

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 368**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/34</b>	(2006.01)
<b>C08F 10/02</b>	(2006.01)		
<b>C08J 5/18</b>	(2006.01)		
<b>A01M 13/00</b>	(2006.01)		
<b>A01M 17/00</b>	(2006.01)		
<b>A01M 21/04</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/20</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/FR2012/051960**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13030513**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12762343 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2750494**

54 Título: **Película fotocálitica para la fumigación de suelos**

30 Prioridad:

**01.09.2011 FR 1157730**

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

**01.02.2018**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420 rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**CHARLES, PATRICK y  
FOUILLET, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 652 368 T3

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

## DESCRIPCION

Película fotocalítica para la fumigación de suelos

5 La presente invención se refiere al campo de la fumigación de suelos, es decir el tratamiento de suelos o de sustratos de plantas (terrenos fértiles, turbas, lana de roca...), en particular los sustratos destinados a la agricultura, para controlar los nematodos, los hongos patógenos, las malas hierbas, los insectos nocivos o las bacterias.

Hoy en día la técnica de fumigación se utiliza en gran medida para la desinfección de los suelos o de los sustratos de plantas, principalmente los destinados a la agricultura intensiva y principalmente los destinados a la arboricultura, a la horticultura y a la producción de hortalizas.

10 Esta técnica de fumigación utiliza al menos un fumigante, generalmente un compuesto pesticida volátil, que se introduce en el suelo o el sustrato a tratar, según diversas técnicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo con ayuda de arados, o de boquillas de inyección, de inyección en el suelo, o también por goteo ("drip" en inglés). Esta técnica de fumigación comprende igualmente la utilización de al menos un fumigante en forma de gas o de niebla, por encima del suelo o del sustrato de la planta a tratar.

15 El fumigante se difunde en el suelo o más generalmente en el sustrato a desinfectar, pero remonta igualmente a la superficie y puede disiparse en la atmósfera. Así se pueden perder grandes cantidades de fumigante, lo que conlleva una pérdida de eficacia del producto utilizado. Además, el fumigante disipado así en la atmósfera puede ser molesto, véase tóxico, para los agricultores y el entorno en las inmediaciones de los cultivos y los campos tratados.

20 Para paliar este inconveniente, es habitual recubrir el suelo tratado por fumigación con una película polimérica impermeable a los vapores del fumigante, como se describe por ejemplo en el documento EP-A1-0 766 913. Esta lona plástica, impermeable a los gases, impide que dicho fumigante se disperse en el aire por encima del suelo o del sustrato a tratar. De este modo, existe un espacio entre el suelo o el sustrato y la película polimérica, en el cual los vapores del fumigante se concentran, reforzando así la eficacia de dicho fumigante. Hoy en día se utilizan diferentes tipos de películas, tal como películas polietileno, o del tipo SIF ("película semi-impermeable" por sus siglas en inglés), VIF ("película virtualmente impermeable" por sus siglas en inglés), o TIF ("película totalmente impermeable" por sus siglas en inglés), durante los tratamientos de los suelos o sustratos para fumigación.

25 Las películas para la desinfección de los suelos agrícolas pueden clasificarse en dos categorías según la duración de la utilización:

30 a) Categoría 1: protección "simple": estas películas se mantienen durante la duración de la desinfección requerida por el sustrato a tratar, luego se retiran antes del cultivo. Esta categoría comprende dos sub-categorías, según si las películas se ensamblan o no entre ellas por pegado:

i) películas puestas sin pegar, película sobre película

ii) películas cuyo estado de la superficie permite el ensamblaje de las bandas por pegado *in situ*;

b) Categoría 2: protección y cubierta: las películas de esta categoría aseguran primero una protección durante la desinfección, luego se mantienen en el lugar como películas de cubierta.

35 Las películas poliméricas se depositan ventajosamente sobre el suelo o el sustrato, antes o después del tratamiento por fumigación, y se dejan en el lugar durante la duración necesaria para permitir un control eficaz de los nematodos, hongos fitopatógenos, malas hierbas, insectos nocivos y otras bacterias. Después de este periodo de tratamiento, cuya duración depende ampliamente de los suelos o sustratos a tratar, de las condiciones climáticas, del tipo de cultivo considerado, y otros, las películas poliméricas pueden ser, llegado el caso, retiradas o simplemente perforadas, con el fin de permitir la plantación de los cultivos.

40 La utilización de las películas poliméricas en los campos presenta otras ventajas tal como el aumento de la temperatura del suelo en particular al principio de la primavera, la reducción de los problemas ligados con la aparición de malas hierbas, la conservación de la humedad, la reducción del número de ciertos insectos plaga, los rendimientos más elevados y una utilización más eficaz de los nutrientes del suelo.

45 La mayoría de las películas de cubierta son generalmente negras para la eliminación de malas hierbas, blancas para el enfriamiento, o claras para las desinfecciones de corta duración o para el calentamiento del suelo. La temperatura del suelo bajo una cubierta de plástico depende de las propiedades térmicas (reflexión, absorción o transmisión) del material particular constitutivo de la película, con respecto a la radiación solar entrante.

50 Por ejemplo, las cubiertas negras conservan la humedad y el calor a la vez que preservan la infestación por malas hierbas. El negro, color dominante utilizado en la producción de hortalizas, es un absorbente opaco y un radiador. La cubierta negra absorbe la mayoría de las longitudes de onda ultravioletas (UV), visibles e infrarrojos (IR) de la radiación solar incidente y emite de nuevo una parte de la energía absorbida en forma de radiación térmica o

infrarroja. Una gran parte de la energía solar absorbida por la cubierta de plástico negra se pierde en la atmósfera por radiación y por convección forzada.

5 Sin embargo, las películas poliméricas transparentes absorben poco la radiación solar, pero transmiten de 85% a 95% de dicha radiación, con una transmisión relativa que es función del espesor y del grado de opacidad de la película. La superficie bajo estas cubiertas poliméricas está cubierta generalmente de gotitas de agua condensada. Esta agua es transparente para la radiación de ondas cortas entrantes, pero es opaca a la radiación térmica infrarroja saliente, calor perdido en la atmósfera a partir de un suelo desnudo por radiación infrarroja pero que es retenido por la cubierta polimérica transparente.

10 Las películas blancas, en cuanto a ellas, pueden conllevar una ligera disminución de la temperatura del suelo con respecto a un suelo desnudo, ya que reflejan, en la cubierta vegetal, la mayor parte de la radiación solar incidente. Estas cubiertas pueden utilizarse para establecer un cultivo cuando las temperaturas del suelo son elevadas como por ejemplo en las regiones muy soleadas y donde toda reducción de la temperatura del suelo es beneficiosa.

15 Por lo tanto existe hoy en día, una gran cantidad de películas poliméricas utilizadas en la agricultura. La utilización de tales películas podría estar ligada a la de la utilización de fumigante, como se ha indicado anteriormente. Sin embargo, durante la retirada o la perforación de la película polimérica, el fumigante todavía presente en forma de vapores entre el suelo y dicha película, se escapa a la atmósfera y puede perjudicar así el medioambiente, sin hablar de los operadores que están igualmente expuestos extensamente a dichos vapores de dicho fumigante.

20 Con el fin de evitar la exposición de los operadores a los vapores tóxicos y/o malolientes de los fumigantes, se ha considerado la utilización de máscaras filtrantes o de aparatos respiratorios específicos. Sin embargo su empleo es poco cómodo, y se observa frecuentemente que los operadores no emplean estos dispositivos sin embargo la mayoría de las veces necesarios.

25 Además, los fumigantes son en la mayoría de los casos productos tóxicos, los cuales conviene evitar su inhalación por los operadores y su disipación en la atmósfera. Ese es el caso por ejemplo del bromuro de metilo que se utilizada cada vez menos hoy en día debido a su toxicidad. Además, el bromuro de metilo está ahora prohibido por el protocolo de Montreal, siendo considerado este fumigante como sustancia capaz de destruir la capa de ozono estratosférica.

30 La solicitud de patente japonesa JP- 9-263502 propone otra solución que permite evitar la dispersión del bromuro de metilo en la atmósfera. Esta solución consiste en utilizar una película fotocatalítica multicapas, una capa superior permeable a la radiación solar, y una capa inferior permeable al fumigante utilizado. Se depositan partículas de dióxido de titanio, que actúan como fotocatalizador, según un procedimiento dicho de "recubrimiento con aerosol" sobre la capa inferior, luego se recubren por laminación y unión de la capa superior.

35 Sin embargo, las películas fotocatalíticas presentadas en esta solicitud de patente que data de 1996, no son totalmente satisfactorias, y no han sido, hasta hoy en día, comercializadas. Su preparación a escala industrial parece difícil de realizar, y sobre todo estas películas no presentarían las propiedades mecánicas requeridas por las normas relativas a las películas para la desinfección de suelos agrícolas (AFNOR NF T 54-195), principalmente en lo que se refiere a las especificaciones de deslaminado, tracción, desgarró, perforación lenta, y aptitud de la película al pegado.

40 Además, las partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) depositadas por pulverización presentan el inconveniente de poder ser lavadas por el agua de condensación escurriendo sobre o debajo de las películas. Además, la técnica de recubrimiento con aerosol impone velocidades de fabricación relativamente bajas, implicando así un coste elevado de fabricación final de este tipo de estructura.

45 Más precisamente, los ejemplos de películas catalíticas divulgadas en la solicitud de patente japonesa JP- 9-263502 son películas compuestas por una primera capa de poli(cloruro de vinilideno) o de nailon y de una segunda capa de polietileno o de poli(cloruro de vinilo). Entre estas dos capas se deposita una capa de partículas ultra-finas de dióxido de titanio. El conjunto es termosellado sobre al menos una parte de la superficie de la película. Por lo tanto no solamente esta película parece muy difícil de preparar, sino que además necesita una operación de termosellado delicado, en presencia de partículas de fotocatalizador.

50 Otro ejemplo presentado en la solicitud de patente japonesa JP- 9-263502 muestra una película bicapa en la cual la capa inferior está constituida por poli(tetrafluoroetileno) que comprende partículas ultra-finas de dióxido de titanio (hasta una relación cuantitativa de 1:9). No se indica cual es la naturaleza de la otra película polimérica constitutiva de la bicapa.

55 La compatibilidad de las partículas de titanio con el poli(tetrafluoroetileno) no parece óptima (la película no parece por lo tanto muy sólida para las utilizaciones consideradas) ya que se indica, en otro ejemplo de esta misma solicitud de patente que es preferible utilizar un floculante ("bulking agent" en inglés), como el talco, hidróxido de aluminio, carbonato de calcio o sílice porosa, para obtener una mejor distribución de las partículas del fotocatalizador en el seno de la matriz polimérica.

Finalmente, las películas descritas en la solicitud de patente japonesa JP 9-263502 no funcionan con las películas cloradas ya que no tienen en cuenta los colorantes que las componen y que tienen la facultad de adsorber la radiación ultravioleta necesaria para la actividad catalítica de las partículas de dióxido de titanio.

5 Todos estos ejemplos muestran que la fabricación de películas fotocatalíticas no es fácil y hoy en día sigue siendo difícilmente industrializable. Por consiguiente sigue habiendo una necesidad de películas fotocatalíticas, utilizables en el campo de la fumigación y por lo tanto impermeables a los vapores de fumigantes, que posean una actividad fotocatalítica que permita la fotocatálisis eficaz de los fumigantes. Tales películas deberían ser fácilmente industrializables y presentar una resistencia mecánica adaptada a las utilizaciones consideradas, con el fin de poder ser fácilmente manipulables y extendidas sobre los suelos o sustratos a tratar por fumigación.

10 Así, y según un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto una película fotocatalítica que comprende al menos una capa polimérica (1), comprendiendo dicha capa al menos un fotocatalizador, y siendo a la vez permeable a los vapores de al menos un compuesto fumigante y permeable a la radiación ultravioleta capaz de activar el fotocatalizador.

15 El fotocatalizador de la película según la invención es un catalizador apto para degradar por fotocatálisis el dicho al menos un fumigante, como se describirá más adelante en la descripción.

20 La película según la presente invención debe ser permeable a la radiación ultravioleta con el fin de permitir la activación del fotocatalizador y la degradación del dicho al menos un fumigante. La película según la presente invención puede ser opcionalmente de igual modo permeable a la radiación visible, es decir ser transparente, o más o menos opaca. Como se verá más adelante, la película de la presente invención puede ser igualmente parcialmente o totalmente opaca a la radiación visible, véase ser coloreada, dependiendo la elección de la transparencia, de la opacidad y de la coloración de la película de la utilización considerada para la película de la presente invención. En cada una de estas variantes, se debe comprender que la película de la presente invención siempre es permeable a la radiación ultravioleta.

25 Por radiación ultravioleta, se entiende una radiación de longitud de onda generalmente comprendida entre aproximadamente 280 nm y aproximadamente 400 nm. Por radiación visible, se entiende una radiación de longitud de onda generalmente comprendida entre aproximadamente 400 nm y aproximadamente 800 nm.

30 Por "permeable a la radiación ultravioleta", y por "permeable a la radiación visible", se entiende una capa polimérica que permite al menos una transmitancia de aproximadamente 5%, preferiblemente aproximadamente al menos 10%, preferiblemente aún aproximadamente al menos 20%, de la radiación ultravioleta y de la radiación visible, respectivamente. La transmitancia es la relación del flujo de fotones transmitidos con respecto al flujo de fotones incidentes, midiéndose los flujos por espectrofotometría de UV o visible en el rango de la longitud de onda considerada.

35 Por "permeable a los vapores de al menos un compuesto fumigante" se entiende la permeabilidad definida según la norma NF T 54-195, con un valor de permeabilidad de al menos (es decir superior o igual a)  $0,2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hora}$ . A la inversa, la impermeabilidad a los vapores del fumigante corresponde a una permeabilidad estrictamente inferior a  $0,2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hora}$ .

La capa polimérica (1) es ventajosamente una película polimérica que comprende al menos un polímero A seleccionado preferiblemente entre las poliolefinas y los poliésteres. Se prefiere más particularmente las poliolefinas y los poliésteres de fuentes biológicas y/o biodegradables.

40 Por "poliolefina" se entiende, en el sentido de la presente invención, un polímero o copolímero estadístico o de bloques, procedente de la polimerización, o de la copolimerización respectivamente, de monómeros que son olefinas, preferiblemente elegidos entre el etileno, propileno, 1-buteno, y otros, así como sus mezclas.

A título de ejemplos de poliolefinas, se pueden citar:

45 - los polímeros a base de propileno, tal como los propilenos homopoliméricos, copolímeros de propileno con etileno y/o una olefina que comprende de 4 a 10 átomos de carbono (ej. buteno, penteno, hexeno, y otros), polipropilenos heterofásicos o sus mezclas, pudiendo obtenerse estos polímeros mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica, p.ej. en suspensión o en fase gas con catalizadores del tipo Ziegler-Natta o metaloceno;

50 - los polietilenos seleccionados entre los homopolímeros de etileno o copolímeros que comprenden al menos 50% en moles de etileno y uno o varios otros comonómeros.

Según un modo de realización preferido, la capa polimérica (1) está constituida por un polímero A que es el polietileno obtenido por polimerización, preferiblemente homopolimerización de etileno. Como variante, cuando el polímero A es un copolímero, el comonómero es preferiblemente una  $\alpha$ -olefina. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas poseen de 2 a 30 átomos de carbono

A título de  $\alpha$ -olefina, se pueden citar el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno, 1-hexacoseno, 1-octacoseno, y 1-triaconteno.

A título de otros comonómeros de los copolímeros A, se pueden citar igualmente:

- 5 • los dienos tal como por ejemplo el 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno, butadieno,
- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como por ejemplo los acrilatos de alquilo o los metacrilatos de alquilo agrupados bajo la expresión “(met)acrilatos de alquilos”, las cadenas de alquilos de estos (met)acrilatos que pueden tener hasta 30 átomos de carbono, con ejemplos de cadenas alquilos: metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, siendo preferidos los (met)acrilatos de metilo, etilo y butilo.
- 10 • los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, por ejemplo el ácido acrílico o el ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos,
- 15 • los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, entre los que se pueden citar el acetato de vinilo, versatato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, maleato de vinilo, siendo particularmente preferido el acetato de vinilo.

La síntesis de estos polímeros y copolímeros puede efectuarse mediante cualquier procedimiento conocido como tal, y por ejemplo por polimerización o copolimerización radicalaria a alta presión (procedimiento autoclave o tubular) o según dos métodos principales en el caso de copolímeros lineales: el método en solución y el método en lecho fluido (en fase gaseosa). En este último caso, el catalizador utilizado puede ser del tipo Ziegler-Natta o metaloceno, o también del tipo Phillips. Se entiende que es posible utilizar mezclas de dos o varias poliolefinas y/o co-poliolefinas descritas anteriormente.

20

Entre los poliésteres utilizables como polímero A, se prefieren los poliésteres de fuentes biológicas o biodegradables, y preferiblemente también aquellos seleccionados entre:

- 25 • las polilactidas: por ejemplo, los polímeros y copolímeros del ácido láctico (PLA) o también los polímeros y copolímeros del ácido glicólico (PGA);
- los poli(hidroxialcanoatos), homo- o co-polímeros (o PHA): por ejemplo, poli(hidroxibutiratos) (PHB), copolímeros de hidroxibutirato-valerato (PHBV), por ejemplo los poli(3-hidroxibutirato)-poli(3-hidroxivalerato), los copolímeros de hidroxibutirato-hexanoato (PHBHx), y los copolímeros hidroxibutirato-hexanoato (PHBO);
- 30 • los succinatos de poli(alquileno) (PAS), como por ejemplo, el succinato de polietileno o PES, y el succinato de poli(butileno) o PBS;
- otros polímeros como el succinato-adipato de poli(butileno) o PBSA, el adipato-tereftalato de poli(butileno) o PBAT, poli(caprolactona) o PCL, poli(trimetilen-tereftalato) o PTT;
- almidón termoplástico (TPS) o mezclas a base de almidón.

35 Por supuesto es posible utilizar mezclas de dos o varios de los poliésteres y co-poliésteres anteriores.

La expresión “de fuente biológica” o “renovable” se aplica a una fuente natural cuyas existencias pueden reconstituirse en un periodo corto a escala humana, debiendo renovarse la fuente tan rápido como se consume. En el marco de la presente invención, los materiales de fuentes biológicas corresponden a materiales orgánicos cuyos átomos de carbono provienen de fuentes no fósiles (cf. ASTM 6866: Biobased Materials – organic materials in which the carbon comes from contemporary (non-fossil) biological sources).

40

El término “biodegradable” se aplica a un material que puede ser degradado por microorganismos. El resultado de esta degradación es principalmente la formación de agua, de dióxido de carbono y/o de metano, así como eventualmente de subproductos (residuos, nueva biomasa), no tóxicos para el medioambiente.

45 Para las necesidades de la presente invención, se utilizan ventajosamente poliolefinas seleccionadas entre el polipropileno, polietileno, copolímeros de etileno y una  $\alpha$ -olefina, copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo, copolímeros etileno/ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos.

La capa polimérica (1), donde el polietileno es de manera particularmente preferida el constituyente principal, y ventajosamente el constituyente único (polímero A), comprende además al menos un fotocatalizador apto para degradar por fotocatalisis el dicho al menos un fumigante destinado a tratar el suelo o sustrato de plantas. La expresión “apto para degradar por fotocatalisis el dicho al menos un fumigante” significa que la película fotocatalítica, bajo la acción de la radiación ultravioleta, degrada al menos una parte del o de los fumigante(s) destinado(s) a tratar

50

el suelo o el sustrato de plantas recubierto de dicha película fotocatalítica. El grado de degradación depende por supuesto de la cantidad de radiación ultravioleta, y se evalúa por comparación con una película de la misma naturaleza pero no fotocatalítica, es decir que no comprende partículas de fotocatalizadores. Tales medidas se presentan en los ejemplos presentados más adelante en la descripción de la invención.

5 El efecto fotocatalítico corresponde al efecto fotocatalítico bien conocido por el experto en la técnica y utiliza pares “electrón-hueco” fotogenerados cuando la película está sometida a una radiación de longitud de onda inferior a 400 nm. Estos pares “electrón-hueco” reaccionan con el oxígeno, la humedad del aire ambiente y los grupos hidroxilos o productos orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de fotocatalizador presentes en la película para dar radicales principalmente radicales superóxidos e hidroxilos muy oxidantes. La fotocatalisis permite por lo tanto descomponer moléculas orgánicas en la superficie de las partículas del fotocatalizador, gracias a la formación de radicales libres que iniciarán una ruptura de los enlaces covalentes de dichas moléculas orgánicas.

10 Para conferir el efecto fotocatalítico a las películas de la presente invención, las partículas de fotocatalizador comprendidas en dicha película presentan una granulometría media comprendida entre 0,5 nm y 200 nm, preferiblemente entre 0,5 nm y 180 nm, preferiblemente aún entre 0,5 nm y 100 nm, ventajosamente entre 1 nm y 50 nm, particularmente entre 10 nm y 40 nm, más particularmente entre 15 nm y 30 nm.

15 La granulometría media (diámetro medio de las partículas de fotocatalizador) se mide por microscopía electrónica de transmisión (MET) con ayuda de un equipo PHILIPS CM200 (200 KV, filamento LaB6, resolución punto por punto de 0,27 nm). La observación directa de las imágenes sobre la pantalla es posible gracias a la utilización de una cámara CCD de alta resolución (11 Mpíxeles – modelo GATAN ORIUS 832). Se miden estadísticamente los diámetros medios de al menos 500 partículas de fotocatalizador y se establece su repartición granulométrica en número. La granulometría media se define como el valor medio de todas las partículas medidas.

20 Las partículas de fotocatalizador siendo partículas ultrafinas (de tamaño nanométrico), su utilización puede ser difícil y presentar riesgos de toxicidad para los usuarios. Las partículas nanométricas de fotocatalizador pueden, por estas razones entre otras, estar disponibles comercialmente en forma de granulados, agregados o aglomerados cuyo tamaño puede variar en grandes proporciones, por ejemplo entre algunas centenas de nanómetros a algunos micrómetros, véase algunas decenas de micrómetros, por ejemplo entre aproximadamente 200 nm y 1  $\mu$ m. Estos granulados, agregados o aglomerados de partículas nanométricas fotocatalíticas poseen las mismas propiedades fotocatalíticas que las partículas nanométricas que los componen. Por esta razón, estos granulados, agregados o aglomerados de partículas nanométricas no deben confundirse con las partículas de diámetro medio más alto (superior a 200 nm), y que se utilizan generalmente como pigmento y/o agentes de protección contra la radiación ultravioleta, como se verá más adelante en la presente descripción.

25 El dicho al menos un fotocatalizador presente en la película fotocatalítica de la presente invención puede seleccionarse entre los fotocatalizadores conocidos por el experto en la técnica, y que presentan una granulometría media tal como se ha definido anteriormente (0,5 nm a 200 nm), siendo los utilizados más habitualmente los óxidos, sulfuros o carburos de metales que presentan propiedades semiconductoras.

30 Ventajosamente, y a título de ejemplos no limitativos, el fotocatalizador presente en la película según la presente invención se selecciona entre el dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de cinc, trióxido de wolframio, carburo de silicio, óxido de hierro II o de hierro III, dióxido de cerio, dióxido de circonio, dióxido de estaño, sulfuro de cinc, sulfuro de cadmio, carburo de silicio, y otros, así como las mezclas de dos o más de entre ellos en cualquier proporción.

35 Preferiblemente el fotocatalizador es dióxido de titanio nanométrico fotocatalítico, debido a sus rendimientos y su coste. El dióxido de titanio existe en tres formas cristalinas que son la brookita, anatasa y rutilo pero solamente las estructuras anatasa y rutilo tienen propiedades fotocatalíticas y encuentran una utilización en la película de la presente invención. La estructura anatasa es más eficaz que estructura rutilo, sin embargo las mezclas anatasa/rutilo (preferiblemente aproximadamente 70/30 a aproximadamente 80/20 en peso respectivamente) presentan mejores resultados en término de fotocatalisis que una u otra de las estructuras solas.

40 Según un modo de realización particularmente preferido de las películas de la presente invención, el fotocatalizador es dióxido de titanio nanométrico comercializado por la sociedad Evonik bajo la denominación Aeroxide®TiO<sub>2</sub> P 25. El Aeroxide®TiO<sub>2</sub> P 25 es un polvo blanco compuesto por las dos formas cristalinas del TiO<sub>2</sub>, la anatasa por más de 70% (en peso) y de rutilo cuyos cristales miden de media 21 nm de diámetro medio y presentan una superficie específica de 35 m<sup>2</sup>/g a 65 m<sup>2</sup>/g. También es posible utilizar, como se ha indicado previamente, granulados, agregados o aglomerados de partículas de TiO<sub>2</sub> nanométricas, y en particular partículas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> en forma de granulados y principalmente aquellas comercializadas por Evonik bajo la denominación Aeroperl® P25/20, cuyos granulados presentan un tamaño medio de aproximadamente 0,25  $\mu$ m, y están formadas por partículas primarias fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> de diámetro medio de aproximadamente 20 nm.

45 Como se ha indicado anteriormente, solamente el TiO<sub>2</sub>, en sus formas cristalinas rutilo y anatasa, presenta una actividad fotocatalítica. Siendo la forma anatasa mucho más activa que la forma rutilo, es prácticamente la única utilizada para esta aplicación. El TiO<sub>2</sub> en forma amorfa no tiene actividad fotocatalítica. El TiO<sub>2</sub> está parcialmente

5 cristalizado en la forma cristalina anatasa, rutilo o en la forma de una mezcla anatasa y de rutilo con una tasa de cristalización preferiblemente de al menos 25%, preferiblemente de al menos 30%, por ejemplo entre aproximadamente 30% y 80% en peso con respecto al peso total de  $\text{TiO}_2$ . La tasa de cristalización y la naturaleza de la fase cristalina se miden por difracción de rayos X (DRX), según las técnicas conocidas por el experto en la técnica. La tasa de cristalización representa la cantidad en peso de  $\text{TiO}_2$  cristalizado con respecto a la cantidad total en peso de  $\text{TiO}_2$  en la película. Se prefiere más particularmente, para las partículas de  $\text{TiO}_2$  cristalizado presentes en la película, aquellas cuya naturaleza de la fase cristalina es mayoritariamente la forma cristalina anatasa. "Mayoritariamente" significa que la tasa de anatasa de las partículas de  $\text{TiO}_2$  es superior a 50% en peso, preferiblemente superior a 60% en peso con respecto al peso total de partículas de  $\text{TiO}_2$ . Preferiblemente, las partículas de  $\text{TiO}_2$  utilizadas en las películas de la presente invención presentan una tasa de anatasa superior o igual a 70%, preferiblemente aún superior o igual a 80%.

10 Se entiende que es posible utilizar uno o varios de los fotocatalizadores descritos anteriormente, en forma dopada, por todo tipo de dopajes conocidos por el experto en la técnica, tal como por ejemplo nitrógeno, cromo, manganeso, hierro, platino, y otros. Igualmente es posible asociar estos fotocatalizadores, dopados o no, a otros semiconductores absorbentes en la radiación visible, por ejemplo sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ), sulfuro de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), o trióxido de wolframio ( $\text{WO}_3$ ), y otros.

15 La cantidad de fotocatalizador comprendida en la capa polimérica (1) puede variar en grandes proporciones principalmente en función del efecto buscado, del espesor y la naturaleza de la película. Por regla general, la cantidad de fotocatalizador está comprendida entre 0,1% y 30% en peso de fotocatalizador con respecto al peso total de la capa polimérica (1), preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente aún de 0,1 a 10% en peso de fotocatalizador con respecto al peso total de la capa polimérica (1).

20 La incorporación de fotocatalizador en la matriz polimérica (1) puede efectuarse según cualquier medio conocido por el experto en la técnica para la incorporación de cargas minerales en una matriz polimérica. Sin embargo se prefiere realizar dicha incorporación a partir de una mezcla-maestra ("master-batch" en inglés), técnica que permite la repartición más homogénea posible del fotocatalizador en la matriz polimérica. La concentración de fotocatalizador en la matriz polimérica para esta mezcla-maestra puede variar de 10% en peso a 50% en peso de fotocatalizador con respecto al peso total de la matriz polimérica que comprende dicho fotocatalizador. Entonces se obtiene una mezcla-maestra polímero/fotocatalizador, en la cual el fotocatalizador está disperso de manera óptima a escala nanométrica en la matriz polimérica.

25 Así, según otro aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento de preparación de una película fotocatalítica, según cualquier método conocido por el experto en la técnica para la preparación de películas a partir de mezclas-maestras, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas siguientes:

- 30 a) preparación de granulados de una mezcla-maestra a partir de una primera matriz de al menos un polímero A tal como se ha definido anteriormente y de partículas nanométricas, opcionalmente en forma de granulados, agregados o aglomerados, de al menos un fotocatalizador, cuyo diámetro medio es tal como se ha definido anteriormente, estando dichas partículas presentes en una cantidad comprendida entre 10% en peso y 50% en peso con respecto al peso total de la mezcla-maestra, por mezcla de dicha primera matriz y dichas partículas, luego extrusión por ejemplo con una extrusora tipo de dos tornillos o un co-mezcladora de tipo Buss; y
- 35 b) preparación de una película fotocatalítica a partir de granulados de la mezcla-maestra obtenida en la etapa a) por incorporación de una cantidad comprendida entre aproximadamente 5% y aproximadamente 50%, preferiblemente entre aproximadamente 5% y aproximadamente 30% en peso, con respecto al polímero final preparado, de dichos granulados obtenidos en la etapa a) en una segunda matriz polimérica (de naturaleza idéntica o diferente, preferiblemente idéntica, a la primera matriz polimérica) fundida o en forma de granulados luego fundida.
- 40
- 45

El procedimiento descrito anteriormente permite la incorporación de una carga mineral, en forma de granulados, directamente con los granulados de polímero de la película a fabricar, sin modificar la línea de extrusión utilizada habitualmente (es decir durante la preparación de película sin adición de partículas de fotocatalizador), a la vez que se asegura una repartición uniforme de dicha carga mineral en esta matriz polimérica.

50 El espesor de la capa polimérica (1) puede variar en grandes proporciones. Sin embargo, la capa polimérica (1) debe ser suficientemente espesa para conferir una resistencia mecánica aceptable a la película según la invención, y su espesor no debe ser muy importante con el fin de no endurecer dicha película, con el fin de que quede fácilmente manipulable.

55 Además, el espesor de la capa polimérica (1) depende de su concentración en carga fotocatalítica que está íntimamente ligada a ello. En efecto, al actuar sobre al menos uno de estos dos parámetros (espesor y/o tasa de fotocatalizador), se puede controlar la cinética de degradación del fumigante en función de las condiciones climáticas y edáficas, tal como la tasa de exposición al sol, la tasa de humedad, y otros.

Así, a título de ejemplo, el espesor de la capa polimérica (1) puede estar comprendida ventajosamente entre aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 75  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente aún entre 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

5 Según un modo de realización preferido, el espesor de la capa polimérica (1) de las películas fotocatalíticas está comprendido entre 5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  y el contenido en fotocatalizador está comprendido entre 0,05% y 10%, preferiblemente entre 0,1% y 6%, preferiblemente aún entre 1% y 3% en peso con respecto al peso total de la capa polimérica (1).

10 Otra ventaja aún de la película fotocatalítica es que la capa polimérica (1) comprende preferiblemente una distribución uniforme y homogénea de partículas de fotocatalizador sobre todo el espesor del polímero. Así el efecto fotocatalítico se ve extensamente mejorado con respecto a las películas fotocatalíticas conocidas en la técnica anterior, y principalmente el divulgado en la patente japonesa JP 9-263502 donde solo una capa fina de fotocatalizador está depositada sobre la película polimérica.

15 Sin estar sujeto por la teoría, la película fotocatalítica de la invención actúa por el contrario como un verdadero reactor de fotocatálisis del fumigante, que permite por consiguiente alcanzar el efecto buscado de fotodegradación casi total de dicho fumigante, evitando así las emisiones gaseosas potencialmente tóxicas y/o nauseabundas durante la retirada o perforación de las películas poliméricas.

Según una variante, la película fotocatalítica de la presente invención es una película fotocatalítica multi-capas que comprende:

- a) al menos una capa polimérica (1) tal como se ha definido anteriormente, y
- 20 b) al menos una capa de una segunda película polimérica (2) impermeable a los vapores del dicho al menos un fumigante y permeable a la radiación ultravioleta.

Más particularmente, la capa polimérica (2) es una película polimérica que comprende al menos un polímero impermeable (es decir de permeabilidad inferior a 0,2  $\text{g/m}^2\cdot\text{hora}$ ) al (los) fumigante(s) y permeable a la radiación ultravioleta y opcionalmente a la radiación visible.

25 Según un modo de realización particularmente ventajoso, la capa polimérica (2) se selecciona entre las resinas polares nitrogenadas y/u oxigenadas, por ejemplo entre las poliamidas, las copoliamidas, los copolímeros saponificados de acetato de vinilo y de etileno (EVOH), los poliésteres y copoliésteres, por ejemplo ácido poliglicólico (PGA), almidones termoplásticos y mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.

30 Por "poliamida" se entiende, en el sentido de la presente invención, un polímero o copolímero que comprende los productos de condensación:

- de uno o varios aminoácidos, tal como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y/o amino-12-dodecanoico;
- de una o varias lactamas, tal como la caprolactama, oenanolactama y/o laurilactama;
- 35 • de una o varias diaminas, opcionalmente en forma de sales, tales como hexametileno-diamina, dodecametilendiamina, metaxilendiamina, bis-para-aminociclohexil-metano y/o trimetilhexametileno-diamina con uno o varios diácidos, por ejemplo seleccionado entre los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebáico y dodecanodicarboxílico;
- o mezclas de estos monómeros que conducen a copoliamidas.

Es posible utilizar mezclas de poliamida y/o copoliamidas.

40 Según un modo de realización preferido, el polímero utilizado para la capa (2) de la película según la invención es la poliamida-6 o poliamida-6,6. Según otro modo de realización preferido, el polímero utilizado para la capa (2) de la película según la invención es un copolímero saponificado de acetato de vinilo y de etileno (EVOH).

45 Como para la capa polimérica (1), el espesor de la capa polimérica (2) puede variar en grandes proporciones. Sin embargo la capa polimérica (2) debe ser suficientemente espesa para ser impermeable a los vapores del (los) fumigante(s), y su espesor no debe ser muy grande con el fin de no endurecer inútilmente la película multicapa, que debe mantenerse fácilmente manipulable.

50 A título de ejemplo, el espesor de la capa polimérica (2) puede estar comprendida ventajosamente entre 2  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 2  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente aún entre 2  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ . La presente invención comprende igualmente las películas fotocatalíticas en las cuales la capa polimérica (2) está compuesta por varias capas, por ejemplo PA6/EVOH/PA6 o PA6/PE/PA6).

Las películas según la presente invención presentan además una resistencia mecánica bien apropiada para la manipulación sobre el terreno, resistencia mecánica que se concretiza por una manipulación mucho más fácil. Principalmente, las películas no se perforan y no se rompen, incluso cuando la película puesta sobre el suelo está pisoteado por los pies de los usuarios, manipuladores, agricultores y otros.

- 5 Por comparación con una película que no comprende capa polimérica (2) que es una capa que hace de barrera a los gases, por ejemplo cuando la película es una película polietileno sola, la película bi-capa que comprende una capa polimérica (1) y una capa polimérica (2), tal como vienen de ser descritas, permite reducir la cantidad eficaz inicial de fumigante, a la vez que presenta la misma eficacia biológica.

- 10 La presente invención se refiere, en un modo de realización preferido, una película constituida por al menos una capa poliolefina fotocatalítica (1) y al menos una capa poliamida y/o de EVOH (2) que está dispuesta sobre el suelo o un sustrato agrícola en la cual o sobre la cual se inyecta al menos un fumigante.

De una manera general, y en la mayoría de los casos, los polímeros de la capa (1) y de la capa (2) no son compatibles, es decir que las dos películas no poseen más que una afinidad moderada a baja una hacia la otra, para poder ser ensambladas en forma de película bi-capa.

- 15 En efecto es conocido que ciertos polímeros de naturalezas diferentes son poco compatibles entre ellos, y hacerlos solidarios es a menudo difícil. Tal es en particular el caso de películas que comprenden una capa a base de poliolefina(s) y una capa a base de poliamida(s) o de EVOH.

Se pueden utilizar dos métodos posibles para paliar este inconveniente y mejorar la adhesión entre la capa (1) y la capa (2):

- 20 - a) utilización de un agente compatibilizante, conocido por el experto en la técnica, en la capa (1) y/o la capa (2), preferiblemente en la capa (1), y/o
- b) utilización de una capa (C) de "compatibilidad" o de "acoplamiento", que puede estar comprendida como un ligante de co-extrusión, entre las capas (1) y (2).

- 25 Por ejemplo, cuando la película según la invención es una bicapa en la cual la capa (1) es una película copolimérica poliolefina "simple" (sin agente compatibilizante) y la capa (2) es poliamida, la adhesión entre las dos capas es sensiblemente igual a cero. Por otro lado cuando la bicapa está constituida por una película copolimérica poliolefina (1) que comprende un agente compatibilizante y una capa (2) poliamida, la adhesión entre la capa (1) y la capa (2), sin utilizar ligante entre estas capas, aumenta grandemente y alcanza generalmente valores de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 N/15 mm.

- 30 Los ensayos de adhesión entre las diversas capas constitutivas de las películas según la presente invención se realizan por medida de desprendimiento a 180°C, con una velocidad lineal de 200 mm/mn sobre una longitud de película de 15 mm.

- 35 A continuación en la presente invención, se considera que las diversas capas constitutivas de una película según la presente invención son "compatibles" desde el momento en que la medida por ensayo al desprendimiento descrito anteriormente proporciona un valor de adhesión entre dos capas de al menos 1 N/15 mm, preferiblemente de al menos 2 N/15 mm, preferiblemente aún de al menos 3 N/15 mm, ventajosamente de al menos 4 N/15 mm.

En lo que se refiere al método a), en el caso en el que el polímero (1) es una poliolefina, los agentes compatibilizantes o los ligantes de co-extrusión se seleccionan ventajosamente entre las poliolefinas siguientes que comprenden un monómero adicional X:

- 40 - los polímeros a base de propileno, seleccionados entre los propilenos homopoliméricos, copolímeros de propileno con etileno o un monómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono (por ejemplo buteno, penteno, hexeno, y otros), polipropilenos heterofásicos o sus mezclas, pudiendo llevarse a cabo la síntesis de estos polímeros mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica (por ejemplo en suspensión, o en fase gas con catalizadores de tipo Ziegler Natta o metaloceno);

- 45 - los polietilenos seleccionados entre los homopolímeros de etileno o los copolímeros que comprenden al menos 50% en moles de etileno y uno o varios otros comonómeros, cuando el comonómero del copolímero es una  $\alpha$ -olefina, se prefieren las  $\alpha$ -olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, entendiéndose que a título de segundo monómero, se pueden citar aquellos seleccionados entre:

• los dienos, por ejemplo 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno, butadieno,

- 50 • los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tal como por ejemplo los acrilatos de alquilo o los metacrilatos de alquilo, agrupados bajo el término (met)acrilatos de alquilos, pudiendo tener las cadenas de alquilo de estos (met)acrilatos hasta 30 átomos de carbono, y entre estas cadenas de alquilo pueden citarse las cadenas metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo,

undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, siendo los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados preferidos los (met)acrilatos de metilo, de etilo y de butilo;

- 5 • los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, entre los que se pueden citar el acetato de vinilo, el versatato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el maleato de vinilo, preferiblemente el acetato de vinilo.

Las poliolefinas listadas anteriormente son procedentes de la copolimerización con al menos un monómero funcional adicional insaturado X seleccionado entre los anhídridos de ácido carboxílico insaturado, los anhídridos de diácido carboxílico insaturado, los ácidos carboxílicos insaturados y los epóxidos insaturados.

Más precisamente, como monómero X, se pueden citar:

- 10 • los epóxidos insaturados, por ejemplo los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos como alilglicidiléter, vinylglicidiléter, maleato y/o itaconato de glicidilo, acrilato y/o metacrilato de glicidilo, pero también los ésteres y/o éteres de glicidilo alicíclicos como el 2-ciclohexen-1-glicidiléter, carboxilato de ciclohexen-4,5-diglicidilo, carboxilato de ciclohexen-4-glicidilo, carboxilato de 5-norborneno-2-metil-2-glicidilo y/o dicarboxilato de endo-*cis*-biciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-diglicidilo, siendo particularmente preferido el metacrilato de glicidilo;
- 15 • los anhídridos de ácido carboxílico y/o de diácido carboxílico, p.ej. seleccionados entre los anhídridos maleicos, itacónico, citracónico, ailsuccínico, ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, biciclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico, y los metilbiciclo[2,2,1]hept-5-en-2,2-dicarboxílico, siendo más particularmente preferido el anhídrido maleico.

- 20 En este último caso, los copolímeros procedentes de la copolimerización con al menos un comonómero X pueden obtenerse ventajosamente por copolimerización de monómeros (primer comonómero, segundo comonómero opcional, y opcionalmente monómero funcional). Se puede realizar esta polimerización mediante un procedimiento radicalario a alta presión o un procedimiento en solución, en reactor autoclave o tubular, siendo bien conocidos estos procedimientos por el experto en la técnica.

- 25 Según otro modo de realización, cuando el monómero funcional X no está copolimerizado en la cadena polimérica, por ejemplo poliolefina, puede ser injertado sobre dicha cadena polimérica, por ejemplo poliolefina. El injerto es igualmente una operación conocida por el experto en la técnica. No nos saldríamos del marco de la presente invención en el caso en el que varios monómeros funcionales diferentes son copolimerizados y/o injertados sobre la cadena polimérica, por ejemplo poliolefina.

- 30 Se entiende que es posible utilizar mezclas de dos o varios polímeros que comprenden uno o varios restos derivado(s) de la copolimerización y/o injerto de uno varios comonómero(s) X descritos anteriormente, tal como por ejemplo mezclas de (co)poliolefinas con poliolefinas que comprenden al menos un resto que proviene de un comonómero X. Tales polímeros compatibilizantes son conocidos y descritos por ejemplo en las patentes FR 2 291 225 y EP 0 342 066.

- 35 En el caso en el que el (los) polímero(s) de la capa polimérica (1) es un copoliéster bio-renovable y/o biodegradable, el (los) ligante(s) de co-extrusión o agente(s) compatibilizante(s) pueden ser por ejemplo tal como los descritos en la patente WO 2008/149019.

El método b) indicado anteriormente para mejorar la adhesión entre la capa (1) y la capa (2) utiliza una capa (C) de compatibilidad o de acoplamiento, intercalada entre dos capas no compatibles.

- 40 Esta capa (C) puede estar comprendida igualmente como siendo un ligante de co-extrusión cuando las dos primeras capas (1) y (2) se preparan por extrusión.

- 45 Esta capa (C) que permite la compatibilidad entre las capas (1) y (2) puede ser ventajosamente una capa polimérica. Los polímeros que aseguran la compatibilidad entre poliolefinas y poliamidas son bien conocidas por el experto en la técnica y pueden seleccionarse por ejemplo entre los copolímeros de olefina(s) y de monómeros X tal como se han definido antes, por ejemplo poliolefinas injertadas con ácidos o ésteres (met)acrílicos, y en particular seleccionados entre:

- polietileno, polipropileno, copolímeros etileno/ $\alpha$ -olefina, por ejemplo etileno/propileno, los copolímeros etileno/buteno, estando todos estos productos injertados con anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados tal como por ejemplo el anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo,
- 50 - los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico, estando injertado o copolimerizado el anhídrido maleico,
- los copolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico, estando injertado o copolimerizado el anhídrido maleico,

- los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo, estando injertado o copolimerizado el metacrilato de glicidilo,
- los copolímeros etileno/acetato de vinilo/metacrilato de glicidilo, estando injertado o copolimerizado el metacrilato de glicidilo,
- 5 - los copolímeros etileno/ ácido (met)acrílico opcionalmente sus sales,
- el polietileno, propileno o los copolímeros etileno/propileno, estando injertados estos polímeros con un producto que presenta un sitio reactivo con las aminas, tal como por ejemplo anhídrido maleico, epoxi, y otros, estando injertados estos copolímeros luego condensados con poliamidas u oligómeros poliamidas que tienen un único extremo amina, por ejemplo con oligómeros mono-aminas de caprolactama, como se han descrito por ejemplo en las patentes US 5 070 145 y EP 0 564 338,
- 10 - mezclas de uno o varios de estos polímeros y/o copolímeros.

Como se ha indicado más arriba, tales polímeros compatibilizantes son conocidos y se describen por ejemplo en las patentes FR 2 291 225 y EP 0 342 066.

15 La capa (C) pueden comprender opcionalmente al menos un fotocatalizador, de naturaleza y en cantidades idénticas a las descritas anteriormente para la capa polimérica (1). La cantidad del dicho al menos un fotocatalizador comprendido en la capa (C) puede ser inferior sin embargo a la presente en la capa polimérica (1). La incorporación del dicho al menos un fotocatalizador en la capa polimérica (C) puede efectuarse según cualquier método conocido por el experto en la técnica, y en particular según el método descrito anteriormente para la incorporación del dicho al menos un fotocatalizador en la capa polimérica (1).

20 Todas estas películas constitutivas de la película multicapa según la presente invención pueden fabricarse según cualquier técnica conocida por el experto en la técnica, y por ejemplo según las técnicas habituales de extrusión, de co-extrusión de fundas, extrusión y co-extrusión de películas planas, y otras, con ayuda de una o varias extrusoras.

Como variante, el o los polímeros compatibilizantes descritos anteriormente pueden incorporarse en la capa (1) o en la capa (2) o también en las dos capas (1) y (2) definidas precedentemente.

25 En los casos anteriores, la cantidad de polímero compatibilizante es la cantidad suficiente para que los polímeros de las capas (1) y (2) puedan ser ensambladas en película que tenga las propiedades de barrera y las propiedades mecánicas citadas antes. Esta cantidad es función de los grupos reactivos contenidos en la poliolefina y en el polímero compatibilizante el mismo. El experto en la técnica puede determinar fácilmente esta cantidad. A título de ejemplo, esta cantidad puede ser de 5 a 20 partes de polímero compatibilizante, por 100 partes en peso de polímero de capa (1) y de polímero de capa (2).

30 Preferiblemente, la mezcla de polímero de capa (1) y/o de polímero de capa (2) con el polímero compatibilizante se presenta en forma de una matriz polimérica de nódulos de polímero (utilizado para la preparación de la capa (1) y/o de la capa (2)) o de una mezcla de dichos polímeros. Se fabrican estas mezclas de polímeros según las técnicas habituales de mezcla en el estado fundido (doble tornillo, Buss, monotornillo), y otros métodos bien conocidos por el experto en la técnica.

35 Gracias al polímero compatibilizante, en forma de capa intermedia (C) o incorporada en la capa (1) y/o la capa (2), se pueden obtener así adhesiones superiores a aproximadamente 3 N/15mm. A título de ejemplo, el espesor de la capa polimérica compatibilizante (C) puede estar comprendida ventajosamente entre 2  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$ .

40 Los diferentes polímeros y/o copolímeros que constituyen las películas multicapas según la invención pueden contener igualmente uno o varios aditivos conocidos por el experto en la técnica seleccionados entre los antioxidantes, los agentes de protección UV, los agentes iniciadores, los agentes para evitar los defectos de extrusión, los agentes anti-vaho, los agentes anti-bloqueantes, los agentes antiestáticos, los agentes nucleantes y los colorantes. Estos agentes pueden añadirse en una o varias capas constitutivas de las películas de la presente invención, según técnicas y en proporciones masivas bien conocidas por el experto en la técnica.

45 En particular, las películas fotocatalíticas de la presente invención pueden comprender uno o varios agentes, orgánicos y/o minerales, de protección contra la radiación ultravioleta. En efecto, las películas de la invención están destinadas a estar expuestas durante largos periodos a la radiación solar y así son susceptibles de degradarse bajo el efecto de la radiación ultravioleta (UV). Si no están protegidas, esta degradación se traduce en una película plástica que se vuelve opaca y friable. Según un modo de realización preferido, las películas fotocatalíticas de la presente invención comprenden, además de las nanopartículas de fotocatalizador, al menos un agente protector contra la degradación debido a la radiación UV, siendo el más conocido y comúnmente utilizado el  $\text{TiO}_2$  en su forma no fotocatalítica, preferiblemente transparente a la radiación visible (400 nm a 800 nm), pero que debe hacer de barrera a la radiación UV (280 nm a 400 nm), es decir  $\text{TiO}_2$  no fotocatalítico.

- Como agente de protección contra la radiación UV, por consiguiente es posible utilizar partículas no-fotocatalíticas, como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$  de tamaño micrométrico (pigmento), el  $\text{TiO}_2$  nanométrico (fotocatalítico), o cualquier otro fotocatalizador, cuyo efecto fotocatalítico es inhibido, por ejemplo por recubrimiento de dichas partículas. Tales partículas con efecto fotocatalítico inhibido pero que poseen propiedades de protección contra la radiación UV son por ejemplo  $\text{TiO}_2$  recubierto de una película de  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZrO}_2$  u otros óxidos metálicos. Este tratamiento permite pasar de una actividad fotocatalítica de 6,01 mol/gh para un  $\text{TiO}_2$  submicrométrico no recubierto a 0,11 mol/gh para un  $\text{TiO}_2$  submicrométrico recubierto de una película de óxido metálico, lo que es similar al rutilo recubierto utilizado como pigmento (0,07 mol/gh) y mucho más bajo que el del pigmento anatasa (0,87 mol/gh) (véase "Handbook of Fillers", ChemTec, 3ª edición, (2010), página 148).
- 5 La utilización del  $\text{TiO}_2$  como pigmento es conocida por dar la opacidad y el color blanco a las películas plásticas de cubierta. El  $\text{TiO}_2$  pigmento tendrá una opacidad máxima en el color deseado si el diámetro de las partículas que lo componen es igual a la mitad de la longitud de onda de dicho color deseado. Por ejemplo, para una luz azul verde a la que es más sensible el ojo, la longitud de onda media es de 460 nm, por lo tanto un diámetro de partículas de 230 nm dará el máximo de opacidad a la radiación visible.
- 10 Se utiliza ventajosamente para esta aplicación el  $\text{TiO}_2$  rutilo que posee el índice de refracción más alto y que es 2,75. Se utilizará por ejemplo, dióxido de titanio rutilo Ti-Pure® R-105 de DuPont o Sachtleben® R620 K de Sachtleben a base de rutilo de un tamaño medio de cristales de 210 nm. Estas películas plásticas blancas no tienen ninguna actividad fotocatalítica, y pueden estar más de año sobre un campo sin degradación debido a los UV.
- 15 Otra ventaja de las películas fotocatalíticas de la presente invención reside en el hecho de que comprenden al menos un agente fotocatalítico, opcionalmente en asociación con al menos un agente protector contra la radiación, según si se desea que la película no sea degradada por la radiación UV o débilmente degradada o lentamente degradada por dicha radiación UV. Por lo tanto es posible preparar películas fotocatalíticas que comprenden a la vez un fotocatalizador, por ejemplo el Aeroxide®  $\text{TiO}_2$  P25 de Evonik y un pigmento blanco protector, tal como Ti-Pure® R-105 de DuPont o Sachtleben® R620 K de Sachtleben. El Aeroxide®  $\text{TiO}_2$  P25 no se utiliza como pigmento blanco para la coloración de las películas plásticas ya que el tamaño de sus partículas es muy pequeño para refractar el espectro de la luz visible y por lo tanto dar un color blanco homogéneo y opaco.
- 20 Las dosis respectivas de fotocatalizador y de agente de protección contra la radiación UV serán adaptadas por el experto en la técnica según el efecto fotocatalítico deseado y la duración de protección de la película deseada, en función principalmente de la duración del tratamiento por fumigación considerado, de las condiciones atmosféricas y edáficas y de la duración y de la cantidad de sol observadas sobre los suelos y sustratos agrícolas a tratar.
- 25 Según una variante de la invención, las películas fotocatalíticas pueden comprender igualmente una o varias capas polimérica(s) dichas de "refuerzo", situada(s) por encima y/o debajo de la capa polimérica (1) o de las capas poliméricas (1) y (2) o también intercalada(s) entre las capas (1) y (2).
- 30 Estas capas de refuerzo permiten reforzar también la estructura de la película fotocatalítica. Por supuesto, una capa de refuerzo situada por debajo de o de la(s) otra(s) capa(s) deberá ser permeable a los vapores del fumigante, mientras que la capa de refuerzo situada por encima de o de la(s) otra(s) capa(s) deberá ser permeable a la radiación UV, y ventajosamente impermeable a los vapores del fumigante.
- 35 La naturaleza de estas capas de refuerzo puede ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica, y estas capas pueden comprender en particular uno o varios polímeros definidos para las capas poliméricas (1) y (2) definidas anteriormente. Se debe comprender que la adhesión de la o de las capas (3) de refuerzo puede mejorarse por incorporación en las capa(s) (3) de al menos un compatibilizante, o también ser co-extruida(s) con un polímero de compatibilidad, como se ha descrito anteriormente.
- 40 También según otra variante, la invención se refiere a películas para fumigación tal como se han descrito y que comprenden además una o varias capas coloreadas. Como se ha mencionado anteriormente, las películas o lonas plásticas utilizadas habitualmente sobre los suelos o los sustratos de cultivo pueden necesitar ser coloreadas, según que se desee beneficiarse de la temperatura del aire o del sol, preservar un cierto grado de humedad u otros.
- 45 Las películas de la presente invención pueden comprender así una capa adicional coloreada (4), blanca, negra, o cualquier otro color definido según las necesidades y las condiciones climáticas y edáficas. Esta capa adicional coloreada que puede ser poco permeable véase impermeable a la radiación UV, forma parte de la parte inferior de la película según la invención, es decir que la capa coloreada debe encontrarse del lado del sol o del sustrato.
- 50 Además, y con el fin de que el fumigante pueda alcanzar la capa activa, la capa polimérica (1) que comprende el fotocatalizador, la capa coloreada debe ser permeable a dicho fumigante. Así, la capa coloreada es una capa polimérica, ventajosamente constituida por el o los mismo(s) polímero(s) que el (los) utilizado(s) para la capa polimérica (1), comprendiendo además dicha capa polimérica coloreada (o pigmentada) al menos un colorante (o pigmento) cuyo color y la cantidad dependen del color final deseado de la película multi-capas según la presente invención.
- 55

La capa coloreada (4) pueden comprender opcionalmente al menos un fotocatalizador, de naturaleza y en cantidad idénticas a las descritas anteriormente para la capa polimérica (1). Cuando la capa coloreada (4) comprende al menos un fotocatalizador como se ha indicado anteriormente, esta capa coloreada (4) puede actuar así sobre los vapores del fumigante, así como la capa polimérica (1) que por lo tanto se puede considerar suprimir de la película fotocatalítica según la invención. La incorporación del dicho al menos un fotocatalizador en la capa coloreada (4) puede efectuarse según cualquier método conocido por el experto en la técnica, y en particular según el método descrito anteriormente para la incorporación del dicho al menos un fotocatalizador en la capa polimérica (1).

Por otro lado, en el caso en el que la capa coloreada y la capa adyacente no son compatibles entre ellas, es posible mejorar la adhesión entre estas dos capas utilizando un agente compatibilizante o una capa de compatibilidad, según una de las dos soluciones a) y/o b) descritas anteriormente.

Las películas coloreadas están disponibles comercialmente o bien fácilmente obtenibles según procedimientos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo por introducción de pigmento(s) en la matriz polimérica. La película multi-capa según la invención puede presentar así un espesor total comprendido por ejemplo entre 10  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 20  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ .

La película multi-capa según la invención puede colocarse sobre el suelo antes de proceder a la inyección del fumigante(s), o bien inmediatamente después de esta inyección. Se recomienda que si se coloca la película antes de la inyección no deteriorar la película con los inyectores, y prever un sistema de estanqueidad, por ejemplo por superposición y pegado de bandas de películas, y/o por soterramiento en la tierra de los bordes de las películas, y/o cualquier otra técnica conocida por el experto en la técnica.

Las películas fotocatalíticas según la invención presentan, además una buena resistencia mecánica y propiedades de efecto barrera a los gases, la capacidad de fotocatalizar los fumigantes que están aprisionados entre el suelo o sustrato y dicha película. Esta fotocatalisis permite la descomposición, gracias a la radiación ultravioleta, por ejemplo el sol, lámparas utilizadas en los invernaderos y otros, compuestos orgánicos con frecuencia tóxicos y/o malolientes que se utilizan para la fumigación de dichos suelos o sustratos.

Gracias a las películas fotocatalíticas de la presente invención, es posible utilizar todo tipo de fumigantes conocidos por el experto en la técnica, seleccionados entre los nematocidas, herbicidas, fungicidas, insecticidas, y bactericidas, por ejemplo los recogidos en "Pesticide Manual, Décima edición, Ed. Clive Tombin). Por "fumigante" en la presente invención, se entiende cualquier tipo de compuesto fitosanitario que cumple a la vez al menos las dos condiciones esenciales siguientes: (i) no presentar, a las dosis a las cuales es activo, ninguna fitotoxicidad sobre los cultivos sembrados después del tratamiento y (ii) poseer la propiedad esencial y rara de no ser completamente absorbido en los suelos o sustratos de cultivo y de difundir rápidamente, en forma de gas, en el espesor del suelo a tratar, encontrándose con frecuencia los organismos fitopatógenos hasta 50 centímetros al menos por debajo de la superficie de dicho suelo o dicho sustrato. Además, por razones evidentes de productividad, así como para limitar el riesgo de nueva infestación, el tiempo de tratamiento durante el cual el fumigante debe actuar debe ser el más corto posible.

A título de ejemplos no limitativos de fumigantes, se pueden citar el bromuro de metilo, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo (MITC), 1,3-dicloropropeno, cloropicrina, fluoruro de sulfurilo ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ), fosfina, tetratiocarbonato u otros compuestos generadores de MITC, como por ejemplo el Metam-sodio y el Dazomet, así como ciertos compuestos sulfurados, como los sulfuros de alquilo, los disulfuros de dialquilo, los polisulfuros de dialquilo, los tiosulfatos y otros, así como la mezcla de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.

Todos estos compuestos fumigantes son conocidos y se describen extensamente en la bibliografía. La solicitud de patente internacional WO 2002/074083 describe en particular fumigantes a base de compuestos sulfurados, y en particular los compuestos que responden a la fórmula general (I)



en la que R se selecciona entre los radicales alquilo y alqueno que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, n es igual a 0, 1 ó 2, x toma los valores que van de 0 a 4, extremos incluidos, y R' se selecciona entre los radicales alquilo y alqueno que contienen de 1 a 4 átomos de carbono o, solamente cuando n = x = 0, R' puede representar un átomo de hidrógeno o de metal alcalino.

Los fumigantes citados anteriormente, solos o en mezcla, y en particular los de fórmula (I) anterior, están más particularmente adaptados a la fumigación de suelos o de sustratos, en utilización conjunta con las películas fotocatalíticas descritas anteriormente ya que reúnen tres condiciones esenciales para poder ser utilizados prácticamente en la desinfección de los suelos o de los sustratos: presentan propiedades pesticidas globales (nematocidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, bactericidas); son capaces de difundir rápidamente en el espesor del suelo a tratar; y conducen a una concentración en gas suficiente para matar los organismos fitopatógenos presentes.

- Entre los fumigantes conocidos hoy en día, se prefiere para las necesidades de la presente invención aquellos que corresponden a la fórmula (I) anterior. En efecto, como sustitutos del bromuro de metilo, los compuestos de fórmula (I) son todavía más interesantes que algunos ya están presentes en la naturaleza provenientes de la degradación natural de las crucíferas y alliums. En particular, los tiosulfatos, incluidos en la fórmula general (I), son productos emitidos naturalmente cuando se trituran los alliums y, a ese título, pueden utilizarse en agricultura biológica.
- Por otro lado, los compuestos de fórmula (I) no contienen átomos de halógeno generadores de radicales halogenados responsables de la destrucción catalítica del ozono estratosférico, los compuestos de fórmula (I) no son un peligro para la capa de ozono. Como ejemplos no limitativos de radicales R y R', se pueden citar los radicales metilo, propilo, alilo y 1-propenilo.
- Entre los compuestos de fórmula (I), se prefiere aquellos para los que  $n=0$ , es decir los compuestos que responden a la fórmula (I'):  $R-S-S_x-R'$  (I')
- en la que R y R', idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan cada uno independientemente el uno del otro, un radical alquilo o alqueno, preferiblemente alquilo, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y x representa 1, 2, 3 ó 4.
- Otros compuestos preferidos son los disulfuros ( $n=0$ ,  $x=1$ ), y más particularmente el disulfuro de dimetilo (DMDS).
- Los fumigantes descritos anteriormente, y en particular los compuestos de fórmula (I), descritos anteriormente pueden utilizarse en el estado puro o bajo diversas formas, por ejemplo en emulsiones, en microemulsiones, acuosas, orgánicas o hidro-orgánicas, en forma de concentrado emulsionable, en formas de productos micro-encapsulados, nano-encapsulados o soportados sobre un sólido, en soluciones acuosas, orgánicas, o hidro-orgánicas, o también en mezcla con uno o varios productos que tienen una actividad para el tratamiento de los suelos o sustratos.
- Todas las formulaciones definidas anteriormente pueden realizarse según métodos bien conocidos por el experto en la técnica. Así, por ejemplo, las emulsiones acuosas y las microemulsiones pueden obtenerse adicionando uno o varios tensioactivos al compuesto fumigante, luego añadiendo a la mezcla obtenida una cierta cantidad de agua de manera a obtener una emulsión estable o una microemulsión.
- Son más particularmente adaptados a la preparación de emulsiones acuosas o microemulsiones, los tensioactivos con carácter mayoritariamente hidrófilo, es decir aquellos que tienen una HLB ("equilibrio hidrófilo lipófilo" por sus siglas en inglés) superior o igual a 8, que pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica, no iónica o anfótero.
- Como ejemplos no limitativos de tensioactivos aniónicos, se pueden citar las sales de metal alcalino, alcalinotérreo, de amonio o de trietanolamina de ácidos alquil-, aril-, o alquilaril-sulfónicos, de ácidos grasos a pH básico, del ácido sulfosuccínico o de ésteres alquílicos, dialquílicos, alquilarílicos o polioxietileno-alquilarílicos del ácido sulfosuccínico. Igualmente se pueden citar las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de los ésteres de ácido sulfúrico, fosfórico, fosfónico o sulfoacético y alcoholes grasos saturados o insaturados, así como sus derivados alcoxilados. Otros tensioactivos también son representados por las sales de metal alcalino o alcalinotérreo de los ácidos alquilarilsulfúricos, alquilarilfosfóricos, alquilarilsulfoacéticos, así como sus derivados alcoxilados.
- Los tensioactivos catiónicos utilizables son, por ejemplo, los de la familia de los alquilamonio cuaternarios, de los sulfonios o de las aminas grasas a pH ácido, así como sus derivados alcoxilados. Como ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos, se pueden citar los alquil-fenol alcoxilados, los alcoholes alcoxilados, los ácidos grasos alcoxilados, los ésteres grasos de glicerol o los derivados grasos del azúcar.
- Los tensioactivos anfóteros utilizables son, por ejemplo, las alquil-betaínas, o las alquil-taurinas. Los tensioactivos preferidos para la preparación de emulsiones acuosas y microemulsiones son los compuestos a base de alquil-benceno-sulfonato y alquil-fenol alcoxilado.
- Para las formulaciones de fumigante(s) en forma de solución, los disolventes orgánicos utilizables son los hidrocarburos, alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, disolventes halogenados, aceites minerales, aceites naturales y sus derivados así como los disolventes polares apróticos como la dimetilformamida, dimetilsulfóxido o N-metilpirrolidona. Particularmente convienen bien los disolventes biodegradables, más particularmente los ésteres metílicos de aceites de colza.
- Según una variante de la presente invención, se pueden utilizar dos o más fumigantes, conjuntamente, en mezcla, de manera alterna o secuencial. En particular se pueden utilizar dos o varios fumigantes que tienen actividades complementarias o sinérgicas seleccionados entre el 1,3-dicloropropeno, fluoruro de sulfurilo ( $SO_2F_2$ ), fosfina, yoduro de metilo, cloropicrina ( $Cl_3C-NO_2$ ), Métam-sodium ( $CH_3-NHCS_2Na$ ), tetratiocarbonato de sodio ( $Na_2CS_4$ ), MITC ( $CH_3-NCS$ ), Dazomet (generador de MITC), y los compuestos de fórmula (I), y en particular los disulfuros de dialquilo, por ejemplo DMDS.
- En el marco de la presente invención, es decir en asociación con las películas fotocatalíticas, los fumigantes y las composiciones que los contienen pueden aplicarse siguiendo uno cualquiera de los métodos clásicos de

introducción de pesticidas en el suelo, como por ejemplo la inyección con arados que permite introducir el producto en profundidad, la pulverización sobre el suelo, el goteo por un sistema de riego clásico o aspersión del tipo "aspersor". Después de la introducción de o de los productos fumigantes en el suelo o el sustrato de cultivo, es posible efectuar una repartición, por ejemplo con azada rotatoria en el caso de una inyección en el suelo.

5 Las dosis de fumigante(s) aplicadas generalmente para obtener el efecto deseado se sitúan generalmente entre 150 g/ha y 1000 kg/ha, preferiblemente 1 kg/ha y 750 kg/ha y dependen de la naturaleza del o de los fumigantes utilizados, del grado de infestación del suelo, de la naturaleza de las plagas y de los organismos fitopatógenos, del tipo de cultivo y del suelo o del sustrato, y de los métodos de aplicación.

10 A las dosis indicadas anteriormente, se observa el efecto pesticida general buscado (a la vez nematicida, fungicida, herbicida, insecticida y bactericida) y ningún efecto fitotóxico o solamente despreciable. No se saldría del marco de la presente invención asociando el tratamiento por un compuesto de fórmula (I) con un tratamiento (simultáneo o no) con una u otras varias sustancias pesticidas, insecticidas y/o fungicidas y/o con un abono.

15 La presente invención se refiere igualmente a la utilización de películas fotocatalíticas tal como se acaban de describir en los procedimientos de fumigación de los suelos o sustratos destinados a los cultivos, en particular a los cultivos de hortalizas y hortícolas, como, por ejemplo y a título no limitativo, fresas, ensaladas, tomates, melones, calabacines, berenjenas, zanahorias, patatas, flores ornamentales y otros.

20 Las películas de la presente invención pueden utilizarse igualmente sobre suelos, sustratos o más simplemente artículos que están destinados necesariamente a los cultivos, pero que sufren infestaciones fúngicas, y/o infestaciones de insectos, nematodos, y otros insectos, larvas, liendres, nocivos. Las utilizaciones posibles son por ejemplo, en los campos del almacenamiento de madera, de heno, de paja, de cereales, además generalmente todo producto alimentario o no y susceptible de ser degradado por hongos, insectos, larvas, nematodos y otros.

25 La invención tiene por objeto igualmente un kit de tratamiento por fumigación que comprende al menos una película fotocatalítica como se ha descrito anteriormente, y al menos un fumigante, preferiblemente al menos un compuesto orgánico volátil sulfuroso, preferiblemente de fórmula (I) o de fórmula (I'), siendo preferiblemente aún dicho fumigante el disulfuro de dimetilo.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de fumigación de un suelo, de un sustrato cultivable o de un artículo, que comprende al menos las etapas siguientes:

- a) aplicación en dicho suelo, sustrato o artículo, y/o en la superficie de dicho suelo, sustrato o artículo, de al menos un fumigante, tal como se acaba de definir;
- 30 b) cobertura total o parcial de dicho suelo, sustrato o artículo con una película fotocatalítica, como se ha definido anteriormente, antes o después de la etapa a);
- c) exposición a la radiación ultravioleta de dicha película fotocatalítica, durante una duración que puede variar de algunos días a varias semanas; y
- d) retirada opcional, total o parcial o simple perforación, de dicha película fotocatalítica.

35 En el procedimiento descrito anteriormente, así se considera la posibilidad de inyectar al menos un fumigante entre la película y el sustrato.

40 En la etapa d) del procedimiento anterior, la película según la invención puede retirarse, cuando se considera que el(los) fumigante(s) ha(n) cumplido con su papel. Gracias al fotocatalizador, el(los) fumigante(s) está(n) al menos parcialmente véase totalmente degradado(s) y la retirada de la película no conlleva más que poco, véase perjuicio para el manipulador y para el medioambiente.

Como variante, la película puede retirarse solamente en parte, véase quedarse en el sitio. En este último caso, la película puede perforarse en uno o varios lugares predefinidos, allí donde se sembrarán los cultivos, tal como los trasplantes por ejemplo.

45 La inyección en el suelo del o de los fumigantes puede realizarse según cualquier técnica conocida por el experto en la técnica, y por ejemplo tal como los descritos anteriormente.

50 La película fotocatalítica puede depositarse sobre el suelo, sustrato o artículo, antes o después de esta etapa de fumigación, por ejemplo por simple desenrollado de la película sobre dicho suelo, sustrato o artículo. Conviene asegurar una estanqueidad satisfactoria, por ejemplo enterrando los bordes de la película, con el fin de evitar cualquier fuga del fumigante en la atmósfera, debiendo ser retenido el fumigante, durante la duración requerida de fumigación entre el suelo, sustrato o artículo y la película fotocatalítica.

El efecto fotocatalítico está asegurado por una exposición a la radiación ultravioleta, por ejemplo la luz directa del sol o también por medio de lámparas de radiación ultravioleta, utilizadas por ejemplo para los cultivos en invernaderos.

La radiación ultravioleta tiene por efecto la acción fotocatalítica de las partículas de fotocatalizador(es) que degrada los vapores del o de los fumigantes que se desprenden del suelo o sustrato tratado. Después de la destrucción fotocatalítica de los vapores del o de los fumigantes, las películas plásticas pueden retirarse en su totalidad o en parte de los suelos o sustratos para permitir la plantación de cultivos en los suelos así tratados por fumigación.

- 5 Otra ventaja del procedimiento de fumigación de la invención utiliza películas fotocatalíticas tal como acaban de definirse, residen en el hecho de que los productos de degradación fotocatalítica de los fumigantes puede ser útil en el crecimiento de los cultivos.

En efecto, ciertos fumigantes pueden descomponerse, bajo el efecto de la radiación ultravioleta y del fotocatalizador, en productos minerales útiles en el crecimiento de los cultivos. Es el caso principalmente de los compuestos fumigantes que contienen azufre, y más particularmente de los fumigantes de fórmula (I) definidos antes, y más particularmente de disulfuros de dialquilo, como el DMDS por ejemplo, que se descomponen por fotocatálisis en diversos productos de oxidación de azufre, hasta la formación de sulfatos.

Los sulfatos son abonos bien conocidos de los cultivos. Así, el procedimiento de fumigación según la invención, utiliza al menos un fumigante que comprende al menos un átomo de azufre, por ejemplo al menos un fumigante de fórmula (I) por ejemplo DMDS, y una película fotocatalítica tal como se ha definido anteriormente, permite no solamente un tratamiento eficaz de los fitopatógenos presentes en los suelos y sustratos de los cultivos, sino también un aporte de abono útil para el crecimiento de dichos cultivos.

Las Figuras anejas a la presente descripción ilustran algunos ejemplos de modos de realización de la invención, sin embargo sin limitar el alcance.

20 La Figura 1 representa esquemáticamente una película para fumigación según la invención que comprende una capa polimérica (1) cargada de fotocatalizador. Esta capa polimérica (1) está dispuesta por encima de un sustrato (S) y está irradiada por la radiación solar. Esta capa polimérica (1) es permeable a la radiación UV solar que viene a activar el fotocatalizador. Los vapores de fumigante están representados por las flechas punteadas. Estos vapores pueden atravesar la capa polimérica (1), permeable a dichos vapores del fumigante y entran en contacto con las partículas fotocatalíticas. Así el fumigante es fotocatalizado antes de poder atravesar totalmente la capa polimérica (1).

La Figura 2 representa una variante de una película fotocatalítica según la invención que comprende:

- una capa polimérica (1) cargada de partículas de fotocatalizador, permeable a los vapores del fumigante y permeable a la radiación UV y
- 30 - una capa polimérica (2) impermeable a los vapores del fumigante y permeable a la radiación UV.

La Figura 3 representa otra variante de una película fotocatalítica según la invención que comprende una capa polimérica (1) y una capa polimérica (2) como se indica en la Figura 2, así como una capa polimérica (3) de refuerzo, siendo esta capa polimérica (3) ella misma permeable a la radiación UV.

La Figura 4 representa otra variante también de una película según la invención que comprende una capa polimérica (1) y una capa polimérica (2) como se indica en la Figura 2, así como una capa de compatibilidad (C) tal como se ha definido anteriormente.

La Figura 5 representa igualmente una variante de una película fotocatalítica según la invención que comprende una capa polimérica (1) y una capa polimérica (2), una capa polimérica (3), como se indica en la Figura 3, así como una capa polimérica coloreada (4), siendo esta capa polimérica (4) ella misma permeable a los vapores del fumigante. Los vapores del fumigante atraviesan la capa polimérica (4) y alcanzan la capa polimérica activa (1) donde los vapores del fumigante entran en contacto con las partículas de fotocatalizador sometidas a la radiación UV que ha atravesado las capas poliméricas (2) y (3).

Los ejemplos anteriores ilustran la invención sin limitar sin embargo el alcance definido por las reivindicaciones anejas.

45 Ejemplo 1: Preparación de una película de polietileno cargada con TiO<sub>2</sub> fotocatalítica

- a) Preparación de una mezcla maestra

Se utilizó una micro-extrusora, modelo DSM Research micro 15 de doble tornillo. La cámara tenía una capacidad de 15 mL con seis zonas de calentamiento (temperatura máxima: 350°C) y una velocidad de rotación de los tornillos que podía variar de 1 a 250 revoluciones por minuto. El enfriamiento podía efectuarse bajo aire o con un circuito de agua.

El polietileno utilizado es un LDPE (polietileno lineal de baja densidad) con un “índice de fluidez del fundido” (MFI por sus siglas en inglés) de 1 g/10 min (190°C / 2,6 kg) en forma de granulados, comercializado por Aldrich (referencia: 428078). El dióxido de titanio en forma de polvo es Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 de Evonik.

5 Se preparó una mezcla maestra, en la micro-extrusora, a una temperatura de 235°C, para una temperatura media del fundido de aproximadamente 224°C, con una velocidad de los dos tornillos co-rotativos fijada a 200 revoluciones por minuto. El tiempo de mezcla después de estabilización de la “pareja” era de 5 minutos.

Se preparó así 14 g de una mezcla maestra LDPE-TiO<sub>2</sub> 70/30, por mezcla de 9,8 g de LDPE y 4,2 g de TiO<sub>2</sub>. En la salida de la extrusora, se obtuvo una barra de 3 mm de diámetro. Seguidamente esta mezcla maestra se anotó como MB1.

10 b) Preparación de la película PE/TiO<sub>2</sub>

Las condiciones operatorias fueron idénticas a las de la preparación de la mezcla maestra, a saber: temperatura de trabajo 235°C, temperatura media del fundido: aproximadamente 224°C, velocidad de los dos tornillos co-rotativos fijada a 200 revoluciones por minuto, tiempo de mezcla después de estabilización de la “pareja”: 5 minutos.

15 Se preparó así 10 g de una película polimérica PE que contenía 10% en peso de dióxido de titanio a partir de una mezcla de 6,67 g de LDPE y 3,33 g de mezcla maestra preparada en la etapa a). En la salida de la micro-extrusora, la mezcla se presentó en forma de una barra.

20 Para obtener una película cuyo espesor medio fuera de 500 µm, a partir de la barra fabricada previamente, se utilizó una prensa, con una temperatura de trabajo de 150°C, un tiempo de prensado de 30 segundos, y una presión de prensado de 10<sup>7</sup> Pa. Para obtener una película cuyo espesor medio fuera de 50 µm, a partir de la barra fabricada previamente, se efectuó un estiramiento de la barra según las técnicas clásicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo según la técnica de extrusión de película plana (“cast film” en inglés).

Se realizaron películas sobre una línea de laboratorio 3 capas del Dr Collin, equipado de 3 extrusoras y de una hilera de mandriles en espiral (50 mm de diámetro). La estructura co-extruida simétrica es la siguiente:

- 25
- capa PE de 15 µm (LDPE 2200TC00 de Sabic), que contenía 15% de un agente de acoplamiento con base PE (Overac® OE825), la temperatura de extrusión estaba fijada a 220°C;
  - capa de PA6 de 15 µm (Durethan® C38F), ), la temperatura de extrusión estaba fijada a 230°C;
  - capa PE de 15 µm (LDPE 2200TC00 de Sabic), esta capa contenía 15% de mezcla maestra MB1 y 15% de un agente de acoplamiento con base PE (Overac® OE825), la mezcla maestra MB1 sobre base LDPE (d ~ 918, MI= 1) que contenía 30% de dióxido de titanio nanométrico (Aeroperl® P25/20 de Evonik) se realizó
- 30
- previamente por mezclado en doble tornillo según las reglas conocidas por el experto en la técnica; la temperatura de extrusión era 220°C.

35 La temperatura de la hilera estaba fijada a 230°C, el entrehierro de la hilera estaba regulado a 1,2 mm, la tasa de hinchamiento a 2,5 y la velocidad de línea a 5 m/mn. La película obtenida tenía una anchura de 200 mm. La adhesión medida en la interfase PE/PA6 era de 10 N/15 mm. El ensayo se realizó con un ensayo de pelado en T a 200 mm/mn.

#### Ejemplo 2

40 La eficacia de los diferentes tipos de películas se ensayó con el DMDS en un reactor estanco de 0,35 L en Pyrex, transparente a los UV, con una humedad relativa de 90% y a una temperatura de 45°C, para reproducir las condiciones reales en el campo. La película se bloqueó entre las paredes y la ventana superior del reactor, estando la capa activa orientada hacia el fondo del reactor. La película se irradió por encima a través de la ventana de Pyrex.

45 La iluminación solar se proporcionó gracias a un simulador solar Newport de 150 vatios, equipado con una lámpara de xenón, sin ozono, cuya intensidad luminosa se ajustó a 1 sol. La distancia entre la ventana de Pyrex del reactor y la lámpara podía ajustarse para controlar el poder de irradiación. Una célula solar de calibración ORIEL 91150 permitió la determinación de la cantidad de luz en unidad “sol” para el simulador solar. Con este simulador, todos los ensayos se realizaron con (1) “sol”, equivalente a 1000 W.m<sup>-2</sup> (100 mW.cm<sup>-2</sup>) a 25°C. La superficie irradiada era de 28 cm<sup>2</sup>.

La concentración en DMDS y en gas carbónico (CO<sub>2</sub>) se siguió automáticamente todos los 10 minutos por cromatografía en fase gaseosa (cromatógrafo Varian® 4900) equipado con un detector TCD y 2 columnas cromatográficas (CP-Sil5CB para el DMDS y Porapak® para el CO<sub>2</sub>).

50 Se introdujo aire sintético sin agua y sin CO<sub>2</sub> en el reactor. EL DMDS y el agua se introdujeron en el reactor con una microjeringa a través de un septum. Todos los ensayos conducidos en paralelo, bajo irradiación por una parte y sin irradiación (en la oscuridad) por otro lado. El ensayo sin irradiación correspondía al ensayo testigo.

Ensayo 1: Ensayo sobre película de polietileno

5 La película ensayada fue una película mono-capa de polietileno (PE) de 50  $\mu\text{m}$  de espesor y cargada con 1,3% en peso de  $\text{TiO}_2$ , bajo una humedad relativa de 86%, a una temperatura de 45°C y una concentración de DMDS de 10114 ppmv. Se midió una disminución lineal de la concentración de DMDS de 30% después de 6 días de irradiación.

Ensayo 2: Ensayo sobre películas transparentes VIF- $\text{TiO}_2$

Para este ensayo, se utilizó una película de tres capas (según la Figura 3) de espesor total de 45  $\mu\text{m}$  constituida por:

- 10 i) una película de PE de espesor de 15  $\mu\text{m}$  permeable a los gases y a los UV, cargada con 3,3% en peso de  $\text{TiO}_2$ , estando esta película en contacto con el fondo de la célula de medida:
- ii) una capa impermeable a los gases y permeable a los UV; y
- iii) una capa de refuerzo permeable a los UV.

Después de la introducción de DMDS bajo la película e irradiación por los UV, se constató una disminución lineal de la concentración de DMDS. Después de 50 horas de irradiación, la concentración de DMDS había disminuido cerca de 25%.

15 Ensayo 3: Ensayos sobre películas transparentes VIF- $\text{TiO}_2$

20 La película utilizada en el Ensayo 2 se utilizó en un nuevo ensayo. La temperatura del ensayo se fijó a 45°C, la tasa de humedad relativa era de 90%, la concentración inicial en DMDS era de 25500 ppmv. Esta vez se efectuó el ensayo con una irradiación equivalente a 1,9 soles. Se constató una disminución de la concentración residual de DMDS bajo la película más rápida con 1,9 soles que con 1 sol. Este resultado muestra claramente el efecto fotocatalítico de las películas.

Por otro lado, se efectuó el seguimiento de la concentración en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Después de 60 horas de irradiación, la concentración de  $\text{CO}_2$  medida bajo la película permitió deducir una mineralización del 10% del DMDS. Esto demuestra una vez más las propiedades fotocatalíticas de la película ensayada.

Ensayo 4: Ensayos sobre películas transparentes VIF- $\text{TiO}_2$

25 Se efectuaron ensayos con una película VIF- $\text{TiO}_2$ , de un espesor total de 80  $\mu\text{m}$ , que contenía 3,3% de  $\text{TiO}_2$  en la capa activa de PE de 50  $\mu\text{m}$  de espesor. Las condiciones eran: 1,9 soles, 90% de humedad relativa, temperatura: 45°C, concentración en DMDS: 25500 ppmv.

30 Se midió la concentración en dióxido de carbono, lo que permitió deducir una tasa de mineralización de 21% después de 60 horas de irradiación. Estos resultados muestran que con una película de misma carga de  $\text{TiO}_2$  de 3,3%, pero de espesor más importante (15  $\mu\text{m}$  frente a 50  $\mu\text{m}$  en este ensayo), la tasa de mineralización aumentó de manera significativa.

Estos ensayos muestran que la actividad fotocatalítica es variable en función del espesor de la película, cuanto más espesa es la película más importante es la actividad fotocatalítica a una tasa de carga de fotocatalizador constante.

Ensayo 5: Ensayos sobre películas transparentes VIF- $\text{TiO}_2$

35 De nuevo se realizaron ensayos como se han descrito en el Ensayo 4 anterior; utilizando esta vez una película VIF- $\text{TiO}_2$  de espesor total de 80  $\mu\text{m}$ , cargado con 1,3% en peso de  $\text{TiO}_2$  para una capa activa de PE de 50  $\mu\text{m}$  de espesor. La tasa de humedad relativa era de 90%, la temperatura de 45°C, y la concentración en DMDS de 25500 ppmv.

40 La tasa de mineralización, deducida después de la medida del  $\text{CO}_2$  formado después de 60 horas de irradiación, fue de 11%. Estos ensayos muestran que la actividad fotocatalítica está directamente ligada a la concentración de fotocatalizador presente en la capa activa de la película.

Ensayo 6: Ensayos sobre películas transparentes VIF- $\text{TiO}_2$

45 Película VIF/ $\text{TiO}_2$  (película preparada con una mezcla maestra Overac®- $\text{TiO}_2$ ), humedad relativa: 90%, temperatura: 45°C, cantidad de  $\text{TiO}_2$ : 4,5%, película de 45  $\mu\text{m}$  de espesor total, de la cual 15  $\mu\text{m}$  para la capa de PE activa, concentración de DMDS: 32  $\text{mg.L}^{-1}$ .

La fotocatalisis del DMDS fue rápida y la formación de  $\text{CO}_2$  se observó ya después de 20 horas de irradiación. La concentración de  $\text{CO}_2$  aumentó hasta 3000 ppmv después de 60 horas y correspondía a 12% de mineralización del DMDS.

Esta película preparada con la mezcla maestra Overac®-TiO<sub>2</sub> permitió una disminución rápida de la concentración de DMDS.

Todos estos resultados demuestran bien la capacidad de las películas dopadas con TiO<sub>2</sub> para oxidar de manera fotocatalítica el DMDS bajo irradiación solar.

5 Ensayo 7: Ensayos sobre películas VIF-TiO<sub>2</sub> coloreadas (negro o blanco)

La película ensayada aquí fue una película de 4 capas: capa 1: LDPE de 15 µm; capa 2: poliamida-6,6 de 15 µm; capa 3: LDPE de 15 µm y capa 4: LDPE con pigmento blanco (TiO<sub>2</sub> pigmentario micrométrico) de 5 µm. Solamente la capa de PE, que se encontraba por encima de la capa coloreada (capa 1), contenía el TiO<sub>2</sub> fotocatalítico.

10 Se ensayó una película coloreada blanca, de espesor total de 45 µm, cuya capa activa era una capa de LDPE de 15 µm, cargada con 3,3% de TiO<sub>2</sub>, bajo humedad relativa de 90%, a una temperatura de 45°C, y una concentración de DMDS de 31 mg.L<sup>-1</sup>.

La concentración de DMDS disminuyó de 1030 ppmv, mientras que la formación de CO<sub>2</sub> era de aproximadamente 485 ppmv en 15 horas, lo que correspondía a una tasa de mineralización de 16%.

15 Este ensayo demuestra que es posible utilizar películas fotocatalíticas según la invención y que están coloreadas, sin alterar la eficacia fotocatalítica de dichas películas.

Ejemplo 3 (comparativo):

Preparación de una película de polietileno cargada con TiO<sub>2</sub> anti UV

El polietileno utilizado fue un LDPE (polietileno lineal de baja densidad) con un "índice de fluidez del fundido" (MFI) de 1 g/10 min (190°C / 2,6 kg) en forma de granulados, comercializado por Aldrich (referencia: 428078).

20 El TiO<sub>2</sub> anti-UV es el Light Stabilizer® 210 de DuPont. Los cristales de TiO<sub>2</sub> estaban recubiertos con una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el diámetro medio de las partículas era de 135 nm.

25 Se preparó 14 g de mezcla maestra de LDPE-TiO<sub>2</sub> 97/3 por mezcla de 13,58 g de LDPE y 0,42 g de TiO<sub>2</sub> Light Stabilizer 210 en una micro-extrusora, a una temperatura de 235°C, para una temperatura media del fundido de aproximadamente 224°C, con una velocidad de dos tornillos co-rotativos fijada a 200 revoluciones/minuto. El tiempo de mezcla después de estabilización de la "pareja" es de 5 minutos. En la salida de la extrusora, se obtuvo una barra de 3 mm de diámetro.

30 Esta mezcla maestra (3,33 g) se mezcló en caliente con 6,67 g de LDPE, según el protocolo descrito en la etapa b) del ejemplo 1, luego la mezcla se extruyó en forma de barra. Para obtener una película monocapa de espesor medio de 50 µm, se efectuó un estiramiento de la barra según las técnicas clásicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo según la técnica de extrusión de película plana ("cast film" en inglés).

Ensayo de la película de polietileno cargada con TiO<sub>2</sub> anti UV

35 Esta película transparente mono-capa de polietileno (PE) de 50 µm de espesor, cargada con 3% en peso de TiO<sub>2</sub> anti-UV, se ensayó, según el protocolo descrito en el ejemplo 2, bajo una humedad relativa de 92%, a una temperatura de 45°C y una concentración de DMDS de 11052 ppmv. No se midió ninguna disminución de la concentración de DMDS después de 6 días de irradiación, con respecto al ensayo testigo.

Ejemplo 4 (comparativo):

Preparación de una película de polietileno cargada con TiO<sub>2</sub> pigmentario

40 Para esta película, se retomó el modo operatorio del ejemplo 3, reemplazando el TiO<sub>2</sub> anti UV por TiO<sub>2</sub>, comercializado por DuPont bajo la denominación Ti-Pure® R-105, que es TiO<sub>2</sub> pigmentario, forma rutilo recubierto de SiO<sub>2</sub>, y cuyo tamaño medio de las partículas era de 310 nm.

45 Se preparó 14 g de mezcla maestra de LDPE- TiO<sub>2</sub> 97/3 por mezcla de 13,58 g de LDPE y 0,42 g de TiO<sub>2</sub> Ti-Pure® R-105 en una micro-extrusora, a una temperatura de 235°C, para una temperatura media del fundido de aproximadamente 224°C, con una velocidad de los dos tornillos co-rotativos fijada a 200 revoluciones/minuto. El tiempo de mezcla después de estabilización de la "pareja" era de 5 minutos. En la salida de la extrusora, se obtuvo una barra de 3 mm de diámetro.

Esta mezcla maestra (3,33 g) se mezcló en caliente con 6,67 g de LDPE, según el protocolo descrito en la etapa b) del ejemplo 1, luego la mezcla se extruyó en forma de barra. Para obtener una película monocapa de espesor medio de 50 µm, se efectuó un estiramiento de la barra según las técnicas clásicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo según la técnica de extrusión de película plana ("cast film" en inglés).

Ensayo de la película de polietileno blanco no fotocatalítico

Esta película blanca mono-capa de polietileno (PE) de 50  $\mu\text{m}$  de espesor y cargada con 3% en peso de  $\text{TiO}_2$  pigmentario, se ensayó, según el protocolo descrito en el ejemplo 2, bajo una humedad relativa de 89%, a una temperatura de 45°C y una concentración de DMDS de 10645 ppmv. No se midió ninguna disminución de la concentración de DMDS después de 6 días de irradiación, con respecto al ensayo testigo.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Película fotocatalítica que comprende al menos una capa polimérica (1) que comprende al menos un fotocatalizador, siendo esta capa a la vez permeable a los vapores de al menos un compuesto fumigante, estando definida dicha permeabilidad según la norma NF T 54-195 con un valor de permeabilidad igual o superior a 0,2 g/m<sup>2</sup>·hora, y permeable a la radiación ultravioleta capaz de activar el fotocatalizador, estando comprendido dicha radiación entre 280 nm y 400 nm.
- 10 2. Película fotocatalítica según la reivindicación 1, en la cual el fotocatalizador está presente en forma de partículas de granulometría media comprendida entre 0,5 nm y 200 nm, preferiblemente entre 0,5 nm y 180 nm, preferiblemente aún entre 0,5 nm y 100 nm, ventajosamente entre 1 nm y 50 nm, particularmente entre 10 nm y 40 nm, más particularmente entre 15 nm y 30 nm.
- 15 3. Película fotocatalítica según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en la cual la capa polimérica (1) es una película polimérica que comprende al menos un polímero A seleccionado entre las poliolefinas y los poliésteres, preferiblemente de fuentes biológicas y/o biodegradables.
- 20 4. Película fotocatalítica según la reivindicación 3, en la cual el polímero A se selecciona entre las poliolefinas procedentes de la polimerización o de la copolimerización de olefinas seleccionadas estas mismas entre el etileno, propileno, 1-buteno, y otros, así como sus mezclas, siendo el polímero A preferiblemente el polietileno.
- 25 5. Película fotocatalítica según la reivindicación 3, en la cual el polímero A se selecciona entre los copoliésteres de fuentes biológicas o biodegradables, preferiblemente aún entre las polilactidas, poli(hidroxicanoatos), succinatos de poli(alquileno), almidón termoplástico, y otros, así como sus mezclas.
- 30 6. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el fotocatalizador se selecciona entre el dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de cinc, trióxido de wolframio, carburo de silicio, óxido de hierro II o de hierro III, dióxido de cerio, dióxido de circonio, dióxido de estaño, sulfuro de cinc, sulfuro de cadmio, carburo de silicio, y otros, así como las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.
- 35 7. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual la cantidad de fotocatalizador está comprendida entre 0,1% y 30% en peso de fotocatalizador con respecto al peso total de la capa polimérica (1), preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente aún de 0,1 a 10% en peso de fotocatalizador con respecto al peso total de la capa polimérica (1).
- 40 8. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el espesor de la capa polimérica (1) está comprendida entre 5 µm y aproximadamente y 100 µm, preferiblemente entre 5 µm y 75 µm, preferiblemente entre 5 µm y 60 µm, preferiblemente aún entre 5 µm y 50 µm.
- 45 9. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos una capa polimérica (2) impermeable a los vapores del dicho al menos un fumigante y permeable a la radiación ultravioleta.
- 50 10. Película fotocatalítica según la reivindicación 9, en la cual la capa polimérica (2) se selecciona entre las resinas polares nitrogenadas y/u oxigenadas, poliésteres y copoliésteres, almidones termoplásticos y las mezclas de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.
11. Película fotocatalítica según la reivindicación 9 ó la reivindicación 10, en la cual la capa polimérica (2) es una poliamida o copoliamida seleccionada entre los productos de condensación de uno o varios aminoácidos, de una o varias lactamas, de una o varias diaminas con uno o varios diácidos, así como mezclas de estos monómeros.
12. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende al menos un agente compatibilizante en la capa (1) y/o la capa (2), preferiblemente en la capa (1) y/o una capa (C) de "compatibilidad" o de "acoplamiento" entre las capas (1) y (2).
13. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una o varias capas de refuerzo y/o una o varias capas coloreadas.
14. Película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, cuyo espesor total está comprendido entre 10 µm y 300 µm, preferiblemente entre 20 µm y 150 µm.
15. Procedimiento de fumigación de un suelo, de un sustrato cultivable o de un artículo, que comprende al menos las etapas siguientes:

- a) aplicación a dicho suelo, sustrato o artículo, y/o en la superficie de dicho suelo, sustrato o artículo, de al menos un fumigante, y
- b) cobertura total o parcial de dicho suelo, sustrato o artículo con una película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, antes o después de la etapa a),
- 5 c) exposición a la radiación ultravioleta de dicha película fotocatalítica, durante una duración que puede variar de algunos días a varias semanas; y
- d) retirada opcional, total o parcial o simple perforación, de dicha película fotocatalítica.
16. Procedimiento de fumigación según la reivindicación 15, en el cual el fumigante se selecciona entre el bromuro de metilo, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo (MITC), 1,3-dicloropropeno, cloropicrina, 10 fluoruro de sulfurilo (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), fosfina, tetratiocarbonato u otros compuestos generadores de MITC, los sulfuros de alquilo, disulfuros de dialquilo, polisulfuros de dialquilo, tiosulfatos y otros, así como la mezcla de dos o varios de entre ellos en cualquier proporción.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en la cual el fumigante se selecciona entre los compuestos 15 pesticidas volátiles sulfurados de fórmula general (I):
- $$R-S(O)_n-S_x-R' \quad (I)$$
- en la que R representa un radical alquilo o alquenoilo, preferiblemente alquilo, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, n es igual a 0, 1 ó 2, x toma los valores que van de 0 a 4, extremos incluidos, y R' representa un radical alquilo o alquenoilo, preferiblemente alquilo,
- preferiblemente el compuesto pesticida volátil se selecciona entre los compuestos de fórmula (I')
- $$R-S-S_x-R' \quad (I')$$
- en la que R y R', idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan cada uno independientemente el uno del otro, un radical alquilo o alquenoilo, preferiblemente alquilo, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y x representa 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente aún el fumigante es disulfuro de dimetilo.
- 25 18. Kit de tratamiento para fumigación, que comprende al menos una película fotocatalítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y al menos un fumigante, preferiblemente al menos un compuesto orgánico volátil sulfurado, preferiblemente de fórmula (I) según la reivindicación 16 o de fórmula (I') según la reivindicación 17, siendo dicho fumigante preferiblemente aún el disulfuro de dimetilo.

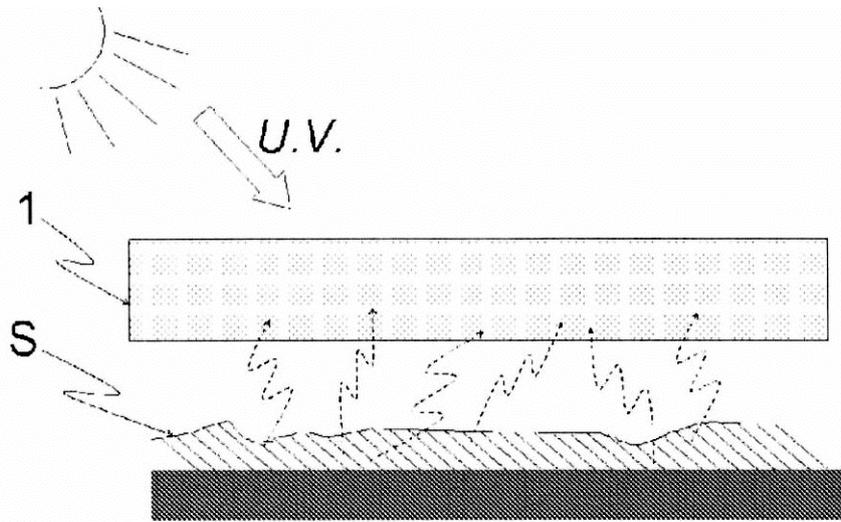


Figura 1

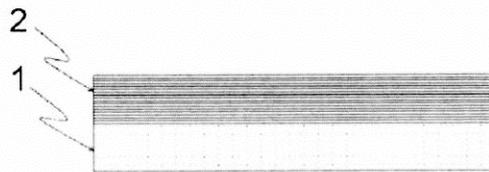


Figura 2

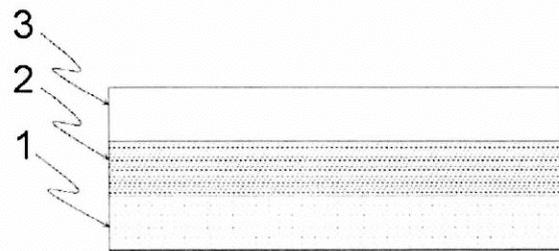


Figura 3

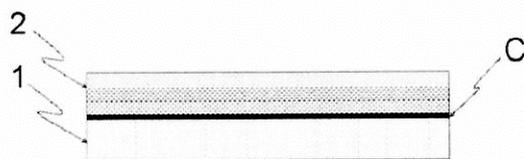


Figura 4

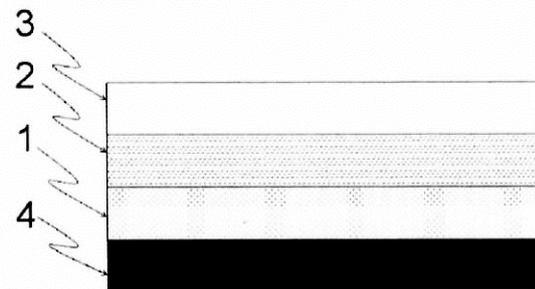


Figura 5