

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 237 459**

21 Número de solicitud: 201930145

51 Int. Cl.:

A01N 59/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

30.01.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.11.2019

71 Solicitantes:

**EL MOUSSATI EL FOUNTI, Kamal (100.0%)
C/ ALICANTE, 74
52001 MELILLA ES**

72 Inventor/es:

EL MOUSSATI EL FOUNTI, Kamal

54 Título: **Composición o preparado fitosanitario líquido y soluble comprendido por dióxido de cloro como sustancia activa**

ES 1 237 459 U

DESCRIPCIÓN

Composición o preparado fitosanitario líquido y soluble comprendido por dióxido de cloro como sustancia activa.

5 **Campo o sector de la invención**

Esta invención tiene su aplicación dentro de la industria dedicada a la fabricación de productos químicos aplicables como productos fitosanitarios y similares.

Objetivo de la invención

10 La presente invención se refiere a un producto fitosanitario comprendido por dióxido de cloro puro y estable como principio activo, a procedimientos para su preparación y así como al uso de composiciones correspondientes en el área agroquímica.

15 En especial la presente invención se refiere a un producto fitosanitario en estado líquido y soluble, presentado en formato comercializable (transportable y almacenable) y que contiene dióxido de cloro puro, es decir sin restos o residuos de cualquier otro compuesto clorado que no sea dióxido de cloro como sustancia o materia o principio activo principal, en el contexto de la presente invención se puede incluir otra/s sustancia/s activa/s; disolventes, preferentemente agua; un coadyuvante estabilizante, concretamente un ajustador de pH, para mantener estable en el tiempo el dióxido de cloro en el preparado y de este modo mejorar la conservación del producto fitosanitario, es decir mejorar su vida útil comercial; un coadyuvante penetrante, Dimetilsulfóxido, para provocar una mejor penetración del principio activo en las plantas y otros coadyuvantes como mojantes, adherentes y otros estabilizantes; incluye además aditivos como aromatizantes, colorantes y otros, todo esto con el fin tanto de mejorar positivamente algunas de las características físicas y químicas del producto fitosanitario en cuestión como lograr las características buscadas por los usuarios. Luego consiste en un preparado fitosanitario que contiene dióxido de cloro como sustancia oxidante con propiedades biocidas para prevenir, controlar y erradicar organismos nocivos, plagas y enfermedades, que dañan a los cultivos antes, durante (pre-cosecha) y después de la cosecha (post-cosecha), generando efectos perjudiciales en las plantas o cultivos a través de disturbios en el metabolismo celular, al secretar enzimas, toxinas, fito-reguladores y otras sustancias; y además absorbiendo nutrientes de las células vegetales para su propio crecimiento. Este producto correspondiente a esta invención es de amplio espectro o polivalente, lo que le configura como un producto fitosanitario capacitado para actuar sobre un amplio espectro de microorganismos patógenos agrícolas, como hongos, bacterias, virus o esporas; y otros organismos nocivos para la agricultura como insectos, nematodos, ácaros y otros parásitos.

40 La presente invención tiene como objetivo ofrecer un producto fitosanitario comercializable, por lo tanto se puede transportar y almacenar, que contiene como principio activo dióxido de cloro puro y estable. Estabilidad que dota a la invención de un largo periodo de conservación en condiciones adecuadas o normales (fecha de caducidad) de este modo configurándose como un producto altamente confiable para el mercado de productos fitosanitarios y llegar a ser catalogado como un producto

sustitutivo y/o complementario de otros productos fitosanitarios compuesto a base de fito-tóxicos como toxinas metálica y otros agro-tóxicos que sus residuos es decir resto de la propia sustancia incluido sus metabolitos y los productos resultantes de su degradación o reacción, en muchas ocasiones, llegan a ser muy agresivos o tóxicos para los cultivos, la salud humana y medio ambiente, además se bio-acumulan en las cadenas tróficas o alimentarias, por lo tanto con el fin de resolver este problema mencionado, la presente invención ofrece un agro-químico cuyo principio activo, dióxido de cloro, no es agresivo, ni tóxico para los cultivos, la salud humana y medio ambiente.

Antecedentes de la invención

En química el estado de oxidación (EO) es un indicador del grado de oxidación de un átomo que forma parte de un compuesto u otra especie química (por ejemplo un ion). Formalmente, es la carga eléctrica hipotética que el átomo tendría si todos sus enlaces con elementos distintos fueran 100 % iónicos. El EO es representado por números, los cuales pueden ser positivos, negativos o cero. En algunos casos, el estado de oxidación promedio de un elemento es una fracción, tal como $+8/3$ para el hierro en la magnetita (Fe_3O_4). El mayor EO conocido es $+8$ para los tetraóxidos como el rutenio y algunos compuestos complejos de plutonio, mientras que el menor EO conocido es -4 para algunos elementos del grupo del carbono.

La oxidación se da cuando un elemento o compuesto pierde uno o más electrones. Generalmente, cuando una sustancia se oxida (pierde electrones), otra sustancia recibe o capta dichos electrones reduciéndose. Este es el mecanismo básico que promueve las reacciones de óxido-reducción o redox.

Un átomo tiende a obedecer la regla del octeto para así tener una configuración electrónica igual a la de los gases nobles, los cuales son muy estables químicamente (sus átomos no forman enlaces químicos casi con nadie, ni siquiera con ellos mismos). Dicha regla sostiene que un átomo tiende a tener ocho electrones en su nivel de energía más externo. En el caso del hidrógeno este tiende a tener 2 electrones, lo cual le proporcionaría la misma configuración electrónica que la del helio.

Cuando un átomo A necesita, por ejemplo, 3 electrones para obedecer la regla del octeto, entonces dicho átomo tiende a tener un número de oxidación de -3 , cuando adquiera esos 3 electrones. Por otro lado, cuando un átomo B tiene los 3 electrones que deben ser cedidos para que el átomo A cumpla la ley del octeto, entonces este átomo tiende a tener un número de oxidación de $+3$, cuando ceda esos 3 electrones. En este ejemplo podemos deducir que los átomos A y B pueden unirse para formar un compuesto, y que esto depende de las interacciones entre ellos. La regla del octeto y del dueto pueden ser satisfechas compartiendo electrones (formando compuestos covalentes, por ejemplo en moléculas como el agua) o cediendo y adquiriendo electrones (formando compuestos iónicos como por ejemplo en los cristales de cloruro de sodio). un **enlace iónico** o **electrovalente** es el resultado de la presencia de atracción electrostática entre los iones de distinto signo, es decir, uno fuertemente electropositivo (baja energía de ionización) y otro fuertemente electronegativo (alta afinidad electrónica). Esto se da cuando en el enlace, uno de los átomos capta electrones del otro.

Se denomina reacción de reducción-oxidación, de óxido-reducción o, simplemente, reacción rédox, a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. Para que exista una reacción de reducción-oxidación, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte.

El agente oxidante es aquel elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido. El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir siendo oxidado. Luego la oxidación es una reacción química donde un elemento cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación

La capacidad oxidante es lo que se conoce como potencial de oxidación (Eh), que cuanto más alto es, mayor es la capacidad oxidante del sistema y mayor es la concentración de la forma reducida. El potencial de oxidación se mide en voltios, aunque como su valor es muy pequeño se expresa usualmente en milivoltios (mV).

Las moléculas químicas con poder oxidante son reactivas frente a la materia orgánica, microorganismos patógenos, insectos, parásitos, toxinas, etc., por lo tanto poseen cualidades biocidas y antiparasitarias y según sea su potencial de oxidación más efectivas serán y mayor rango de acción tendrán.

Las determinaciones detalladas de efectividad de valores de poder de oxidación para microorganismos de interés según los estudios terminados hasta la fecha apoyan fuertemente el uso de 650 mV como el valor umbral mínimo para una actividad antibacteriana típica. Este valor de 650 mV es consistente con las normas que fueron desarrolladas y han sido utilizadas en Europa desde mediados de 1980 para la calidad de agua potable municipal. Ya que al mantener este valor proporciona una inactivación rápida de bacterias como Erwinia y Pseudomonas causantes de pudriciones blandas igual que otros microorganismos que no forman esporas. Esporas de hongos más resistentes y quistes parásitos requieren de valores mayores o tiempos de contacto mayores.

Las moléculas con poder oxidante, según el tipo de molécula, su mecanismo de acción puede ser:

- En la oxidación de los grupos sulfhidrilo y los dobles enlaces de los enzimas de las bacterias, provocando una modificación conformacional de las proteínas que forman dichos enzimas, con la pérdida de su función, y por lo tanto, la muerte celular.
- A nivel de virus tiene la capacidad de desnaturalizar proteínas actuando sobre las de la cápside, para que posteriormente pueda actuar sobre el material genético del virus.
- A nivel de esporas puede trasladar su poder oxidante a la desorganización del ácido dipicolínico, la molécula que da la capacidad de resistencia tan importante a las formas vegetativas de estas esporas.
- Puede descomponer los nutrientes (materia orgánica) por lo tanto la interrupción del transporte de nutrientes a través de la membrana celular, provocando inanición.

- También descompone la pared celular de los microorganismos destruyéndola, luego vaciándolas.

Así pues, vemos que la acción de estos oxidantes con propiedades biocida están basados en hacer vulnerables las estructuras de protección de estas formas microscópicas: Alterar la conformación de las paredes celulares o de las cápsidas vaciándolas o permite el acceso al interior de estos organismos, para que la sustancia oxidante siga su poder oxidante frente a otras estructuras como el ADN, que otras moléculas alteren el funcionamiento normal de estas células o que, incluso, la acción mecánica de la entrada de agua a través de la membrana celular provoque la muerte de las bacterias o por inanición.

- 5 El dióxido de cloro es un compuesto químico con fórmula ClO_2 . Este gas amarillo-verdoso-anaranjado, su punto de fusión se encuentra a $59\text{ }^\circ\text{C}$ y de ebullición a $10.7\text{ }^\circ\text{C}$ y cristaliza como cristales naranjas brillantes a $-59\text{ }^\circ\text{C}$, su estado de oxidación es de +4 y tiene un potencial de oxidación de aproximadamente 1,24 V. Debido a su grado medio de potencial de oxidación y a su bajo nivel de cloración, es considerado uno de los oxidantes más eficaces y más ecológicos. Es un excelente y útil agente oxidante.

El dióxido de cloro inactiva o destruye a los organismos patógenos o perjudiciales oxidándolos (pierden electrones) y por lo tanto destruyéndolos, al tiempo que el agente oxidante, en nuestro caso el ClO_2 , se reduce (gana electrones), es decir las reacciones de dióxido de cloro son: primero, el dióxido de cloro coge un electrón y lo reduce a clorito: $\text{ClO}_2 + e^- = \text{ClO}_2^-$. Y segundo el ion clorito es oxidado y se convierte en un ion de cloruro: $\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$.

Estas reacciones sugieren que el dióxido de cloro en contacto con la materia orgánica es reducido a cloruro, y durante la reacción acepta 5 electrones. El átomo de cloro se mantiene, hasta que se forma el cloruro estable. Esto explica porque no se forman subproductos de reacción perjudiciales para la salud, el medio ambiente y el cultivo. Ya que el dióxido de cloro a diferencia de otros oxidantes clorados como el cloro libre, cuando el cloro libre reacciona no solo acepta electrones como oxidante que es, sino que también interviene en las reacciones de adición y sustitución y durante estas reacciones, uno o más átomos de cloro son añadidos a sustancias orgánicas e inorgánicas extrañas generando subproductos de reacción perjudiciales para la salud, es decir que el dióxido de cloro reacciona principalmente como oxidante, mientras que el cloro reacciona como oxidante y también en reacciones de adición y sustitución con la materia orgánica generando subproductos halogenados de reacción. Por esto motivo es importante asegurar la pureza del ClO_2 en soluciones acuosas para aplicaciones industriales.

35 El dióxido de cloro es muy selectivo, solo reacciona con sustancias sulfúricas, aminas y otras sustancias orgánicas reactivas y que son precursores de subproductos orgánicos-clorados o halogenados, por ejemplo el dióxido de cloro reacciona con la materia orgánica natural del agua, entre ellas los ácidos húmicos y fúlvicos precursores de Triahalometanos (THM) y ácidos halogenados. Tampoco reacciona con el amoníaco por tanto no forma cloraminas. El dióxido de cloro puro no produce iones de bromuro (Br^-) iones de bromato (BrO_3^-). De manera adicional el dióxido de cloro no produce gran cantidad de aldehídos, ketones y ácidos. Al contrario que el cloro, el ClO_2 no reacciona con nitrógeno de amonio (NH_3) y apenas reacciona con aminas elementales, si que oxida el nitrito (NO_2) a nitrato (NO_3). No reacciona rompiendo las conexiones de carbón. Tampoco tiene lugar

la mineralización de sustancias orgánicas. El principal subproducto generado por el dióxido de cloro es el ion cloruro. Por lo tanto los subproductos producidos por el dióxido de cloro son escasos o incluso nulos en muchas ocasiones, y que, en el caso de producirse, no son perjudiciales para la salud, cultivos, ni el medio ambiente.

- 5 El dióxido de cloro es un compuesto de cloro neutro. Es muy diferente del cloro elemental, tanto en su estructura química como en su comportamiento. Uno de las características más importantes del dióxido de cloro es su gran solubilidad en agua y que es de reacción inmediata (acción rápida). Otra de las propiedades más interesantes del dióxido de cloro es su eficacia oxidante en un amplio rango de pH que va de 3 a 10 especialmente en agua fría. El dióxido de cloro no se hidroliza cuándo entra en contacto con agua y permanece estable como gas en solución acuosa. El ClO_2 es aproximadamente 10 veces más soluble en agua que el cloro. Cuando observamos el peso molecular, el ClO_2 contiene 263 % cloro disponible por mol de peso mientras el cloro (Cl_2) contiene el 100%, por lo tanto esto es más que 2,5 veces la capacidad de oxidación del Cl_2 .
- 15 A diferencia de otros compuestos clorados oxidantes como el cloro gas o los clorato o percloratos o ácidos hipocloroso, que todos estos son oxidantes fuertes ya que cuentan con un potencial de oxidación alto, por el contrario el dióxido de cloro al ser un oxidante no tan fuerte, potencial de oxidación 1,24 V, no daña a la células vegetales ni tampoco los productos secundarios resultantes de su reacción como el ion cloruro con un potencial de oxidación insignificante, por lo tanto ni el propio dióxido de cloro ni el ion clorito dañan a los cultivos puesto que las células vegetales sanas tienen un pH aproximadamente neutro y un potencial de oxidación cerca de 1,45V, por lo tanto superior al dióxido de cloro (1,24 V) e ion cloruro luego según la electroquímica ambos compuestos cuentan con una fuerza oxidativa inferior a la de la células vegetales por lo tanto no las puede oxidar por ende dañar, luego ambos son carentes de efectos negativos para la planta.

En síntesis, cuando el dióxido de cloro se encuentra con un organismo perjudicial o dañino en el cultivo, le roba inmediatamente varios electrones, que es lo que se conoce como proceso de oxidación y esto las destruye, solo que en este mismo proceso químico también se destruye el dióxido de cloro, liberando iones cloruro y oxígeno. El oxígeno liberado se une con hidrogeno (H) y se forma agua (H_2O), o bien con carbono (C) y se forma dióxido de carbono (CO_2). En cuanto al ion de cloro (Cl) se puede unir al sodio (Na) o calcio (Ca) formándose cloruro de sodio (ClNa) o cloruro de calcio (ClCa). En suma, todas ellas sustancias inocuas para la propia planta o cultivo o producto agrícola.

De manera general, el dióxido de cloro se usa como agente blanqueador en plantas que manufacturan papel; en plantas de tratamiento de agua potable para su desinfección haciendo el agua segura para beber; como producto excelente para el lavado de frutas y verduras ya que tiene la capacidad de matar a esporas, virus y hongos en concentraciones bajas, no afectando al gusto, olor o aspecto; para la prevención y control de la legionella; inactivación contra una variedad de microorganismos hospitalarios; eliminación de la capa biológica; tratamiento de torres de refrigeración; desinfección de aguas industriales de refrigeración; industria textil; etc.

En un breve repaso sobre el estado del arte del dióxido de cloro se puede resaltar diversas características sobre las tecnologías que han acompañado al dióxido de cloro desde su invención hace más de 200 años. Debido a las medidas de seguridad que eran necesarias

en toda aplicación tradicional, las tecnologías tradicionales, muchas de ellas todavía presentes en la actualidad, comercializan multitud de productos basados en dióxido de cloro, pero que carecen de pureza de concentración necesarias, por lo que la generación de subproductos o efectos secundarios en las aplicaciones han venido acompañando al

5 contexto del dióxido de cloro desde su invención. Con la invención en las dos últimas décadas de técnicas de producción de una solución acuosa de dióxido de cloro que aseguran la pureza del mismo, permite que todas las bondades que la ciencia establece sobre el dióxido de cloro sean fácilmente trasladable a las aplicaciones industriales reales.

También la bibliografía al respecto nos muestra que una de las desventajas mayores del

10 dióxido de cloro reside en la peligrosidad de su generación. Ya que cuando la concentración del gas dióxido de cloro supera un 10 % en el aire, existe un riesgo elevado de explosión. Esta característica sin duda ha llevado a un retraso al desarrollo de las tecnologías basadas en el ClO₂ debido a las grandes medidas de seguridad y limitaciones que había que considerar. La agencia de protección medioambiental ya determinaba a

15 principios del siglo XX que dentro de los inconvenientes del dióxido de cloro se incluía que era un gas explosivo y difícil de manejar, por lo que debía ser generado en el sitio de la aplicación (generación in-situ), siendo además costoso el manejo del producto, ensayos o muestras de laboratorio, etc., (EPA, 1999). Analizando dicho informe queda demostrado que incluso hasta principios del siglo XXI (sigue siendo vigente en muchas

20 tecnologías de la actualidad) el dióxido de cloro solo podía ser generado in-situ, mediante reactores especiales que realizaran la mezcla. Queda palpable que, con estas tecnologías tradicionales, el número de aplicaciones se reducía muy considerablemente, y los costes eran altos. Así pues, queda explicado el por qué durante el siglo XIX y XX, tan solo se realizaron aplicaciones en grandes industrias papeleras y potabilización de aguas, ya que

25 debido a los grandes consumos de dióxido de cloro y las ventajas que ofrecían, hacía rentable el instalar reactores de producción fijos en su industria, estableciendo las rigurosas medidas de seguridad para su funcionamiento (Industrial Plastics Canada, 2017). Sin embargo, los inconvenientes de las tecnologías tradicionales basadas en el ClO₂ no recaen solo en la necesidad de generación in-situ, y sus altas medidas de

30 seguridad. Queda igualmente reflejado por muchos autores la dificultad tanto de transporte como de almacenaje del ClO₂. Con la invención en la última década de métodos de composición para estabilizar el dióxido de cloro en una dilución acuosa se resuelven los problemas mencionados anteriormente.

Por lo tanto especialmente las técnicas de generación o producción de dióxido de cloro

35 en solución acuosa como método tradicional, es decir no puro y no estable, son ya muy conocidas desde hace décadas, siendo descritas en numerosa literatura científica académica e invenciones. Las técnicas tanto de producción de dióxido de cloro puro como de métodos de composición para estabilizar el dióxido de cloro en disoluciones acuosas ha ido desarrollándose estos últimos 15 años, luego también son ya conocidas en la

40 actualidad y son descritas en varias invenciones: JPH0446003A, EP2130795A, CN102173388A y EP1969938A2.

Por ello, la presente invención tiene por objetivo, a partir del estado de la técnica antes presentado, poner a disposición una preparación agroquímica o fitosanitaria en estado líquida y soluble en agua compuesta por dióxido de cloro puro y estable como sustancia

activa principal y otros constituyentes adicionales, presentado en la forma en que es suministrados al usuario.

Descripción de la invención

La presente invención habla sobre un producto fitosanitario en estado líquido y soluble presentado en formato comercializable (transportable y almacenable) y está comprendido básicamente por dióxido de cloro puro, es decir sin residuos o restos o presencia de cualquier otro compuesto clorado que no sea dióxido de cloro como sustancia o principio activo principal, en el contexto de la presente invención puede incluir otra/s sustancia/s activa/s, siempre y cuando no reaccionen con el dióxido de cloro generando subproductos clorados (clorito, cloro, clorato, etc.) u otros subproductos perjudiciales para la salud, medio ambiente o el propio cultivo; un disolvente preferentemente agua, pero puede incluir otro disolvente; un coadyuvante estabilizante, concretamente un ajustador de pH, para mantener estable en el tiempo el dióxido de cloro en el preparado y de este modo mejorar la conservación del producto fitosanitario, es decir mejorar su vida útil comercial; un coadyuvante penetrante, Dimetilsulfóxido, para provocar una mejor penetración del principio activo del producto fitosanitario en las plantas y otros coadyuvantes como mojantes, adherentes y otros; y comprende además aditivos como aromatizantes, tintes y en su caso otros aditivos, en resumen coadyuvantes y aditivos con el fin de mejorar positivamente algunas de las características físicas y químicas del producto y lograr las características buscadas por los usuarios, respectivamente. Dióxido de cloro como sustancia oxidante con propiedades biocida para prevenir, controlar y erradicar plagas y enfermedades que constituyen el enemigo natural a combatir, es decir organismos nocivos que atacan a los cultivos antes, durante (pre-cosecha) y después de la cosecha (post-cosecha), generando efectos perjudiciales en la agricultura.

Se debe de considerar como modalidad o realización preferente de la presente invención al dióxido de cloro puro y estable como único principio activo del preparado fitosanitario.

En la presente invención se considera constituyentes adicionales a todo componente de un producto fitosanitario distinto a la/s sustancia/s activa/s, por lo tanto que no tienen o poseen ningún efecto biocida, como son los ingrediente inertes, aditivos y coadyuvantes que suelen formar parte de la formulación y composición de un producto fitosanitario.

Se ha podido comprobar que la invención cuenta con un amplio espectro, lo que le configura como un método polivalente para actuar sobre un amplio espectro de organismos dañinos para la agricultura como hongos, bacterias, virus, esporas, insectos, parásitos, etc.

A diferencia tanto de otros compuestos clorados o no clorados oxidantes con propiedades biocidas, el dióxido de cloro en una concentración adecuada sus residuos es decir resto de la propia sustancia incluidos sus metabolitos y los productos resultantes de su degradación o reacción carecen de peligro o efectos negativos para la salud humana, el medio ambiente y el propio cultivo. Por lo tanto el producto fitosanitario que la presente invención propone no es peligroso.

El producto fitosanitario compuesto por dióxido de cloro puro de la presente invención a diferencia de otros productos fitosanitarios compuestos por principios activos no oxidantes como son los agrotóxicos que suelen contener toxinas metálicas que matan a

los organismos nocivos para agricultura por envenenamiento es decir por interrupción del proceso metabólico o vitales de los mismos, es que el dióxido de cloro inactiva o mata a estos organismos mediante reacciones de oxidación en cadena por lo tanto los microorganismos no pueden desarrollar ninguna resistencia en contra del dióxido de cloro, además el ClO₂ mata organismos incluso cuando estos están inactivos (muertos). Por lo tanto la concentración de dióxido de cloro necesaria para matar organismos nocivos para la agricultura de manera efectiva es menor a otros agrotóxicos que ofrecen problemas de resistencia.

El dióxido de cloro reacciona muy rápidamente y es menos estable molecularmente que muchos fitoquímicos convencionales, por lo tanto la presente invención es de acción más rápida y menos persiste que muchos otros agroquímicos tradicionales, por lo que no requiere de amplio plazo de seguridad. Además el dióxido de cloro no se acumula en cadena alimentaria ya que es altamente soluble en agua, luego la presente invención tampoco ofrece problemas de bioacumulación en las cadenas tróficas.

Debe indicarse que la situación del sector fitosanitario en la actualidad se encuentra en un periodo convulso en las últimas dos décadas, ya que el consumidor final dispone cada vez de una información más amplia que provoca un cambio de mentalidad y sensibilidad, llegando al sector de la producción agrícola en forma de una legislación nacional y comunitaria, cada vez más estricta relativa al nivel de residuos de los productos fitosanitarios comercializados (seguridad alimentaria). El sector asiste a la desaparición de una serie de materias activas, por no poderse adaptar a la nueva normativa, y a la restricción en el uso de otras muchas. La propuesta de la Unión Europea, para atender las exigencias y seguridad de los consumidores, ha sido crear tanto una batería de leyes más endurecidas y estrictas al respecto como un nuevo concepto de agricultura y de normas agrícolas como la Producción Integrada, la Producción Ecológica, la Producción Sostenible, Buenas Prácticas Agrícolas, Eco-condicionalidad, Certificados de Calidad Agrícolas, estrictos requisitos fitosanitarios, etc.

El uso de este preparado fitosanitario presenta una serie de ventajas ya que se puede manipular sin problemas y puede estar disponibles en grandes cantidades. Además, es biodegradable y permite un claro aumento de la efectividad al aplicar el principio activo soluble que contiene, dióxido de cloro, contra hongos, bacterias, insectos y otros organismos perjudiciales para la agricultura.

La proporción o concentración de la materia activa, el dióxido de cloro, en el producto o preparado final será función del tipo de enfermedad o plaga y del cultivo sobre el que se encuentra, y su posterior dilución en agua en el correspondiente caldo de aplicación del preparado (dosis de aplicación) será en función de factores medioambientales y climatológicos, pero siempre la dosis de aplicación estará por debajo o que no exceda del límite (límite de toxicidad) a partir del cual genere daños o efectos adversos y negativos tanto para el cultivo como para la salud del aplicador, es decir siempre sobre los límites permisibles tanto profesional como del propio cultivo. Se ha podido comprobar resultados satisfactorios de la presente invención ya que muestra una fuerte acción fitosanitaria a una concentración de dióxido de cloro y a una dosis de aplicación, ambas, relativamente baja, luego la presente invención que se preconiza se puede considerar como un excelente

producto fitosanitario para la actividad de prevenir, controlar y erradicar organismos dañinos para la agricultura.

La presente invención pretende llegar a ser catalogado como un producto sustitutivo y/o complementario de ciertos productos fitosanitarios compuesto a base de Fito-tóxicos como toxinas metálica y otros agro-tóxicos como principios activos de los mismos ya que estas sustancias activas y/o sus correspondientes residuos, que se refiere a los restos de la misma sustancia, incluidos sus metabolitos y los productos resultantes de su degradación o reacción en muchas ocasiones llegan a ser muy agresivos o tóxicos tanto para los cultivos como para la salud humana y medio ambiente y se bioacumulan en las cadenas tróficas o alimentarias; ya que la presente invención consiste en un producto químico, cuyo ingrediente activo, dióxido de cloro, como sus subproductos y compuestos secundarios de reacción no son agresivos ni tóxicos para los cultivos, la salud humana y medio ambiente.

El producto podrá contar con todos los disolventes, coadyuvantes y aditivos necesarios que habitualmente se usan en compuestos fitosanitarios con el fin tanto de mejorar positivamente algunas de las características físicas y químicas del producto como lograr las características buscadas por los usuarios, respectivamente. Por lo tanto el producto podrá incluir coadyuvante tales como:

-Adherentes y penetrantes: ayuda a mejorar la adherencia del producto a la superficie a tratar y a mejorar la penetración del producto a través de la superficie a tratar, respectivamente.

-Mojantes: para aumentar la superficie de contacto de las gotas con la planta

-Estabilizantes: para proteger la materia activa de la degradación por acción tanto de las condiciones del propio preparado (pH, temperatura, presión, etc.) como de la condiciones climáticas (la luz, la temperatura y otros factores del medio), aumentando así su tiempo de acción (persistencia).

- Otros.

También podrá incluir aditivos para dotar al producto fitosanitario de características como color y olor, de forma que sea reconocible el producto fitosanitario para personas y animales y, de este modo, evitar accidentes.

Los constituyentes adicionales utilizados en el producto fitosanitario pueden ser cualquiera de los anteriormente descritos. En especial la presente invención , lo que no excluye que incluya además otros constituyentes adicionales, está comprendida por un % en volumen de un coadyuvante penetrante (Dimetilsulfóxido) para provocar una mejor penetración del principio activo del producto fitosanitario aplicado en el cultivo; un % en volumen de un coadyuvante mojante para aumentar la superficie de contacto de las gotas con la planta y un % en volumen de varios coadyuvantes estabilizantes, concretamente: 1) un % en volumen de un agente alcalino o ácido que ajusta el pH (con propiedad de tamponamiento) de la solución acuosa del preparado y de este modo estabiliza la concentración del dióxido de cloro en el preparado, este agente alcalino fijador de pH puede seleccionarse de cualquier agente alcalino como: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de

calcio, etc. o una mezcla de los mismos, como reconocerán los expertos en la técnica cualquier agente alcalino estable es aceptable y el agente ácido fijador de pH puede seleccionarse de cualquier agente ácido como: ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, etc., como reconocerán los expertos en la técnica, cualquier agente ácido estable es aceptable y 2) un % en volumen de un agente para proteger el principio activo, dióxido de cloro, de la luz y la temperatura, es decir estabilizadores para mejorar la conservación y el tiempo de acción del dióxido de cloro; y finalmente de un % en volumen de un tinte o colorante y un % en volumen de un perfume. Todo los constituyentes adicionales citados utilizados en el producto fitosanitario de la presente invención deben ser estables con el principio activo principal del preparado, el dióxido de cloro.

El producto fitosanitario según la invención está presente en forma de un concentrado que se diluye antes de la aplicación propiamente dicha con un disolvente, en especial agua.

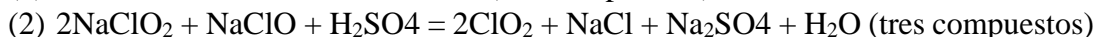
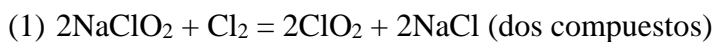
El producto fitosanitario de la presente invención cuenta con varios modos de acción una vez aplicado sobre el cultivo: a) Sistémico: una vez aplicado el producto y transcurrido un tiempo de acción, el producto penetra en la planta y se incorpora en su savia, llegando así a todas la partes de la misma; b) Penetrante: este tipo, solo penetra en la zona de la planta sobre la que se ha aplicado, no se incorpora en la savia de la planta y , por tanto, no se traslada a otras partes; y c) Contacto o Superficie: el producto se queda en la superficie de la planta donde es aplicado.

El dióxido de cloro es fotosensible, es decir que cuando se expone a la luz se foto-oxida descomponiéndose la molécula de dióxido de cloro, afecta en mayor medida en altas concentraciones, luego para evitar perder concentración de dióxido de cloro en la solución del producto fitosanitario una vez producido y envasado, este será acondicionado y contenido en envases de material opaco que impide el paso de la luz e igualmente para evitar la descomposición del dióxido de cloro o su fotooxidación al exponerse a la luz cuando este sea aplicado en los cultivos, se añade un componente al formulado del producto fitosanitario que protege a la sustancia activa de la degradación por acción o exposición a la luz solar, es decir evita el contacto directo del dióxido de cloro disuelto en el producto fitosanitario aplicado sobre el cultivo con el sol, concretamente es un estabilizante.

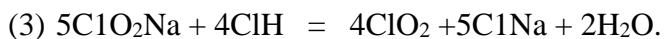
Resumendo, el producto fitosanitario de la presente invención al contener dióxido de cloro puro y estable le confiere de unas bondades y ventajas que lo diferencia de otros agroquímicos, al contener dióxido de cloro como principio activo no ofrece problemas de resistencia, de bio-acumulación en las cadenas alimentarias o tróficas, de persistencia y no requiere de amplio plazo de seguridad. Además es muy efectivo a baja concentración y no se limita su uso a una o dos aplicaciones como máximo por cosecha. El dióxido de cloro puro sin presencia de otros compuestos clorados como cloro gas, clorito, clorato, etc., no genera subproductos de reacción perjudiciales para la salud, medio ambiente o el propio cultivo como se menciona en párrafos anteriores, de este modo da solución a los inconvenientes que se tenía con los preparados de dióxido de cloro no puros en soluciones acuosa. Y el dióxido de cloro estable (mantiene su concentración inicial en el tiempo) en el producto fitosanitario mejora su vida útil comercial, luego se puede comercializar directamente, ya que se puede transportar y almacenar, esto permite que el producto fitosanitario de la presente invención se pueda trasladar a los lugares requeridos y ser

almacenado en condiciones ambientales normales o en condiciones previsibles recomendadas de temperatura y presión, a lo largo de toda la cadena de comercialización desde la producción del producto (fabrica) hasta el usuario o consumidor final (agricultor o aplicador), en conclusión el producto fitosanitario es presentado en la forma en que es
 5 suministrado al usuario final. De este modo dando solución a los inconvenientes que se tenía con los preparados de dióxido de cloro no estable en solución acuosa, ya que se incluía o consideraba que era un gas explosivo y difícil de manejar por su inestabilidad, por lo que debía ser generado en el sitio de la aplicación (generación in-situ), siendo además esto peligroso para el usuario final, costoso el manejo del producto,
 10 requerimientos de medidas de seguridad para la manipulación de los reactivos, etc.

Comúnmente y tradicionalmente el dióxido de cloro se genera mediante 3 mecanismos: la reacción de una sal clorito generalmente de sodio pero puede ser cualquier sal de clorito, con cloro gaseoso (sistema de dos compuestos químicos) o mediante la reacción de clorito de sodio con hipoclorito de sodio y ácido sulfúrico (sistema de tres compuestos
 15 químicos).



También mediante la reacción de una sal clorito tradicionalmente clorito sódico, pero puede ser otros: clorito de magnesio, clorito de potasio y clorito de calcio, etc., o una
 20 mezcla de los mismos con un ácido, generalmente ácido clorhídrico, pero puede ser otros: ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido láctico, ácido acetilsalicílico y ácido acético, etc., o una mezcla de los mismos, aunque esta reacción es más lenta que la del clorito con cloro.



A continuación la presente invención muestra un ejemplo con dos alternativas adicionales de generación de la sustancia activa principal del producto fitosanitario que la presente
 25 invención preconiza, el dióxido de cloro puro y estable, mediante el método de reacción de una sal clorito (clorito de sodio) y un ácido (ácido clorhídrico), este ejemplo de método de generación de dióxido de cloro no excluye el resto de métodos y tipos o riquezas o cantidades de reactivos a utilizar para generar dióxido de cloro, es decir que el siguiente
 30 ejemplo no pretende limitar el alcance de la presente invención:

- Llenar un recipiente opaco a la luz solar de volumen equivalente a la cantidad total a generar llenar con agua aproximadamente dos cuartos partes del volumen total a generar, luego se añade una cantidad de una solución acuosa de clorito de sodio puro de 28% de riqueza o concentración, la misma cantidad de una solución
 35 acuosa de ácido clorhídrico al 5% de riqueza (para activar dicho clorito) y una cantidad de agente alcalino ajustador de pH, como reconocerán los expertos en la técnica, cualquier agente alcalino estable es aceptable. Dichas cantidades serán en función de la concentración de dióxido de cloro deseado en la solución acuosa final y finalmente se diluye con agua neutra hasta el volumen total a generar deseado.
 40

- Se añade una cantidad de una solución acuosa de clorito de sodio puro al 28% de riqueza y la misma cantidad de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 5%

de riqueza, para activar dicho clorito y mediante el método de burbujeo, se extrae el gas dióxido de cloro que se va liberando de la reacción clorito de sodio + ácido incorporándolo gradualmente a una solución acuosa de aproximadamente dos cuartas partes del volumen total a generar, compuesta por agua neutra y una cantidad del agente alcalino ajustador de pH, como reconocerán los expertos en la técnica, cualquier agente alcalino estable es aceptable. Dichas cantidades serán en función de la concentración de dióxido de cloro deseado en la solución acuosa final y finalmente se diluye con agua neutra hasta el volumen total a generar.

5

La presente invención se refiere también a la preparación de la composición según la invención. La elaboración del preparado fitosanitario se realiza, en este caso, en general de modo tal que se mezclen entre sí cada uno de los componentes en las relaciones deseadas en cada caso. En general, se procede de modo que se dispone un principio activo agroquímico, en nuestro caso ClO_2 y luego se añade con agitación los componentes restantes o constituyentes adicionales en cualquier orden.

10

Las temperaturas se pueden variar en un intervalo determinado en la elaboración del preparado según la invención. Se trabaja en general con preferencia a temperatura ambiente. Para la preparación se tienen en cuenta los aparatos habituales que se usan para la preparación de formulaciones agroquímicas.

15

En una forma de especial preferencia, según la invención, está presente en forma muy altamente concentrado que se diluye antes de la aplicación propiamente dicha con un disolvente, en especial agua.

20

Además, la presente invención se refiere también a su uso en el área agroquímica. Con mayor preferencia, la presente invención se refiere al uso del producto fitosanitario según la invención para combatir bacteria, hongos, virus e insectos. Y con menor preferencia ácaros, nematodos, esporas y otros organismos. En el contexto del uso según la invención, se incorpora el preparado fitosanitario según la invención en general primero en una fase acuosa, preferentemente agua, que luego se aplica.

25

La aplicación se realiza en este caso según procedimientos habituales, es decir, por ejemplo, por rociado, vertido, pulverización, por inyección, y con menor preferencia por riego.

30

Realización de ejemplos de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo, el cual no pretenden ser limitativos de su alcance.

35

A continuación se muestra un ejemplo de realización sobre el procedimiento de preparación, composición y dosificación del producto fitosanitario que la presente invención preconiza para una aplicación concreta relativa a un tratamiento fungicida preventivo y curativo contra el hongo de moho gris por (*Botrytis cinerea*) sobre fresones (*Fragaria ananassa*) de la variedad Fortuna, en la que el producto fitosanitario actúa por contacto:

40

La cantidad de los componentes del preparado fitosanitario según la invención puede variar dentro de un gran intervalo. Se rige por los principios activos contenidos en cada caso y por su concentración en las formulaciones.

A) Preparación y composición para un litro de producto fitosanitario, se añade:

- 1-50% en volumen de una solución de dióxido de cloro puro y estable.
 - 0,1-1% en volumen de un agente alcalino ajustador de pH para mejorar la estabilidad del dióxido de cloro en el preparado fitosanitario.
- 5 - 1-10% en volumen para 2,5-5 % de un estabilizante que protege a la sustancia activa de la fotoxidación.
- 2,5-5 % en volumen de dimetilsulfóxido como penetrante.
 - 10-20% de un agente tensoactivo no iónico como mojante o surfactante para aumentar la superficie de contacto de las gotas con el cultivo.
- 10 -5-10% de un agente tensoactivo no iónico como adherente para ayudar a mejorar la adherencia del producto a la superficie a tratar y mejora su persistencia también.
- 0,05% en volumen de un tinte o colorante.
 - 0.05% en volumen de un aromatizante para perfumar el producto final
 - completar hasta 1 litro con agua de pH neutro.
- 15 Todo los constituyentes adicionales utilizado en este ejemplo de realización de la presente invención deben ser estables con el principio activo del preparado, el dióxido de cloro. Además esta realización no excluye que se incluyan además otros constituyentes adicionales o que contenga otros constituyentes diferentes o que se varié las cantidades de los mismos.

20 B) Dosificación de aplicación al 0,2%-0,5%.

Ejemplo: 2 ml de producto por litro de agua o 2 litro por metro cubico de agua, si suponemos que aplicamos 1 metro cubico de agua por hectárea, la dosis seria de 2 litros de producto fitosanitario por hectárea.

25 La dosis de aplicación varía en función de la plaga/enfermedad que se desea tratar y del cultivo sobre el que se encuentra, determinando las proporciones mediante pruebas de campo en plantas individuales, con objeto de observar sus respuestas. Prueba realizada sobre el patógeno: Botrytis cinerea y el cultivo/variedad sobre el que se encuentra el patógeno: Fresa (Fragaria ananassa) de la variedad Fortuna. Las pruebas realizadas en campo hasta el momento han dado resultados superiores al 85 % de efectividad, según

30 análisis microbiológicos y observaciones directas, habiéndose podido constatar una persistencia del efecto superior siempre a 1 semana, esto va a depender de la concentración y de los coadyuvantes estabilizantes que se añada al preparado final. Por lo tanto el ejemplo de realización de la presente invención tiene excelentes efectos como producto fitosanitario, en este caso como funguicida, y exhibe una alta actividad biocida

35 en bajas concentraciones, que se caracteriza por contener dióxido cloro puro y estable como materia o principio activo.

Por el carácter de la invención, no se considera necesario hacer más extensa los ejemplos de realización de la presente invención ya que cualquier experto en la materia comprende el alcance de la invención y las ventajas que de la misma se derivan.

Los términos en que se ha descrito esta memoria deberán ser tomados siempre con carácter amplio y no limitativo.

REIVINDICACIONES

1. Composición o preparado fitosanitario líquido y soluble para prevenir, controlar y erradicar fitopatógenos que dañan a los cultivos y productos agrícolas durante y después de la cosecha (pre-cosecha y post-cosecha), **caracterizado porque** contiene dióxido de cloro como sustancia activa.
- 5
2. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende un agente alcalino o ácido para regular y ajustar el valor de pH de la solución del preparado, entre aproximadamente 6 y 6.5, para estabilizar la concentración de la sustancia activa en el preparado fitosanitario durante un largo período.
- 10
3. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende hasta un 10% de un coadyuvante estabilizante estable al dióxido de cloro que lo protege de la fotoxidación.
4. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende 2,5-5 % de dimetilsulfóxido estable al dióxido de cloro como coadyuvante penetrante.
- 15
5. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende hasta un 20% de un agente tensoactivo no iónico estable al dióxido de cloro como coadyuvante mojante o surfactante.
- 20
6. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende hasta un 10% de un agente tensoactivo no iónico estable al dióxido de cloro como coadyuvante adherente.
7. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende hasta un 0,05% de un tinte o colorante.
8. Preparado fitosanitario, según la reivindicación 1, se caracteriza porque comprende hasta un 0,05% de un perfume o aromatizante.
- 25