, *impatiens*, lirios del valle y lobelia.

- 15 La plaga diana para la presente invención incluye, pero no se limita a adultos o larvas de cualquier insecto u otra plaga que se alimente de la semilla, las raíces y/o los brotes y el follaje de la planta que se ha de proteger mediante los métodos y composiciones objeto. El método para tratar una planta o parte de una planta con la composición reivindicada proporciona actividad insecticida, preferentemente contra insectos que pertenecen al grupo de *Acari* o ácaros, *Coccoidea* o cochinillas y *Aleyrodidae* o moscas blancas, más preferentemente en cultivos, preferentemente en cítricos y tomates. El método para tratar una planta o una parte de una planta con la composición reivindicada
- 20 proporciona actividad insecticida contra ácaros (*Tetranychus urticae*, *Panonychus citri* o *Eutetranychus banksi*), preferentemente ácaros sobre cítricos, incluyendo el ácaro ancho (*Polyphagotarsonemus latus*). Los ácaros tratados son preferentemente *Tetranychus urticae*, preferentemente *T. urticae* sobre frutos cítricos. El método para tratar una planta o una parte de una planta con la composición reivindicada proporciona actividad insecticida contra cochinillas, preferentemente la cochinilla roja de California, también conocida como *Aonidiella aurantii*. Los ácaros tratados en una
- 25 realización preferida son, en particular, ácaros rojos de cítricos, también conocidos como *Panonychus citri*, o ácaros marrones de cítricos, también conocidos como *Eutetranychus africanus*.

- En una realización preferida, dicha composición se usa a 5-3000 ml de producto/100 l de líquido de aplicación, en donde el producto es preferentemente una formulación de CE de limoneno 600 g/l o una formulación de CE de aceite de naranja 630 g/l (95 % de limoneno). Preferentemente, dicha composición se usa a 100-2000 ml de producto/100 l, más preferentemente a 150 ml-1000 ml de producto/100 l, mucho más preferentemente aproximadamente 500 ml de
- 30 producto por cada 100 litros de líquido de aplicación. Estos intervalos corresponden a limoneno 6 a 1800 g/ha. Preferentemente la hectárea se pulveriza con 100 l a 2000 l de agua de pulverización. El método para tratar una planta o una parte de una planta, en donde el método es para proporcionar actividad insecticida contra *Acari* o ácaros, *Coccoidea* o cochinillas y *Aleyrodidae* o moscas blancas, comprende las siguientes etapas: - emulsionar una
- 35 composición que comprende limoneno de acuerdo con la invención en agua, obteniendo de este modo una emulsión; - aplicar dicha emulsión a dichos insectos a una dosis eficaz. Preferentemente, dicha dosis eficaz corresponde a una aplicación de 60 a 1800 g de limoneno por hectárea.

- Los métodos de aplicación pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en pulverización, humectación, inmersión, nebulización, empapamiento, ducha, empañamiento, remojo, humedecimiento y salpicadura.
- 40 Preferentemente, el método de aplicación es la pulverización.

- En una realización preferida, la invención se dirige a un método de aplicación de una composición acaricida/insecticida a una planta diana que comprende diluir las composiciones emulsionables de limoneno descritas en el presente documento en una composición acuosa, en donde dicha composición que contiene limoneno se diluye a una tasa de
- 45 aproximadamente 1 parte de composición que contiene limoneno a aproximadamente 40-400 partes de dicha composición acuosa; preferentemente agua. En ciertas realizaciones preferidas, dicha composición que contiene limoneno se diluye a una tasa de aproximadamente 1 parte de composición que contiene limoneno a aproximadamente 200 partes de composición acuosa; preferentemente agua.

- En un aspecto adicional, la invención proporciona un uso de una composición de acuerdo con una realización de la invención para tratar una planta o una parte de una planta como insecticida o acaricida, en particular como insecticida
- 50 o acaricida contra *Acari* (ácaros), *Coccoide* (cochinillas) o *Aleyrodidae* (moscas blancas).

- Una composición de acuerdo con la invención se usa preferentemente para tratar una planta o una parte de una planta como insecticida o acaricida curativo. Dicha composición se lleva preferentemente a una tasa deseada y después se pone en contacto directo con la plaga de insecto o acárido diana. En una realización preferida, la composición se usa como acaricida o insecticida en el tratamiento de *Acari* o ácaros, *Coccoide* o cochinillas y *Aleyrodidae* o moscas blancas.

- 55 En otra realización, la composición se usa para tratar una planta o una parte de una planta como insecticida, preferentemente en el tratamiento de hormigas, ácaros, cucarachas, arañas, moscas, avispa, avispones, abejas, tijeretas, mosquitos, polillas y otros insectos voladores.



Preferentemente, la composición emulsionada se aplica a una concentración de 0,06-12 gramos de limoneno por litro de emulsión directamente sobre los insectos. El uso de la composición es preferentemente curativo.

El limoneno es un componente volátil. Incluso en forma de una composición (diluida) de la invención, puede evaporarse 24 horas después de la aplicación. Esto es ventajoso ya que no deja residuo alguno sobre las plantas o cultivos tratados.

Esto permite que el insecticida se use hasta un día antes de cosechar la planta o cultivo, dejando un producto alimentario inocuo que puede venderse o procesarse en un producto alimentario 24 horas después de la aplicación, ya que no hay residuo de limoneno alguno después de este período. El intervalo previo a la cosecha es inferior a un día.

El tratamiento de un cultivo infestado de insectos de acuerdo con este método dará como resultado una mortalidad de dichos insectos superior al 50 %, preferentemente superior al 70 %, más preferentemente superior al 80 %, mucho más preferentemente superior al 90 %. La tasa de mortalidad de la plaga en cuestión puede medirse con técnicas conocidas por el experto.

La presente invención se describirá ahora con más detalle, con referencia a ejemplos.

**Ejemplo 1:** Composición de aceite de naranja CE 600, código de producto BCP425D

Ingredientes	g/l	% en peso/peso
Aceite de naranja	630	71,6
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0,7	0,1
Alcohol graso iso-C13 + 5 EO	112	12,7
Solución de alquilbencenosulfonato de trietanolamina al 50 % en peso	137	15,6
Sin disolvente adicional		
<i>Total</i>	<i>879,7</i>	<i>100</i>

**Ejemplo 2:** Uso de una composición de aceite de naranja CE 600 de acuerdo con el ejemplo 1 contra la cochinilla roja de California (*Aenidiella aurantii*) en cítricos, en naranjos (Ensayo 110-CIDSS-01).

Se realizó un ensayo de parcelas pequeñas replicadas para evaluar la eficacia y la selectividad de dos aplicaciones foliares realizadas en un intervalo de 10-14 días de BCP425D (aceite de naranja 630 g/L, limoneno 600 g/l) aplicado solo a 25, 50, 100 y 200 ml de producto/100 l para el control de la cochinilla roja de California (*Aonidiella aurantii*) en cítricos. No se encontraron problemas durante la mezcladura o la aplicación de ninguna de las formulaciones de producto sometidas a ensayo.

El diseño, el análisis de los resultados y la publicación de este estudio se realizaron de acuerdo con las directrices de la EPPO PP 1/152(3) y PP 1/181(3). La realización del trabajo de campo fue acorde con las 'Buenas Prácticas Agrícolas' locales y de acuerdo con las directrices de la EPPO PP 1/135(3) y PP 1/74(2). No hubo desviaciones significativas de las directrices de la EPPO.

No se observaron síntomas de fitotoxicidad en parcela alguna en cualquiera de los tiempos de evaluación. Había presente una alta población de cochinillas (*Aonidiella aurantii*) con una distribución uniforme en toda el área de ensayo.

Los resultados se resumen en las Tablas 2-5. A partir de las tablas puede observarse que los resultados obtenidos fueron equiparables con el patrón DURSBN 48 CE (Clorpirifos 480 g/l), un principio activo sintético, aplicado solo a 200 ml de producto/100 l. Se realizaron evaluaciones de la eficacia del producto y de seguridad del cultivo aproximadamente en las aplicaciones previas, 20 días después del momento de aplicación de T2 y cuando los frutos alcanzaron su tamaño y color típicos.

Dos aplicaciones foliares con un intervalo de 10-14 días de BCP425D consiguieron el control de la cochinilla roja de California. Se observó una respuesta a la dosis entre los diferentes tratamientos sometidos a ensayo de BCP425D aplicado solo: BCP425D aplicado a 200 ml de producto/hl consiguió el control con una eficacia ligeramente mejor que el patrón DURSBN 48 CE. BCP425D aplicado a 100 ml de producto/hl obtuvo un control total similar al patrón DURSBN 48 CE. BCP425D aplicado a 50 ml de producto/hl mostró eficacia, pero menos que el patrón DURSBN 48 CE. BCP425D aplicado a 25 ml de producto/hl presentó los resultados más bajos. Detalles de fechas de evaluación, etapas de crecimiento de los cultivos y tipos de evaluación se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Detalles de evaluación

Fecha	Tiempo	Fase de crecimiento del cultivo	Cultivo/Diana	Fase de crecimiento de la plaga	Tipo de evaluación
19 ago	0 DAT1	79 (100 %)	<i>Aonidiella aurantii</i>	L1 (20 %) L2 (50 %) Hembra joven (30 %)	Nº de cochinillas vivas en brotes por parcela.
30 ago	11 DAT1 0 DAT2	79 (100 %)	Naranja <i>Aonidiella aurantii</i>	L2 (30 %) hembra joven (60 %) Adulto (10 %)	Fitotoxicidad Nº de cochinillas vivas en brotes por parcela. Nº de cochinillas muertas en brotes por parcela.
20 sep	21 DAT2	79 (100 %)	Naranja <i>Aonidiella aurantii</i>	Hembra joven (40 %) Adulto (60 %)	Fitotoxicidad Nº de cochinillas vivas en brotes por parcela. Nº de cochinillas muertas en brotes por parcela. Nº de cochinillas vivas en frutos por parcela. Nº de frutos no infestados, comerciales y no comerciales por parcela.
11 oct	73 DAT2	85 (80 %) 89 (20 %)	Naranja <i>Aonidiella aurantii</i>	Adulto (100 %)	Fitotoxicidad Nº de cochinillas vivas en frutos por parcela. Nº de frutos no infestados, comerciales y no comerciales por parcela.
Fase de crecimiento con el código BBCH DAT = Días después del tratamiento					

Los datos de evaluación se analizaron usando un análisis de varianza de dos vías (ANOVA). La probabilidad de que no se produjeran diferencias significativas entre los medios de tratamiento se calculó como el valor de probabilidad F (p (F)).

5

Tabla 3: Medias del número total de individuos vivos en los brotes por parcela, y % de control

N.º	Producto	Tiempo	Producto g-ml-hl-ha	0 DAT1	11 DAT1 0 DAT2	21 DAT2
1	Sin tratamiento	-	-	238,74 a	278,70 a (0,0 %)	129,09 a (0,0 %)
2	DURSBAN48	T1-T2	200 ml/hl	248,40 a	85,45 cd (68,3 %)	34,58 d (73,2 %)
3	BCP425D	T1-T2	25 ml/hl	263,04 a	160,26 b (42,5 %)	83,03 b (35,7 %)
4	BCP425D	T1-T2	50 ml/hl	243,50 a	137,60 b (50,6 %)	62,32 c (51,7 %)
5	BCP425D	T1-T2	100 ml/hl	238,34 a	109,26 c (60,8 %)	32,01 d (75,2 %)
6	BCP425D	T1-T2	200 ml/hl	257,72 a	82,17 cd (70,5 %)	28,51 d (77,9 %)

Tabla 4: Medias del número total de individuos vivos en frutos por parcela y % de control

N.º	Producto	Tiempo	Producto g-ml-hl-ha	21 DAT2	73 DAT2
1	Sin tratamiento	-	-	1956,48 a (0,0 %)	4004,73 a (0,0 %)
2	DURSBAN48	T1-T2	200 ml/hl	371,69 d (81,0 %)	1038,44 d (74,1 %)
3	BCP425D	T1-T2	25 ml/hl	974,27 b (50,2 %)	2546,28 b (36,4 %)
4	BCP425D	T1-T2	50 ml/hl	674,48 c (65,5 %)	1610,62 c (59,8 %)
5	BCP425D	T1-T2	100 ml/hl	291,31 d (85,1 %)	674,32 d (83,2 %)
6	BCP425D	T1-T2	200 ml/hl	269,65 d (86,2 %)	551,11 d (86,2 %)

Tabla 5: Número total medio de frutas no infestadas, comerciales y no comerciales por parcela

N.º	Producto	Tiempo	Producto g-mi- hl-ha	21 DAT2 No infestado	73 DAT2 No infestado	21 DAT2 Comercial	73 DAT2 Comercial	21 DAT2 No Comercial	73 DAT2 No Comercial
1	Sin tratamiento	-	-	58,00 c (0,0 %)	29,00 b (0,0 %)	27,50 a (0,0 %)	21,75 c (0,0 %)	114,50 a (0,0 %)	149,25 a (0,0 %)
2	DURSBAN 48	T1-T2	200 ml/hl	118,25 a (+103,9 %)	87,25 a (+200,9 %)	34,25 a (+24,5 %)	43,25 b (+98,9 %)	47,50 c (-58,5 %)	69,50 d (-53,4 %)
3	BCP425D	T1-T2	25 ml/hl	98,75 b (+70,3 %)	45,00 b (+55,2 %)	27,00 a (-1,8 %)	29,00 bc (+33,3 %)	71,75 b (-37,3 %)	126,00 b (-15,6 %)
4	BCP425D	T1-T2	50 ml/hl	127,50 a (+119,8 %)	75,50 a (+160,3 %)	32,25 a (+17,3 %)	35,50 bc (+63,2 %)	40,25 c (-64,8 %)	89,00 c (-40,4 %)
5	BCP425D	T1-T2	100 ml/hl	135,25 a (+133,2 %)	94,75 a (+226,7 %)	28,25 a (+2,7 %)	44,25 b (+103,4 %)	36,50 c (-68,1 %)	61,00 d (-59,1 %)
6	BCP425D	T1-T2	200 ml/hl	131,75 a (+127,2 %)	83,25 a (+187,1 %)	33,25 a (+20,9 %)	60,75 a (+179,3 %)	35,00 c (-69,4 %)	56,00 d (-62,5 %)

A partir de estas condiciones de ensayo y teniendo en cuenta el nivel de ataque que muestra la plaga diana dentro del área de ensayo, se puede concluir que: El nivel de plaga (*Aonidiella aurantii*) dentro del área de ensayo podría considerarse como muy alto. Dos aplicaciones foliares con un intervalo de 10-14 días de BCP425D (formulación de CE de aceite de naranja 600 g/l, 95 % de limoneno) consiguieron el control de la cochinilla roja de California. A algunas tasas de dosis sometidas a ensayo, el producto mostró una eficacia incluso mayor que el producto de referencia DURSBAN 48 CE. BCP425D aplicado a 200 ml de producto/hl consiguió una eficacia ligeramente mejor que el patrón DURSBAN 48 CE. BCP425D aplicado a 100 ml de producto/hl obtuvo un control total similar al del patrón DURSBAN 48 CE. BCP425D aplicado a 50 ml de producto/hl mostró una eficacia inferior a la del patrón DURSBAN 48 CE. BCP425D aplicado a 25 ml de producto/hl presentó los resultados más bajos entre diferentes tasas experimentales.

**Ejemplo 3:** Uso de composiciones de aceite de naranja 600 CE contra ácaros (*Tetranychus urticae*, *panonychus citri* o *Eutetranychus banksi*) en cítricos (Ensayo B112-CIDSS-02-ES).

El objetivo del estudio fue determinar la evaluación de la eficacia de tres agentes de control biológico diferentes contra ácaros (*Tetranychus urticae*, *Panonychus citri* o *Eutetranychus banksi*) en cítricos. El rendimiento del elemento del ensayo se comparó con un insecticida patrón utilizado a la tasa de dosificación normal. El elemento de ensayo se aplicó al cultivo con las recomendaciones para su uso. El ensayo se realizó en cítricos. El estudio se realizó de conformidad con los principios de las Buenas Prácticas Experimentales (GEP, por sus siglas en inglés) como se definen en el Reglamento 1107/2009 de la Unión Europea.

### Evaluación

Se identificaron visualmente *Tetranychus urticae* de cítricos, con la ayuda de claves de identificación de insectos. Los ataques de *Tetranychus urticae* se relacionan solamente con *Tetranychus urticae* y, por tanto, la identificación visual se consideró suficiente para concluir que el agente causal era *Tetranychus urticae*. Las evaluaciones se realizaron al azar seleccionando al menos 100 hojas tomadas al azar de árboles de cítricos por parcela. El número de ninfas y adultos vivos de *Tetranychus urticae* se contó y se comparó con la parcela no tratada. Adicionalmente, en cada evaluación se evaluaron síntomas de fitotoxicidad de daño al cultivo como clorosis o deformación. El vigor (estimación cualitativa de la masa de la planta) y la etapa de crecimiento del cultivo se evaluaron visualmente en comparación con el no tratado. Cada parcela tratada se comparó con una parcela no tratada y se estimó el porcentaje de fitotoxicidad y vigor.

Tabla 6: Información sobre el artículo de ensayo y de referencia

Producto	Formulación	Principio activo	Tasa de dosificación de ingrediente o ingredientes
BORNEO	11 % p/v	Etoxazol	0,05 % v/v
BCP425D	600 g/l	D-Limoneno	0,05 % v/v
BCP425D	600 g/l	D-Limoneno	0,01 % v/v
BCP425D	600 g/l	D-Limoneno	0,02 % v/v
BCP425D	817 g/l	Aceite mineral	1 % v/v
Estabilidad en solución de pulverización: Sí			

### Cálculo

El número de *Tetranychus urticae* vivos fue el más adecuado para evaluar la aparición en cítricos. Para todos los tratamientos y fechas de evaluación, la homogeneidad de la varianza se sometió a ensayo mediante el ensayo de Bartlett. En los casos en que este ensayo no indicó homogeneidad de la varianza los datos se transformaron para obtener la homogeneidad de la varianza.

Las medias de tratamiento de cada fecha de evaluación se calcularon y se compararon usando el ensayo LSD de Student-Newman-Keuls ( $p = 0,05$ ). Se calculó la eficacia de la sustancia de ensayo. Los valores observados en la serie tratada se corrigieron con los de la serie de control de acuerdo con la fórmula de Abbott (1925):  $E = (C-T)/C \times 100$

*Tetranychus urticae*

C: Número de *Tetranychus urticae* vivos en el grupo de control.

T: Número de *Tetranychus urticae* vivos en el grupo tratado.

### Resultados

Los resultados se resumen en las tablas que se presentan a continuación, en donde se tabulan el número de ninfas vivas y el número de adultos vivos de *Tetranychus*.

Tabla 7: Número de ninfas vivas de *Tetranychus urticae*. Eficacia (%) de acuerdo con ABBOTT.

Fecha	10 de septiembre	17 de septiembre	24 de septiembre	10 de octubre
Intervalo de evaluación	0 DBA A	7 DAA A	0 DAA B	7 DAA B
Cultivo BBCH	79	81	81	81
T1 Sin tratar	43 a	42 a	38 a	37,5 a
T2 BORNEO al 0,05 % v/v	44,3 a	8 b (81 %)	10 b (73,7 %)	8,5 b (77,3 %)
T3 BCP425D al 0,05 % v/v	38,5 a	18 b (57,1 %)	11 b (71,1 %)	15,3 b (59,3 %)
T4 BCP425D al 0,1 % v/v	41 a	10 b (76,2 %)	16 b (57,9 %)	9,3 b (75,3 %)
T5 BCP425D al 0,2 % v/v	34 a	17 b (59,5 %)	14 b (63,2 %)	14,8 b (60,7 %)
LSD (P = 0,05)	37,18	20,98	21,69	17,65
Desviación típica	25,28	14,27	14,75	12,00
CV	59,70	81,10	58,69	52,46

Tabla 8: Número de *Anoidiella aurantii* vivos en brotes

Fecha	13 de septiembre	20 de septiembre	21 de octubre
Intervalo de evaluación	7 DAAC	7 DAAD	31 DAAD
Cultivo BBCH	74	74	81
T1 Sin tratar	263,5 a	151,5 a	151,5 a
T2 Dursban 200 g/hL (A, D)	45,3 b (82,8 %)	46,8 b (69,1 %)	53,0 b (65,0 %)
T3 Insegar 40 g/hL (A)	54,8 b (79,2 %)	54,8 b (63,9 %)	61,8 b (59,2 %)
T4 BCP425D al 0,05 % (A, C)	88,5 b (66,4 %)	84,5 b (44,2 %)	84,5 b (44,2 %)
T5 BCP425D al 0,1 % (A, C)	74,8 b (71,6 %)	58,5 b (61,4 %)	59 b (61,1 %)
T6 BCP425D al 0,2 % (A, C)	65 b (75,3 %)	52,5 b (65,3 %)	57,3 b (62,2 %)
T7 BCP425D al 0,4 % (A, C)	57,3 b (78,3 %)	40,8 b (73,1 %)	43,5 b (71,3 %)
LSD (P = 0,05)	50,62	40,50	39,79
Desviación típica	34,68	27,75	27,26
CV	40,3	43,78	41,03

Tabla 9: Porcentaje de frutos cítricos con *A. aurantii* (incidencia). Eficacia (%) de acuerdo con ABBOTT entre paréntesis.

Fecha	21 de octubre
Intervalo de evaluación	31 DAAD
Cultivo BBCH	81
T1 Sin tratamiento	85,0 a
T2 Dursban 200 g/hL (A, D)	22,8 bc (73,2 %)
T3 Insegar 40 g/hL (A)	37,8 b (55,6 %)
T4 BCP425D al 0,05 % (A, C)	41,0 b (51,8 %)
Fecha	21 de octubre
T5 BCP425D al 0,1 % (A, C)	38,0 b (55,3 %)
T6 BCP425D al 0,2 % (A, C)	30,0 bc (64,7 %)
T7 BCP425D al 0,4 % (A, C)	24,8 bc (70,9 %)
LSD (P = 0,05)	13,30
Desviación típica	9,11
CV	24,49

Tabla 10: Número de frutos cítricos sin cochinillas, con 1-3 cochinillas (comercializables) y con >3 cochinillas (no comercializables)

Fecha	21 de octubre		
Intervalo de evaluación	31 DAAD		
Cultivo BBCH	81		
Número de cochinillas	Sin cochinillas	1-3 Cochinillas (comercializables)	>3 Cochinillas (no comercializables)
T1 Sin tratamiento	15,0 C	40,0 a	45,0 a
T2 Dursban 200 g/hL (A, D)	77,3 ab	13,3 bc	9,5 b
T3 Insegar 40 g/hL (A)	62,3 b	23,8 b	14,0 b
T4 BCP425D al 0,05 % (A, C)	59,0 b	27,0 b	14,0 b
T5 BCP425D al 0,1 % (A, C)	62,0 b	25,0 b	13,0 b
T6 BCP425D al 0,2 % (A, C)	70,0 ab	19,0 bc	11,0 b
T7 BCP425D al 0,4 % (A, C)	75,3 ab	14,3 bc	10,5 b
LSD (P = 0,05)	13,30	10,57	8,16
Desviación típica	9,11	7,24	5,59
CV	14,5	33,2	36,34

5 En la primera aplicación de los artículos de ensayo *A. aurantii* estaba bien establecido. El ataque inicial fue uniforme en la parcela sin tratar durante el desarrollo del ensayo. En consecuencia, los resultados obtenidos pueden considerarse fiables.

10 En la segunda evaluación 7 días después de la aplicación A, el tratamiento con BCP425D al 0,05 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 61 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,1 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 71 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con BCP425D al 0,2 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 65 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,4 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 67 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

15 El tratamiento con el patrón Dursban 200 g/hL (A, D) mostró una eficacia moderada del 83 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

El patrón Insegar 40 g/hL demostró una eficacia moderada del 64 % en el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

20 En la tercera evaluación 7 días después de la aplicación B, el tratamiento con BCP425D al 0,05 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 53 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,1 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 52 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con BCP425D al 0,2 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 70 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,4 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 73 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con el patrón Dursban 200 g/hL (A, D) mostró una eficacia moderada del 71 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El patrón Insegar 40 g/hL demostró una baja eficacia del 32 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

30 En la cuarta evaluación 7 días después de la aplicación C, el tratamiento con BCP425D al 0,05 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 66 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,1 % (A, C) mostró una eficacia moderada de 72 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con BCP425D al 0,2 % (A, C) mostró una buena eficacia del 75 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,4 % (A, C) mostró una buena eficacia del 78 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con el patrón Dursban 200 g/hL (A, D) mostró una buena eficacia del 83 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El patrón Insegar 40 g/hL demostró una buena eficacia del 79 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

40 En la quinta evaluación 7 días después de la aplicación C, el tratamiento con BCP425D al 0,05 % (A, C) mostró una baja eficacia del 44 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,1 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 61 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con BCP425D al 0,2 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 65 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D

al 0,4 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 73 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con el Dursban de referencia 200 g/hL (A, D) mostró una eficacia moderada del 69 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El patrón Insegar 40 g/hL demostró una eficacia moderada del 64 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

En la última evaluación, 31 días después de la aplicación A, el tratamiento con BCP425D al 0,05 % (A, C) mostró una baja eficacia del 44 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,1 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 61 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El tratamiento con BCP425D al 0,2 % (A, C) mostró una eficacia moderada de 62 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. La variante BCP425D al 0,4 % (A, C) mostró una eficacia moderada de 71 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

El tratamiento con el patrón Dursban 200 g/hL (A, D) mostró una eficacia moderada del 65 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes. El patrón Insegar 40 g/hL demostró una eficacia moderada del 59 % sobre el control de *A. aurantii* considerando el número de individuos vivos en los brotes.

Durante la última evaluación, los frutos cítricos se evaluaron según se clasificaron en función del número de cochinillas presentes. El tratamiento con BCP425D al 0,05 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 52 % considerando el número de frutos con ataque de *A. aurantii*. El 86 % de los frutos cítricos se clasificaron como comercializables, ya que mostraron ninguna cochinilla o 1-3 cochinillas. La variante BCP425D al 0,1 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 55 % considerando el número de frutos con ataque de *A. aurantii*. El 86 % de los frutos cítricos se clasificaron como comercializables, ya que mostraron ninguna cochinilla o 1-3 cochinillas. El tratamiento con BCP425D al 0,2 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 65 % considerando el número de frutos con ataque de *A. aurantii*. El 87 % de los frutos cítricos se clasificaron como comercializables, ya que mostraron ninguna cochinilla o 1-3 cochinillas. La variante BCP425D al 0,4 % (A, C) mostró una eficacia moderada del 71 %, considerando el número de frutos con ataque de *A. aurantii*. El 90 % de los frutos cítricos se clasificaron como comercializables, ya que mostraron ninguna cochinilla o 1-3 cochinillas.

El tratamiento con el patrón Dursban 200 g/hL (A, D) mostró una eficacia moderada del 73 %, considerando el número de frutos con ataque de *A. aurantii*. El 91 % de los frutos cítricos se clasificaron como comercializables, ya que mostraron ninguna cochinilla o 1-3 cochinillas. El patrón Insegar 40 g/hL demostró una eficacia moderada del 56 %, considerando el número de frutos con ataque de *A. aurantii*. El 86 % de los frutos cítricos se clasificaron como comercializables, ya que mostraron ninguna cochinilla o 1-3 cochinillas.

El estudio demostró que las aplicaciones con la dosis recomendada del siguiente artículo de ensayo: BCP425D al 0,4 % produjeron una eficacia uniforme que controlaba el *A. aurantii* de los frutos cítricos en un período de aproximadamente dos meses. Los resultados fueron equiparables, incluso mejores, a los patrones Dursban 200 g/hL e Insegar 40 g/hL.

#### **Ejemplo 4: Estabilidad al almacenamiento**

La Tabla 11 representa una visión general de diferentes formulaciones de limoneno, que difieren entre sí en el tensioactivo y el agente humectante utilizados. Estas composiciones se expusieron a diferentes condiciones de almacenamiento y se registraron los resultados. Se presenta un resumen en la Tabla 12.

Todas las composiciones comprenden 600 ml de limoneno y 0,7 ml de BHT. Los tensioactivos con valores de HLB utilizados clásicamente para la emulsión de aceite en agua como la sal dodecylbenceno sulfonato de calcio en disolvente, triestirilfenol etoxilado (16 EO), aceite de ricino etoxilado (40 EO), alcohol graso propoxilado etoxilado y butanol propoxilado etoxilado, mostraron una formulación inestable, con separación de fases, formación de gel o la formación de un precipitado ya sea en el almacenamiento a baja temperatura, de -5 °C, o a temperaturas elevadas, de 54 °C, representativa de un ensayo de estabilidad al almacenamiento a largo plazo.

Una realización mucho más preferida de la invención es la formulación con el código BA0893/14.

#### **Ejemplo 5: Clasificación**

Un producto de acuerdo con el ejemplo 1, con 600 g de limoneno/l se clasificó por su toxicidad por inhalación basándose en estudios de toxicología.

Esto es sorprendente, ya que el producto comercial Prev-Am® con aceite naranja 60 g/l se clasifica Xn (nocivo).

Tabla 11: Composiciones de formulaciones sometidas a ensayo en experimentos de estabilidad al almacenamiento

<b>Formulación</b>	<b>BA0893/14</b>	<b>BA0894/14</b>	<b>BA0895/14</b>	<b>BA0896/14</b>	<b>BA0897/14</b>	<b>BA0898/14</b>
Aceite de naranja	600	600	600	600	600	600
BHT	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Alcohol graso etoxilado (6 EO)	132,88	132,88				
Sal de dodecilbenceno sulfonato de trietanolamina	161,87		161,87	161,87	161,87	161,87
Sal de dodecilbenceno sulfonato de calcio		161,87				
Triestirilfenol etoxilado (16EO)			132,88			
Aceite de ricino etoxilado (40 EO)				132,88		
Alcohol graso propoxilado etoxilado					132,88	
Butanol propoxilado etoxilado						132,88



Tabla 12: Aspecto físico de las formulaciones sometidas a ensayo

Ensayo/Aspecto físico	Invención	BA0894/14	BA0895/14	BA0896/14	BA0897/14	BA0898/14
después de 14 días a temperatura ambiente	líquido, de color amarillo, límpido, homogéneo	líquido, de color amarillo, límpido, turbidez en el fondo	líquido turbio con 2 fases	líquido turbio con 2 fases	gel, ligeramente turbio, homogéneo	gel, ligeramente turbio, homogéneo
después de 14 días a 54 °C	líquido, de color amarillo, límpido, homogéneo	líquido, de color amarillo, límpido, homogéneo	líquido turbio con 2 fases	líquido turbio con 2 fases	gel, ligeramente turbio, homogéneo	gel, ligeramente turbio, homogéneo
después de 14 días a 0 °C	líquido, de color amarillo, límpido, pequeña turbidez en la parte inferior	líquido, de color amarillo, límpido, pequeña turbidez en el fondo	líquido turbio con 2 fases	líquido turbio con 2 fases	gel, ligeramente turbio, homogéneo	gel, ligeramente turbio, homogéneo
después de 14 días a -5 °C	líquido, de color amarillo, límpido, pequeña turbidez en la parte inferior	líquido, de color amarillo, límpido, pequeña turbidez en el fondo	líquido turbio con 2 fases	líquido turbio con 2 fases	gel, ligeramente turbio, homogéneo	gel, ligeramente turbio, homogéneo

## REIVINDICACIONES

1. Composición, capaz de formar una emulsión cuando se añade a agua, que comprende más del 50 % en peso de limoneno y un tensioactivo emulsionante, caracterizada por que la composición comprende menos del 10 % en peso de agua y disolvente orgánico y comprende menos del 10 % de disolvente basado en el peso total de la composición, el tensioactivo emulsionante tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 7 y 12 y la composición comprende adicionalmente un agente de humectación aniónico.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el limoneno está presente como aceite rico en terpeno.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el limoneno está presente como aceite de fruto cítrico.
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el aceite de fruto cítrico es aceite de naranja.
5. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un tensioactivo polimérico no iónico.
6. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre el 5 y el 40 % en peso de tensioactivo expresado sobre el peso total de la composición.
7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre el 5 y el 15 % en peso de agente humectante expresado sobre el peso total de la composición.
8. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un antioxidante seleccionado entre la lista de difenilamina, etoxiquina, BHA (3-t-butil-4-hidroxianisol y 2-t-butil-4-hidroxianisol), BHT (2,6-di-terc-butil-p-cresol), ácido ascórbico, un tocoferol, un polifenol y combinaciones de los mismos.
9. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende menos del 1 % de antioxidante, en peso.
10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende menos del 0,1 % de antioxidante en peso.
11. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para su uso en el tratamiento de Acari o ácaros, Coccoidea o cochinillas y Aleyrodidae o moscas blancas.
12. Uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para tratar una planta o una parte de una planta como un acaricida o insecticida.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 contra *Acari* (ácaros), *Coccoide* (cochinillas) o *Aleyrodidae* (moscas blancas).
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde la composición se diluye y se aplica como una pulverización diluida en agua a una tasa de dosis de 60 g a 1800 g de aceite de naranja por hectárea.
15. Método de fabricación de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y de envasado de dicha composición, que comprende las siguientes etapas:
  - mezclar los componentes de la composición en ausencia de oxígeno;
  - añadir la composición a recipientes y purgar la cámara de aire de dichos recipientes que contienen composición con un gas inerte.
16. Método de tratamiento de una planta o una parte de una planta, en el que el método es para proporcionar actividad insecticida frente a *Acari* o ácaros, *Coccoidea* o cochinillas y *Aleyrodidae* o moscas blancas, comprendiendo el método las siguientes etapas:
  - emulsionar una composición que comprende limoneno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en agua obteniendo de este modo una emulsión;
  - aplicar dicha emulsión a dichos insectos a una dosis eficaz.