



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

PCT (FASE NACIONAL)

10-1877

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO PELÍCULA COMPUESTA POLIMÉRICA CON
FUNCIONALIDAD DE BARRERA

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE BAYER INNOVATION GMBH

DOMICILIO DÜSSELDORF, ALEMANIA

74. APODERADO JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

22. BOGOTÁ, D. C., _____

20-01-2010

1/19

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-001877-00000-0000

Fecha: 2010-01-08 16:34:09 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BAYER INNOVATION GMBH**
Dirección: **Merowingerplatz 1, 40225 Düsseldorf, ALEMANIA**
Nacionalidad o domicilio: **DÜSSELDORF, ALEMANIA**
Lugar de Constitución: **DÜSSELDORF, ALEMANIA**
Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual: _____

Número:

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**
Dirección: **Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202**
BOGOTA D.C., COLOMBIA
Teléfono: **2444096** Fax: **2442496**
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cuál

Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
BOGOTA

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **VER HOJA ADJUNTA**
Dirección:
Nacionalidad o Domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP08/005545**

Fecha: **08-07-08**

Publicacion Internacional No. **WO 2009/012882 A1**

Fecha: **29 - 01 - 09**

6

Título (54):

PELÍCULA COMPUESTA POLIMÉRICA CON FUNCIONALIDAD DE BARRERA

7

Clasificación internacional (51) _____

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

20/07/2007
20/08/2007

(31) Número de Solicitud

60/951,016
60/956,755

9

Comprobante de pago No.

09-95,934
10-1,993
10-2,039

Fecha:

Diciembre 21 de 2009
Enero 7 de 2010
Enero 7 de 2010

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

INVENTORES

- 1) **DUJARDIN, Ralf**
Mettlacher Strasse 31,
40468 Düsseldorf, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 2) **SCHMUCK, Arno**
Herscheid 6i,
42799 Leichlingen, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 3) **STREITENBERGER, Almuth**
Am Emborg 31,
51061 Köln, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☐ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción Publicación Internacional No.

11

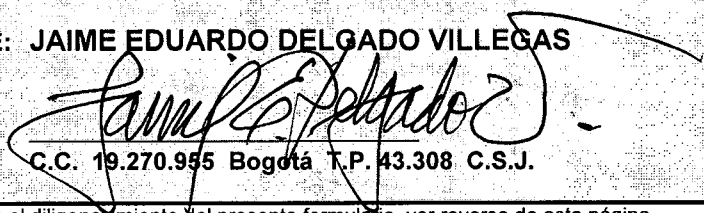
FIGURA CARACTERISTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:



C.C. 19.270.955 Bogotá T.P. 43.308 C.S.J.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HILDEBRAND, Steven Christopher
c/o Bayer Business Services GmbH
Law and Patents, Patents and Licencing
51368 Leverkusen
ALLEMAGNEDate of mailing (day/month/year)
24 September 2008 (24.09.2008)Applicant's or agent's file reference
BIG071004-WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2008/005545International filing date (day/month/year)
08 July 2008 (08.07.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

STREITENBERGER, Almuth
Am Emberg 31
51061 Köln
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 should be added to the record as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☒ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Deprez Isabelle

Facsimile No. +41 22 338 89 75

e-mail pt05.pct@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 74 05

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HILDEBRAND, Steven Christopher
c/o Bayer Business Services GmbH
Law and Patents, Patents and Licencing
51368 Leverkusen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 24 September 2008 (24.09.2008)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BIG071004-WO	
International application No. PCT/EP2008/005545	International filing date (day/month/year) 08 July 2008 (08.07.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address SCHMUCK, Arno Herscheid 6i 42799 Leichlingen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 should be added to the record as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the designated Offices concerned
☒ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 75	Authorized officer Deprez Isabelle e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	---

Marcas - Patentes
Modelos - Diseños
Nombres Comerciales - Enseñas
Propiedad Intelectual
Registros en el Exterior
Registros Sanitarios INVIMA - ICA
Acciones Judiciales - Administrativas
Derecho Comercial - Industrial
Asesoría - Contratos - Otros
Corresponsalia a Nivel Mundial

MDE

Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Abogados Consultores - Marcas y Patentes

Bogotá D.C. - Colombia
Avda. 22 Park Way No. 37 - 31 Of. 202
Tels. (571) 2444096 - 3690624
Fax (571) 2442496 A.A. No. 6207
E-mail: mde@mdelaw.com

Miembros ACPI - ASIP - AIPPI

The Undersigned José Antonio Hernández Rodríguez, citizen, adult and living in Spain, in my position of legal Representative of the company with headquarters in

which was initially incorporated at Japan, grant ample and sufficient power of attorney to: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS and/or CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, attorneys, adults, residing in Bogotá (Colombia), so that on our behalf and representation, carry out in Colombia and in any other Countries all types of errands and special procedures for the registration and renewal of all kinds of Product and Service trademarks, deposits of name and commercial logotype, industrial models and drawings, invention patents, utility models, integrated circuits, name of domain, Copyrights, plant varieties, agricultural, veterinary and sanitary registries, capacity certificates, renewal, modification, transfer, assignment and expansions and to be responsible as general attorneys, for the supervision of all matters related to industrial and intellectual property, being empowered to present and withdraw objections, to present appeals, to request testimonies, to receive documents, to pay legal fees, to approve exploitations, to agree on transactions on trademark agreements with third parties of legal entities, to abandon action, to substitute and to carry out all the necessary actions before any administrative authority of the aforementioned purposes in the event that such procedures shall be transferred unto a judicial field, the legal representatives are authorized to act as plaintiff or defendant before the competent authorities, having an ample power to settle, to submit to arbitration, to waive, to present appeals and all other necessary special faculties.

For that purpose, I kindly request to grant ample powers to our attorneys, who shall be able to exercise the functions independently or collectively.

The present power of attorney revokes and cancels any other previous powers of attorney given by the Company in the territory of the Colombian Republic.

Sincerely,

=====

ID Card No. ===== issued in =====

Please, submit to a public deed by public notary

Notarial Certificate:

The undersigned Notary Public certifies that the preceding signature reading Jose Antonio Hernández Rodríguez is authentic: that signer is (Authorized signatory) of Bayer Innovation GmbH and that he is empowered to grant this power, and that said Company exists and is duly organized in accordance with the laws of Düsseldorf, Alemania.

All the foregoing facts are known to the Notary due to his having examined the respective documents to which he, the Notary, attests.

Granted and signed, at _____ on _____ 2.0 _____

Notary Public.

This Power of Attorney should be authenticated with the filed Notarial certificate and legalized by Apostille or by the Colombian Consulate.

Atentamente se dirige a Usted José Antonio Hernández Rodríguez, ciudadano español, mayor de edad y vecino de Madrid, ES, para manifestarle que en mi condición de Representante legal de la firma **Bayer Innovation**

GmbH domiciliada en Merowingerplatz 1, 40225 Düsseldorf, Alemania, y constituida inicialmente en Alemania, confiero poder general, amplio y suficiente a los Dres. JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS, y/o CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, Abogados, mayores y vecinos de Bogotá, D.C. (Colombia), para que en nuestro nombre y representación adelanten en Colombia y en otros países toda clase de diligencias y procedimientos especiales para el Registro y Renovación en su Despacho, de toda clase de Marcas de Producto y Servicio, Depósitos de Nombre y Enseña Comercial, Diseños Industriales y Patentes de Invención, Patentes modelo de Utilidad, Esquemas de Circuitos integrados, Nombres de dominio, Derechos de Autor, Variedades vegetales, registros agrícolas, veterinarios y sanitarios, certificados de capacidad, renovación, modificación, traspaso y ampliación de los mismos y atiendan como Apoderados generales todo asunto referente a la Propiedad Industrial e intelectual, quedando facultados para presentar y retirar Oposiciones, interponer recursos, solicitar testimonios, recibir documentos, cancelar costos legales, probar explotaciones, aceptar transacciones, llegar a acuerdos marcarios con terceras personas o entidades jurídicas, desistir, sustituir y hacer cuanto fuere necesario ante cualquier autoridad administrativa para los fines arriba indicados; y en caso de que el procedimiento debiera pasar a conocimiento judicial, quedan facultados para actuar como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, con poder amplio, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, interponer recursos y con todas las demás facultades especiales que fueren necesarias.

Con éste objeto, ruego le confieran personería suficiente a nuestros Apoderados quienes podrán obrar en forma conjunta o independiente e incluso sustituir el presente poder.

Atentamente,

3371530Y
DNI

Madrid
expedido en

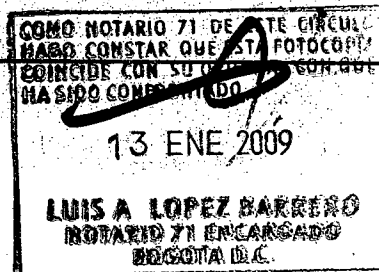
Certificación Notarial:

El infrascrito Notario Público certifica que la firma que antecede y dice Jose Antonio Hernández Rodríguez es auténtica: que el firmante es (Firmante Autorizado) de Bayer Innovation GmbH, que tiene facultad para otorgar este poder y que dicha compañía existe y está debidamente organizada de conformidad con las Leyes de Düsseldorf, Alemania.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Madrid el 18 de Julio de 2.008

Notario Público.

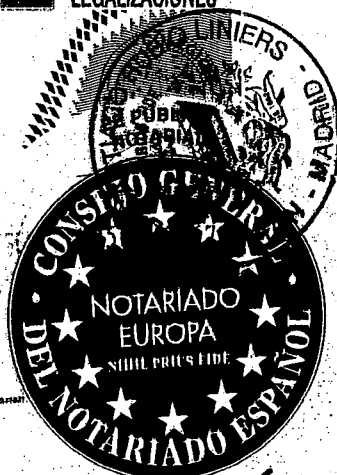


LEGITIMACIÓN: Yo, SANTIAGO RUBIO LINIERS, Notario del Ilustre colegio de Madrid con residencia en esta Capital: -----

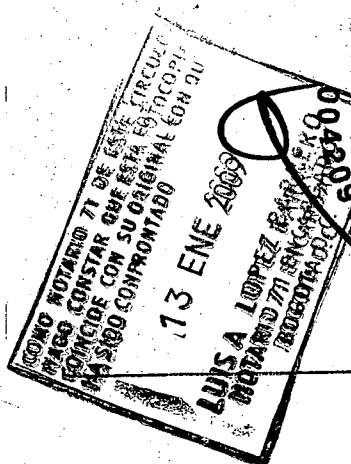
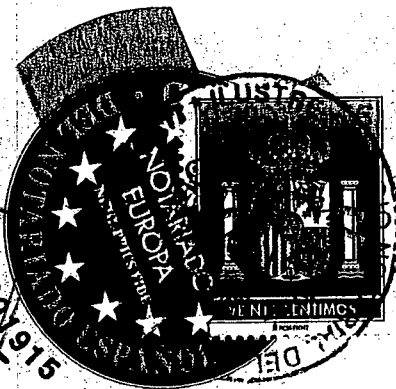
Conozco y considero legítima la firma que antecede de José Antonio Hernández Rodríguez. Y que he levantado acta del presente documento , con el número 1.871 de mi protocolo, a los efectos del artículo 207 del reglamento Notarial. En Madrid a dos de octubre de dos mil ocho. DOY FE.=.



SELLO DE
LEGITIMACIONES Y
LEGALIZACIONES



0127426515



Santiago

Apostille (o legalización única)
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)
(Real Decreto 2433/1978, de 2 de octubre)

1. País: *España*
El presente documento público
2. Ha sido firmado por **D. Santiago Rubio Liniers**
3. Actuando en calidad de **NOTARIO**
4. Se halla sellado / timbrado con *el de su Notaría*

CERTIFICADO

5. En Madrid
6. El **20 . octubre . 2008**
7. Por el Decano del Colegio Notarial de Madrid.
8. Con el número **74943**
9. Sello / timbre: *[Signature]*

Don Ignacio Goma Lanzón

Miembro de la Junta Directiva en funciones de Decano

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HILDEBRAND, Steven Christopher
c/o Bayer Business Services GmbH
Law and Patents, Patents and Licencing
51368 Leverkusen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 14 August 2008 (14.08.2008)	
Applicant's or agent's file reference BIG071004-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2008/005545	International filing date (day/month/year) 08 July 2008 (08.07.2008)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 July 2007 (20.07.2007)
Applicant BAYER INNOVATION GMBH et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
20 July 2007 (20.07.2007)	60/951,016	US	21 July 2008 (21.07.2008)
20 August 2007 (20.08.2007)	60/956,755	US	21 July 2008 (21.07.2008)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Yolaine Cussac

e-mail PT05.PCT@WIPO.INT
Telephone No. +41 22 338 74 05

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

I/DQ8TM8YJ0

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
29 January 2009 (29.01.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/012882 A1

(51) International Patent Classification:
B32B 27/00 (2006.01) A01G 13/02 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2008/005545

(22) International Filing Date: 8 July 2008 (08.07.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/951,016 20 July 2007 (20.07.2007) US
60/956,755 20 August 2007 (20.08.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BAYER
INNOVATION GMBH [DE/DE]; Merowingerplatz 1,
40225 Düsseldorf (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DUJARDIN, Ralf
[DE/DE]; Mettlacher Strasse 31, 40468 Düsseldorf (DE).
SCHMUCK, Arno [DE/DE]; Herscheid 6i, 42799 Leich-
lingen (DE). STREITENBERGER, Almuth [DE/DE];
Am Emberg 31, 51061 Köln (DE).

(74) Agent: HILDEBRAND, Steven Christopher; c/o Bayer
Business Services GmbH, Law and Patents, Patents and
Licencing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

WO 2009/012882 A1

(54) Title: POLYMER COMPOSITE FILM WITH BARRIER FUNCTIONALITY

(57) Abstract: Polymer composite material with barrier functionality, in particular for the use in fumigation methods, comprising at least one base polymer compound and at least one barrier functional layer, wherein the barrier functional layer comprises at least one binder that is cross-linkable and after cross-linking capable of water absorbing and gel-forming.

Polymer composite film with barrier functionality

The present invention relates to polymer composite films with barrier functionality, methods of producing such polymer composite films and their use, in particular for agricultural fumigation.

A wide variety of polymer films like biodegradable mulch films for reducing weed growth or special biodegradable horticulture pots are known which are used in the field of agriculture. An emphasis in the equipment of these polymer films lies in the task either to stabilize the material against environmental and chemical influences or to improve the biodegradability of the material.

Examples for agricultural films stabilized against pesticides with an additive can be found in Japanese application JP 631 75 072. In the European patent application EP 0214507 there are UV stabilizers described which are used in films for outdoor agriculture.

Apart from that, olefin polymer films containing various types of additives are generally known in the art. In US 4,538,531, for example, an improved olefin based polymer film for the use in fumigation methods is described comprising a permeability reducing amount of one or more fatty acid derivatives such as stearicamide.

However, the balance between resin cost, polymer processability, film strength, film life span, and film barrier ability is still a challenge.

This problem is particularly acute in the area of films used for confinement of chemical treatment agents, and especially soil treatment tarpaulins or soil covering materials. For these and similar uses large amount of film are used to confine chemical treatment agents to the area where they are applied and are desired and expected to treat. The chemical treatment agents used, often volatile gases, tend to diffuse, wash, dissolve or blow away unless prevented from doing so. The rapid loss or escape of these treating chemicals can be undesirable for several reasons. For example, the chemicals may be hazardous or toxic, the desired treatment effects may not be achieved and/or larger amounts of chemicals may be required to achieve the desired effects.

The problem of providing a film fit for the use as confinement in the described methods is further complicated by the fact that during usage such films are subjected to conditions that punctures and tears tend to occur.

- 5 All yet known polymer films in agriculture or horticulture share the problem that the lifespan of the confinement material is often shortened due to the necessity of various additives. The additives can render the polymer films more brittle which reduces the permeability for gaseous compounds on the one hand and the resistance to punctures on the other hand. Furthermore, most known fumigation films are composed of barrier polymers like poly
- 10 ethylene vinyl alcohol or polyamide sandwiched between olefin polymer layers to keep them from swelling. Alternatively, metallised multi-layered films are used. Such multi-layered structures show significant stiffness together with a high tendency to roll up. Both features make the application in the field complicated and labour intensive.
- 15 Therefore, it is the object of the present invention to provide a polymer composite film preferably for the use in agricultural fumigation methods which has an improved barrier functionality, a good processability, and a long lifespan together with a reduced stiffness and a reduced tendency to roll up.
- 20 It is another object of the present invention to provide a method for the production of such a polymer composite film.

- This object is solved by a polymer composite film with barrier functionality, in particular for the use in agriculture, comprising at least one base polymer compound and at least one barrier
- 25 functional layer, wherein the barrier functional layer comprises at least one binder that is cross-linkable and after cross-linking capable of water absorbing and gel-forming. In a preferred embodiment of the invention, the binder is capable of absorbing at least about 15, more preferably 25 times its weight in an aqueous solution containing 0.9 weight percent sodium chloride; preferably the binder is a superabsorbent polymer, more preferably the
- 30 binder is a polyacrylate.

Under the term base polymer compound all polymer compounds are understood which show a sufficient UV and weather stability to withstand constant outdoor exposure at least for 12 months and do not react with organic biocides used in agriculture and whose properties are

not changed by the organic biocide. As the flexibility of polymer material is dependent upon the material thickness; especially flexible films of 10 μm to 250 μm thickness are understood under the term base polymer material.

- 5 Under the term barrier functional layer there are all polymer based coating layers understood which are capable of building a water barrier especially to the permeation of fumigation gases which are emitted by diffusion from fumigated soil. In another preferred embodiment of the invention the barrier functional layer comprises water and a superabsorbent polymer which is capable of a water take-up of at least 100 weight % per gram polymer.

10

Fumigation is a method of pest control that completely fills an area with gaseous pesticides to suffocate or poison the pests within. It is utilized for control of pests in buildings, soil, grain, and produce, and is also used during processing of goods to be imported or exported to prevent transfer of exotic organisms. Over the area to be treated a rubber or polymer film is placed. This concentrates the gases as well as keeps them from escaping and doing harm to people and wildlife in the neighbourhood.

15

- Methyl bromide was among the most widely used fumigants until its production and use was restricted by the Montreal Protocol due to its role in ozone depletion. Other widely used fumigants include phosphine, 1,3-dichloropropene, chloropicrin, methyl isocyanate, methyl iodide, hydrogen cyanide, sulfuryl fluoride, hydrogen disulphide and formaldehyde.

20

- Fumigation usually involves the following phases. First the area to be fumigated is usually covered to create a sealed environment; next the fumigant is released into the space to be fumigated; then, the space is held for a set period while the fumigant gas percolates through the space and acts on and kills any infestation in the area, next the space is ventilated so that the poisonous gases are allowed to escape from the space, and render it safe to enter.

25

- Advantageously, the polymer composite material with the barrier functional layer of the present invention is capable of securing the confinement of fumigation chemicals over a long period of time while still remaining good processability and a long life span. By employing a barrier functional layer comprising at least one binder that is cross-linkable and after cross-linking capable of water absorbing and gel-forming, the permeability of the fumigation chemicals is strongly reduced. The inventive combination with at least one binder that is

30

cross-linkable and after cross-linking capable of water absorbing and gel-forming for the barrier layer secures that water is(during use) absorbed but also prevents that the absorbed water is evaporated even in the harshest conditions. Apart from that, due to the barrier coating layer a much easier handling of the inventive film is achieved by reducing the stiffness and the tendency to roll up.

The base polymer compound according to the present invention can be selected from the group consisting of polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, polyolefins such as polyethylene (such as for example LDPE, HDPE) and polypropylene, polystyrene, polyester, polyether, polyacrylate, polycarbonate, polyamide and polyurethane which can optionally comprise commonly used pigments, UV stabilizers, UV absorbers, IR absorber and light diffuser. These materials show the required resistance to outdoor exposure and can be used in form of flexible films as wells as molded inflexible articles like trays and pots.

The barrier coating layer of the present invention is preferably formulated from three components: binders, additives and the carrier fluid. Generally, the barrier coating layer should show the same resistance to outdoor exposure like the base polymer compound.

Binders primarily function as an adhesive to the base polymer. Binders are polymer adhesive systems with varying molecular weights. The molecules in the binder can be cross-linked during the curing stage to improve strength and create the polymer composite material.

In the preferred embodiment of the present invention the barrier coating layer can be based on water soluble polymer adhesive systems comprising binders which are cross-linkable and which are after cross-linking water insoluble but water-swellable and capable of gel-forming by water absorbing. The term "cross-linkable" according to the present invention indicates that the binders form a network preferably initiated by heat, pressure, radiation and/or chemicals (hereinafter also referred to as hardener). The term "gel-forming" according to the present invention refers to a colloid structure comprising at least 50%, at least 75% and typically at least 95 % wt liquid, which is immobilized by surface tension between it and a macromolecular network of fibres built from a small amount of binders. In a preferred embodiment the liquid of the gel is water and the gel is a hydrogel in which water is the dispersion medium.

13

The binders are preferably selected from the group comprising gelatin; alginates; cellulose based polymers such as methyl cellulose, hydroxymethyl cellulose, carboxymethylcellulose, cellulose acetate phthalate, and the like; starch based polymers such as carboxymethyl starch; natural gums, such as gum arabic, locust bean gum, carrageenan gum and xanthan gum; pectins; polymers formed from acid-group containing monomers, such as poly(acrylates) (including poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid), and the like), poly(ethers), poly(acrylamides), poly(vinyl alcohol), maleic anhydride copolymers, poly(vinyl sulfonates), hydrolyzed acrylonitrile grafted starch, acrylic acid grafted starch, poly(N-vinyl pyrrolidone), poly (2-hydroxyethylacrylate), poly(2-hydroxyethyl-methacrylate), poly (sodium acrylate-co-acrylic acid), poly(vinylsulfonic acid), poly (ethyleneoxide), block co-polymers of ethylene oxide with polyamides, polyesters, and polyurethanes, and salt forms mixtures and copolymers of the above.

Particularly preferred binders comprise water soluble (but after crosslinking insoluble) chemical and/or physical cross-linkable adhesive polymers such as polyvinyl alcohol, polyvinyl methyl ether; polyvinyl pyrrolidone; polyethylene oxide; cellulose derivatives such as dextrans and starches; polyacrylates such as polyacrylic acid, polyacrylamides, methyl cellulose, carboxy methyl cellulose, starch-based polymers, gelatin, casein, xanthan hydroxyl-ethyl-cellulose hydroxyl propyl cellulose and/or dispersions from block co-polymers of ethylene oxide with polyurethane.

Illustrative examples of particularly useful gel-forming, water absorbing cross-linkable coating binders that are capable, under the most favorable conditions, of absorbing at least about 5, more preferably at least 10, even more preferably at least 15 and most preferably at least 25 times its weight in an aqueous solution containing 0.9 weight percent sodium chloride are preferably selected from the group comprising superabsorbers such as poly(acrylates) including poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid), and the like), maleic anhydride copolymers, poly(vinyl sulfonates), poly (sodium acrylate-co-acrylic acid), poly(vinylsulfonic acid), (as for example described in the US patents US 6'737'491, US 6'849'685, US 6'887'961, US 7'115'321, US 6'964'803, US 6'808'801, US 7'205'259), gelatin and/or dispersions from block co-polymers of ethylene oxide with polyurethane.

A particularly useful coating material according to the present invention comprises the combination of at least two water absorbent cross-linkable polymer binders, wherein one

14
water absorbent cross-linkable polymer binder is gelatin. In a particularly preferred embodiment coating layers comprise the combination of a gelatin binder and a superabsorber binder such as a polyacrylate binder.

- 5 Gelatin has been shown to be surprisingly beneficial as it supports the attachment of the water absorbent cross-linkable polymers to the base polymer without substantially interfering with the properties of the water absorbent cross-linkable polymers.

- Any gelatin such as photographic gelatin, feed gelatin, edible gelatin, industrial gelatin,
10 protein gelatin and so on can be used for such a preferred coating layer. By adding as an additive a hardener, the gelatin is cross-linked due to a reaction of free amino-, imino- and hydroxyl groups.

- Additives are defined as insoluble pigments or low molecular weight chemicals in coating
15 formulations that allow coatings to perform specific functions but do not contribute to the biocide function. Additives include but are not limited to pigments. Pigments are typically the colorant portion of a coating material, but can also perform corrosion protection or stability in ultraviolet (UV) light. Additives also include but are not limited to non-pigments. Non-pigment additives include stabilizers to block attacks of ultraviolet light or heat, hardener to
20 speed up the cross-linking reaction, co-solvents to increase viscosity, or plasticizers to improve uniform coating.

- In a further preferred embodiment of the invention, a hardener, preferably formaldehyde is used as an additive to crosslink the coating layer material and to improve the attachment of
25 the layer material to the base polymer.

- A particularly useful composite material relates to a base polymer wherein the coating materials comprise a combination of water absorbent cross-linkable polymers, preferably superabsorbers, more preferably polyacrylates, gelatin and a hardener, preferably
30 formaldehyde.

The carrier fluid is typically a liquid such as an organic solvent or water. The carrier fluid allows the coating materials to flow and be applied by methods such as spraying, dipping, cascade and/or curtain casting. This component may be in the coating formulation before

application, but evaporates afterwards to allow the solid materials to immobilize and form the polymer composite material. The polymer composite material can optionally be dried.

5 The carrier fluid might therefore be completely absent, partially present or present in the final, ready-to-use polymer composite material. In a preferred embodiment the carrier fluid is absent or only partially present in the final, ready-to-use polymer composite material. However, the skilled person in the art acknowledges that water or another liquid will be absorbed by the polymer composite material during use and will play an important role for the functionality of the polymer composite material.

10

In a further preferred embodiment of the invention water or aqueous solutions with ethanol, acetone, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, dichloromethane, acetonitrile, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, acetic acid, n-butanol, isopropanol, n-propanol, methanol, formic acid and/or other solvents known to the skilled person in the art are used as carrier fluids.

15

In a further preferred embodiment of the invention, the base polymer is Corona treated to enhance the attachment of the coating layer(s) to the base polymer.

20 In another preferred embodiment of the invention, the base polymer (preferably in form of a film) is at least on one side Corona treated and comprises at least on one side at least one layer with a binder, preferably superabsorbers and more preferably polyacrylates. In a preferred embodiment, the base polymer further comprises at least on one side at least one coating layer with an additive, preferably a hardener. In another preferred embodiment at least one of these coating layers further comprises gelatin. In a more preferred embodiment of the invention all layers further comprise gelatin. In a more preferred embodiment of the invention, the base polymer further comprises at least one coating layer with at least one organic biocide.

25

30 In another preferred embodiment of the invention, the base polymer is preferably on both sides Corona treated and has on both sides at least two layers comprising at least one coating layer with binder(s), preferably superabsorbers and more preferably polyacrylates. In a preferred embodiment, the base polymer further comprises at least one coating layer with an additive, preferably a hardener (for closing-off). In another preferred embodiment at least one

of these coating layers further comprises gelatin. In a more preferred embodiment of the invention all layers further comprise gelatin.

The polymer composite material according to another preferred embodiment of the present invention can be a multilayer coating structure and the barrier functional layer is incorporated into repeating coating layers. As an example, different binders can be incorporated in different layers or a layer can comprise different binders. A preferred embodiment of the invention comprises a polymer composite material wherein the polymer composite material is of a multilayer coating structure and wherein the same or different barrier functional layers are incorporated into repeating coating layers.

By the incorporation of the barrier functional layer into repeating coating layers a control of the confinement rates is even better achievable. Apart from that, different barrier functional layers can be incorporated so that even scratches and superficial damages of the film do not impart the safe containment of the potentially hazardous chemicals. It is known that all other fumigants besides methyl bromide and methyl iodide have a lack of effectiveness on pest management in soil fumigation. In another preferred embodiment of the present invention an organic biocide is added to the barrier functional layer.

Like that, the coating layer can not only confine the fumigation chemicals and thus reduce the amount needed for effective treatment but it can also prevent the soil from being infested again. Accordingly, even less chemical is needed to achieve the desired effect.

The organic biocide is preferably selected from the group consisting of pesticides, herbicides, insecticides, algicides, fungicides, molluscicides, miticides, and rodenticides. Moreover, the organic biocide can even more preferably be selected from the group consisting of germicides, antibiotics, antibacterials, antivirals, antifungals, antiseptics, antiprotozoals and/or antiparasites as well as mixtures thereof.

In another preferred embodiment of the invention the organic biocide is selected from the group of antiseptics and/or disinfectants for medical use and food as well as mixtures thereof.

As the regulations for chemical substances being considered safe for the use in the agricultural, food and medical field are constantly changing, such organic biocides are most

preferred for the present invention which comply with the actual official regulations for chemical substances and especially for antiseptics and disinfectants in those fields.

Especially those substances which are listed in the European the Biocidal Products Directive (98/8/EC) by the European Commission are preferably used as organic biocides according to the present invention.

In another preferred embodiment of the present invention the organic biocide is selected from the group comprising acetamides and anilides herbicides like alachlor, acetochlor, metolachlor, naproamid, carbamate and thiocarbamate herbicides like asulam, terbucarb, thiobencarb, chlorphenoxy herbicides like 2,4,-D, 2,4-DP, 2,4-DB, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, MCPP, dicamba, dipyridyl herbicides like paraquat, diquat, nitrophenolic and dinitrocresolic herbicides like alconifen,, oxyfluorfen, rimsulfuron, trifloxysulfuron, cyclohexyloxim herbicides like clethodim, sethoxydim, phosphonate herbicides like glyphosate, glyfosinate, fosamine ammonium, triazine, triazone, triazolon herbicides like simazine, cyanazine, metribuzin, carfentrazone, urea herbicide derivatives like diuron, flumeturon, linuron, haloulfuron, ethoxysulfuron, antibiotics insecticides like abamectin, spinosad, cyclodien insecticides like endosulfan, insect growth regulators like pyriproxfen, carbamate insecticides like methomyl, oxamyl, nicotenoide herbicides like imidacloprid, pyrethroid herbicides like cyfluthrin, esfenvalerate, lambda-cyhalothrin, oxadiazine insecticides like indoxacarb, organophosphorus insecticides like methamidophos, acephate, naled, malathion, acetamide and anilide fungicides like mefenoxam, boscalid; fenhexamid, aliphatic nitrogen fungicides like cymoxanil, aromatic fungicides like chlorothalonil, dichloran, carbamate and thiocarbamate fungicides like mancozeb, maneb, propamocarb, thiram, conacol, myclobutanil, imidazole, morpholin and oxazol insecticides, thiophanate, dimetomorph, famoxadone, organophosphorous fungicides like fosetyl, phatlimid fungicides like captan, strobilurin fungicides like azoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin, azibenzolar, urea derivative fungicides like bentazone, penconazole, oquinazamid, quaternary ammonium antiseptic compounds like benzalkonium chloride, cetyl pyridinium chloride, quaternary ammonium related antiseptic compounds like chlorhexidine gluconate, polyhexamethylene biguanide hydrochloride and octenidine dihydrochloride.

Most preferably, the organic biocide of the present invention is a non-liquid non-oil substance at room temperature with low volatility whereby the substance is solid or formulated in solid form. The choice of such substances improves the release controllability and the storage

stability of the polymer composite material. Especially, essential oils as organic biocides should be avoided because of the difficulty to provide an even dispersion in the polymer base compound. Furthermore, the mechanical stability of the polymer composite material could be deterred in the production process due to bubble wrap and the like if liquids or substances with high volatility would be incorporated.

In another embodiment of the present invention the polymer composite material can withstand at least 24 months of outside exposure to sunlight and weather. That is independent on whether there is a coating layer present or not. By having such a minimum resistance the polymer compound is sure to fulfil the requirements of the intended use in agriculture as fumigation or mulch film, for instance.

Likewise, the polymer composite material should not be biodegradable. The function of the polymer composite material should be usable over a long period of time so that for example no weeds, pests or fungi can harm the plants as they grow in a field under the protection of the polymer composite biocide material. Furthermore, the articles of the intended use like films should be useable over a wider period of time and should not degrade in one planting and harvesting season, for example. Especially the mechanical stability of the films should be kept high because the film should preferably be retractable from the field and reusable.

It is within the scope of the present invention that the inventive polymer composite material comprises additional pigments, additives and fillers which are widely known to the skilled person.

In another preferred embodiment of the present invention the barrier functional layer is capable of absorbing water to comprise a water barrier of at least 0.4 mm thickness. Thus, a minimal confinement can be provided even over a long period of time and in hot weather conditions.

Preferably the thickness of the whole coating layer with binder(s), preferably superabsorbers and preferably also with gelatin is between 1 - 100 μm , preferably 5 - 40 μm , and particularly preferred 10 - 30 μm . The whole coating layer can be produced by coating several layers of binder(s), preferably superabsorbers and preferably also gelatin for example with cascade or curtain casting. The thickness of the whole coating layer with the additive, preferably the

hardener is 0.2 - 5 μm , preferably 0.5 - 3 μm , even more preferably 2 - 3 μm . The whole coating layer with the additive, preferably hardener and preferably also with gelatin can be produced by coating several layers of the hardener and preferably with gelatin for example with cascade or curtain casting.

5

The base polymer has a thickness of 10 to 250 μm , preferably of 20 to 120 μm , more preferably 20-50 μm .

Another subject of the present invention is a method for the production of a polymer composite material according to the present invention including the step of

10

- coating the base polymer compound with at least one barrier functional compound comprising a carrier fluid and a binder, preferably a superabsorbent polymer, more preferably a polyacrylate polymer and curing the mixture to give a coating layer.

15 The "barrier functional compound" preferably further comprises gelatin. In a preferred embodiment of the invention, binders, preferably superabsorbers, more preferably polyacrylates, gelatin and as an additive a hardener are used as barrier functional compounds.

The coating compounds can be applied to the workpiece made of the base polymer in a variety of ways. Coatings compounds can be sprayed over the part, or the part can be dipped into a tank of coating material. Other methods include showering parts with coatings or rolling parts between large barrels to spread on the coating.

20

Cascade casting or curtain casting advantageously allows the application of multiple layers, also of different thicknesses, onto the polymer composite material in a one work step.

25

The application of the coating layer is preferably carried out by curtain coating. The method of curtain coating is well known in the field of photographic films and papers and can be advantageously applied to the coating of the present invention. Improved methods of curtain coating procedures that can be used to produce the polymer composite material of the present invention includes such procedures as they are described in EP 1 023 949 A1, EP 938 935 A2, US 5,906,865, DE 195 00 402, and EP 275 015 B1, which are therefore incorporated by reference.

30

In the process of curtain coating, a base film or paper web is moved continuously by a transport device through a coating zone and is thereby coated with one or more layers either wholly or partially by the free-falling liquid curtain.

- 5 In the photographic industry, this process is used, for example, to apply photosensitive and photoinsensitive coatings. These coatings comprise mostly multiple layers formed from aqueous coating solutions which are coated as layer composites in the liquid state onto the base. The curtain in the curtain-coating process can be wider or narrower than the base. The base of the photographic application is mostly a synthetic film or a paper web. Coating speeds
10 can vary in accordance with the base material and thickness and with the thickness of the liquid curtain and its viscosity, for example. In so called high coating speed applications the photographic coating solutions can be applied at a base speed from more than 250 meters per minute. The coated base then passes through a drying device in which the coating solution is dried. The dry film web is wound up. At this point, the edges of the web must be dry or else
15 the individual layers of the roll will adhere.

- With the advantageous possibility of producing the polymer composite material of the present invention by curtain coating the base polymer compound with the coating layer comprising carrier fluid, binder(s), preferably a superabsorbent polymer and optionally gelatin and/or
20 additives, high production speed and low cost bulk production can be achieved.

- In a preferred embodiment, curtain coating on a preferably Corona treated base polymer with a coating comprising a binder, preferably a superabsorber and a carrier fluid is conducted. In another preferred embodiment, the coating with the binder further comprises gelatin. In an
25 additional preferred embodiment, a hardener as an additive is added shortly before curtain coating to the coating. A further preferred curtain coating method is conducted with a second coating comprising as an additive a hardener with a carrier fluid. In another preferred embodiment, the second coating comprises gelatin, a carrier fluid and a hardener as an additive and the hardener is added to the gelatin shortly before the curtain coating. A further
30 preferred curtain coating method is conducted with a third coating comprising at least one biocide and optionally gelatin and a carrier fluid.

Preferably, the method according to the present invention comprises the further step of coating both sides of the base polymer compound with a different mixture each comprising at least one barrier functional layer.

- 5 Like that, it is possible to incorporate different barrier functional layers, one for instance for the direct uptake of chemicals diffused from the soil and the other one as further confinement layer on the outer surface of the film.

As already shortly mentioned above, a polymer composite material according to present
10 invention or a product obtained by a method according to the present invention can be preferably used in agriculture as confinement film for fumigation methods.

The invention also relates to mulch film, fumigation film, propagation film comprising a polymer composite material as discussed herein.

15

Figures:

Figure 1: Schematic design of the gas permeation analytical cell

20 Legend: 1: Feed Gas; 2: thermostated; 3: Pressure Gauge; 4: Exhaust Gas; 5: to quadrupol mass spectrometer; 6: to vacuum pump; 7: Pressure Gauge; 8: Film; 9: Porous Metal Plate; 10: Shut-Off Valve (accumulation volume between shut-off valves = 6.95 cm³); 11: Purge Gas

Figure 2: Overall transmission rate

25

Examples

Example 1: Manufacturing of Propagation Films

- 5 Propagation films by coating a polyethylene film with following additional layers was manufactured by using curtain casting machine:

Film 1:

- 10 Base: Corona treated 100 μ m thick Low-density polyethylene (LDPE) polyethylene film
- First layer: 9.36 g/m² superabsorber S1 (flexible absorbent binder composed of : 20-40 % by weight Sodium Polyacrylate (CAS-No.: 9003-04-7), 2-5 % by weight polyethylene glycol (CAS-No.: 25322-68-3), water (CAS-No.: 7732-18-5) dissolved in 53,40 g water
- 15 Second layer: 9.36 g/m² superabsorber S1 dissolved in 53,40 g water
- Third layer: 9.36 g/m² superabsorber S1 dissolved in 53,40 g water
- Fourth layer: 9.36 g/m² superabsorber S1 dissolved in 53,40 g water

Film 2:

- 20 Base: Corona treated 100 μ m thick Low-density polyethylene (LDPE) polyethylene film
- First layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12g/m² gelatin dissolved in 53,40 g water
- Second layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
25 and 3.12g/m² gelatin dissolved in 53,40 g water
- Third layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12g/m² gelatin dissolved in 53,40 g water
- Fourth layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12g/m² gelatin dissolved in 53,40 g water
- 30 Fifth layer: 2.34 g/m² gelatin dissolved in 27,53 g water
- Sixth layer: 1.20 g/m² gelatin
1.33 g/m² hardener H1 (formaldehyde, concentration: 10% in water; coating amount 0.086 g hardener H1 per g gelatin). Gelatin and hardener are premixed shortly before curtain coating with 28,20 g water



Film 3:

- Base: Corona treated 100 μ m thick Low-density polyethylene (LDPE) polyethylene film
- 5 First layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12 g/m² gelatin dissolved in 26,70 g water
- Second layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12 g/m² gelatin dissolved in 26,70 g water
- 10 Third layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12g/m² gelatin dissolved in 26,70 g water
- Fourth layer: 9.36 g/m² superabsorber S1
and 3.12 g/m² gelatin dissolved in 26,70 g water
- Fifth layer: 2.34 g/m² gelatin dissolved in 27,53 g water
- 15 Sixth layer: 1.2 g/m² gelatin, 1.33 g/m² hardener H1 premixed shortly before curtain
coating with 28,20 g water.

After coating, the films were dried

Example 2: Mechanic Stability of the Films

20

- Than, the films prepared according to example 1 were soaked for 10 minutes in distilled water. Subsequently, excessive water was drained and the mechanic stability was tested by washing-up the soaked layers with flowing warm water. Whereas the superabsorber S1 layers dissolve from the polyethylene layer in film 1, the additional layers in films 2 and 3 do not
- 25 dissolve from the polyethylene layer.

Example 3: Permeability of the Films for Methyl Bromide

Analytical procedure:

- 30 Gas permeability of coated (see example 1) and uncoated low-density polyethylene (LDPE) films were measured by manometric determination of the permeating quantity of gas (by measuring the increase in pressure) and in situ determination of the gas composition using a connected mass spectrometer for multigas measurements

Description of the analytical device:

The analytical device used is a gas permeation cell from Mecadi GmbH (Homurg/Saar). This analytical cell consists of two temperature-controllable stainless steel cylinder heads, between which the film to be analyzed is clamped in a gastight manner. The film is sealed against the two cell halves by pressing a Viton O ring into the film material from both sides. On the receiving side the film material rests on a porous sintered metal plate in order not only to guarantee the mechanical stability of the film even when a considerably higher absolute pressure is present on the source side than on the receiving side, but also to ensure that no significant reduction occurs in the free film area available for permeation. High precision pressure sensors (0.1 mbar resolution) for recording the changes in the absolute pressure are screwed into both cell halves. The receiving side of the cell can be sealed towards the exterior (see Figure 1) by three VSM precision metering valves (leak rate: $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar*l/sec). The volume of the receiving side is determined once by gas-pyknometric analysis and a connected accumulation volume.

15

Procedure for standard analysis:

The analytical cell is kept at a constant temperature of 25.5 (+/- 0.2) °C. The temperature on the receiving side is continuously recorded. After inserting the film, the analytical cell is purged on the source side with an inert gas for at least 30 minutes and evacuated on the receiving side down to the final pressure of the vacuum pump (about 2 mbar). Then the gas or gas mixture to be permeated (the feed gas) is introduced into the source side. The gas perfuses the source side at a constant rate of 20 sccm for the entire duration of the gas accumulation process on the receiving side. About at least 20 minutes after beginning to introduce the feed gas into the source side of the cell the valves leading to the pump and to the mass spectrometer are closed and the gas accumulation process begins on the receiving side. The increase in pressure on the receiving side is recorded as a function of time by a connected measured data logger. After allowing gas to accumulate for several hours the valve leading to the mass spectrometer is opened and the accumulated gas composition on the receiving side of the cell is analyzed. The ion streams determined by the mass spectrometer are quantified by prior calibration measurements. The oxygen content of the gas atmosphere is also examined in order to determine whether air has penetrated the receiving side of the cell from the exterior due to leaks.

30

Special analysis using a film moistened on the source side:

- In order to moisten the film to a specific degree prior to the permeation analysis it is moistened by sweeping the source side with nitrogen at a rate of 20 sccm. For this purpose the nitrogen is bubbled through a water column of a height of 10 cm before being introduced into the permeation cell. By means of this process relative humidity of about 50% is produced on the source side. The duration of this pre-treatment is at least 12 hours. Then the moist nitrogen is replaced by dry nitrogen by allowing dry nitrogen to flow through the source side of the cell for 10 minutes. During this pre-treatment period the receiving side of the cell is permanently evacuated.
- 10 Permeation experiments were performed with nitrogen and a gas mixture of 5 Vol.% MeBr in nitrogen. Test results were obtained for LDPE films by MeBr/nitrogen permeation at dry and moist conditions.
- 15 Overall permeation (MeBr / N₂ Mixture) is reduced by a factor of 50 - 100 by coating the LDPE films. Overall permeability (MeBr / N₂ Mixture) is not significantly effected by moistening the coated film before permeation (see Figure 2).

**Patent Claims**

- 1.) Polymer composite material with barrier functionality comprising at least one base polymer compound and at least one barrier functional layer, wherein the barrier functional layer comprises at least one binder that is cross-linkable and after cross-linking capable of water absorbing and gel-forming.
- 2.) Polymer composite material according to claim 1, wherein the binder is capable of absorbing at least about 15, more preferably 25 times its weight in an aqueous solution containing 0.9 weight percent sodium chloride; preferably the binder is a superabsorbent polymer, more preferably the binder is a polyacrylate.
- 3.) Polymer composite material according to claim 1 and/or 2 wherein the polymer composite material is of a multilayer coating structure wherein the same or different barrier functional layers are incorporated into repeating coating layers.
- 4.) Polymer composite material according to one of the claims 1 to 3 wherein an organic biocide is incorporated into a coating layer.
- 5.) Polymer composite material according to claim 4 wherein the organic biocide is selected from the group consisting of pesticides, herbicides, insecticides, algicides, fungicides, molluscicides, miticides, rodenticides, germicides, antibiotics, antibacterials, antivirals, antifungals, antiseptics, antiprotozoals, and antiparasites, antiseptics and/or disinfectants for medical use and food as well as mixtures thereof.
- 6.) Polymer composite material according to one of the preceding claims wherein the base polymer compound is selected from the group consisting of polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, polyolefins such as polyethylene and polypropylene, polystyrene, polyester, polyether, polyacrylate, polycarbonate, polyamide and polyurethane.
- 7.) Polymer composite material according to one of the preceding claims wherein at least one coating layer comprises gelatin.

- 5
- 8.) Polymer composite material according to one of the preceding claims wherein at least one coating layer comprises at least one additive, preferably a hardener, more preferably formaldehyde.
- 9.) Polymer composite material according to one of the preceding claims wherein at least one coating layer comprises at least one carrier fluid, preferably water and/or an organic solvent, more preferably water.
- 10
- 10.) Method for the production of a polymer composite material according to one of the claims 1 to 9 characterized by the step of
- coating the base polymer compound with the barrier functional compound comprising a carrier fluid and a binder and curing the mixture to give a coating layer.
- 15
- 11.) Method according to claim 10 wherein the method comprises the further step of coating both sides of the base polymer compound with a different mixture each comprising at least one barrier functional layer.
- 20
- 12.) Method according to one of the claims 10 or 11 wherein the application of the coating layer is carried out by curtain coating.
- 25
- 13.) Use of a polymer composite material according to one of the claims 1 to 9 or of a product obtained by a method according to one of the claims 10 to 12 in agriculture and/or horticulture.
- 14.) Use according to claim 13 as mulch film, fumigation film or as propagation film.
- 30
- 15.) Mulch film, fumigation film and/or propagation film comprising a polymer composite material according to one of the claims 1 to 9.

Fig.1 Source Cell

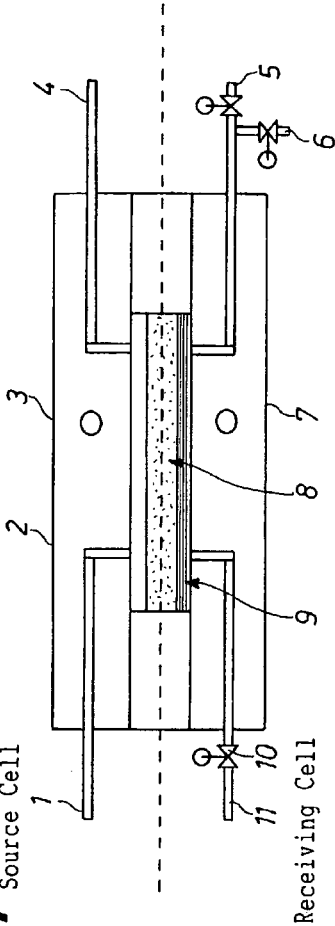


Fig.2

Agro-Foil LDPE (4 mil)		uncoated		coated		uncoated		coated			
		N2	N2 moistened	N2 short pre-dried	N2	N2 moistened	N2+MeBr dry	N2+MeBr moistened	N2+MeBr short pre-dried	N2+MeBr pre-dried	N2+MeBr moistened
permeating gas		N2	N2 moistened	N2 short pre-dried	N2	N2 moistened	N2+MeBr dry	N2+MeBr moistened	N2+MeBr short pre-dried	N2+MeBr pre-dried	N2+MeBr moistened
foil conditioning/ remarks											
foil thickness	μm	100	135	135	135	100	100	100	135	135	135
temp. Cell	$^{\circ}\text{C}$	25,3	28,8	25,4	25,4	25,4	25,4	25,4	25,5	25,5	25,5
transmission rate (with delta P of 1 bar)											
T_V	cm/h	2,2E-03	4,0E-05	3,8E-04	1,7E-04	6,0E-03	5,6E-03	5,0E-05	1,2E-04	5,3E-05	
T_M	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	0,67	0,01	0,11	0,05	2,03	1,87	0,02	0,04	0,02	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/005545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B32B27/00 A01G13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B A01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 249 694 A (HOLLISTER INC [US]) 23 December 1987 (1987-12-23) page 7, lines 10-33 page 8, line 1 - page 9, line 10 example 1 claims 1,2,4	1
A	US 4 819 374 A (GEMGNANI GREGORY [US]) 11 April 1989 (1989-04-11) claims 1-14	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2008

Date of mailing of the international search report

02/12/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/005545

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0249694	A	23-12-1987	AU 585443 B2	15-06-1989
			AU 7213487 A	17-03-1988
			BR 8702587 A	23-02-1988
			CA 1317175 C	04-05-1993
			DE 3776975 D1	09-04-1992
			DK 168980 B1	25-07-1994
			ES 2032771 T3	01-03-1993
			FI 872587 A	12-12-1987
			GB 2191403 A	16-12-1987
			IE 59761 B1	23-03-1994
			JP 5069543 B	01-10-1993
			MX 167487 B	25-03-1993
			US 4738257 A	19-04-1988
US 4819374	A	11-04-1989	NONE	

**PELÍCULA COMPUESTA POLIMÉRICA CON FUNCIONALIDAD DE
BARRERA**

La presente invención se refiere a películas compuestas poliméricas con funcionalidad de barrera, a procedimientos de producción de dichas películas compuestas poliméricas y a su uso, en particular para fumigación agrícola.

Son conocidas una amplia variedad de películas poliméricas como películas de cobertura vegetal biodegradables para reducir el crecimiento de malas hierbas o macetas biodegradables especiales que se usan en el campo de la agricultura. En el equipamiento de estas películas poliméricas, destaca la tarea de estabilizar el material frente a influencias ambientales y químicas o mejorar la biodegradabilidad del material.

Pueden encontrarse ejemplos de películas agrícolas estabilizadas frente a plaguicidas con un aditivo en la solicitud japonesa JP 63.175.072. En la solicitud de patente europea EP 0.214.507, se describen dos estabilizadores de UV que se usan en películas para agricultura al aire libre.

Aparte de esto, son generalmente conocidas en la técnica películas poliméricas de olefina que contienen diversos tipos de aditivos. En el documento US 4.538.531, por ejemplo, se describe una película polimérica basada en olefina mejorada para uso en procedimientos de fumigación que comprende una cantidad reductora de la permeabilidad de uno o más derivados de ácidos grasos tales como estearamida.

Sin embargo, conseguir el equilibrio entre el coste de resina, la procesabilidad del polímero, la resistencia de la película, la vida útil de la película y la capacidad de barrera de la película sigue siendo un reto.

Este problema es particularmente grave en el área de las películas

usadas para el confinamiento de agentes de tratamiento químico, y especialmente tarpaulinas de tratamiento de suelo o materiales de cobertura de suelo. Para estos usos y similares, se usan grandes cantidades de película para confinar los agentes de tratamiento químico a la zona donde se aplican y se desea y espera tratar. Los agentes de tratamiento químico usados, a menudo gases volátiles, tienden a eliminarse por difusión, lavado, disolución o dispersión a menos que se evite que lo hagan. La rápida pérdida o escape de estos productos químicos de tratamiento puede ser indeseable por varias razones. Por ejemplo, los productos químicos pueden ser peligrosos o tóxicos, los efectos de tratamiento deseados pueden no conseguirse y/o pueden requerirse grandes cantidades de productos químicos para conseguir los efectos deseados.

El problema de proporcionar una película adaptada para el uso como confinamiento en los procedimientos descritos se complica adicionalmente por el hecho de que, durante el uso, dichas películas se someten a condiciones en que tienden a aparecer pinchazos y desgarros.

Todas las películas poliméricas conocidas hasta ahora en agricultura u horticultura comparten el problema de que la vida útil del material de confinamiento se acorta a menudo debido a la necesidad de diversos aditivos. Los aditivos pueden volver las películas poliméricas más quebradizas, lo que reduce la permeabilidad a compuestos gaseosos por un lado y la resistencia a pinchazos por otro lado. Además, la mayoría de películas de fumigación conocidas están compuestas por polímeros de barrera como poli(etileno-alcohol vinílico) o poliamida empareados entre capas de polímero de olefina para evitar que se hinchen. Como alternativa, se usan películas multicapa

metalizadas. Dichas estructuras multicapa muestran una rigidez significativa junto con una alta tendencia a enrollarse. Ambos rasgos hacen a su aplicación en el campo complicada y laboriosa.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar una película
5 compuesta polimérica preferiblemente para uso en procedimientos de fumigación agrícola que tenga una funcionalidad de barrera mejorada, una buena procesabilidad y una larga vida útil con una rigidez reducida y una tendencia a enrollarse reducida.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento
10 para la producción de dicha película compuesta polimérica.

Este objeto se consigue mediante una película compuesta polimérica con funcionalidad de barrera, en particular para uso en agricultura, que comprende al menos un compuesto polimérico básico y al menos una capa funcional de barrera, en la que la capa funcional de barrera comprende al
15 menos un aglutinante que es reticulable y, después de reticular, capaz de absorber agua y formar un gel. En una realización preferida de la invención, el aglutinante es capaz de absorber al menos aproximadamente 15, más preferiblemente 25 veces su peso de solución acuosa que contiene el 0,9% en peso de cloruro de sodio; preferiblemente el aglutinante es un polímero
20 superabsorbente, más preferiblemente el aglutinante es un poliacrilato.

Se entiende por el término compuesto polimérico básico todos los compuestos poliméricos que muestran una estabilidad a UV y a la intemperie suficiente para soportar la exposición constante al aire libre al menos durante 12 meses y no reaccionar con biocidas orgánicos usados en agricultura y cuyas
25 propiedades no cambian por el biocida orgánico. Como la flexibilidad del

material polimérico depende del grosor del material; se entienden por el término material polimérico básico películas especialmente flexibles de 10 µm a 250 µm de grosor.

Se entiende por el término capa funcional de barrera todas las capas de recubrimiento basadas en polímero que son capaces de formar una barrera de agua especialmente para la permeación de gases de fumigación que se emiten mediante difusión del suelo fumigado. En otra realización preferida de la invención, la capa funcional de barrera comprende agua y un polímero superabsorbente que es capaz de una captación de agua de al menos el 100% en peso por gramo de polímero.

La fumigación es un procedimiento de control de plagas que llena completamente una zona con plaguicidas gaseosos para sofocar o envenenar las plagas en la misma. Se utiliza para controlar plagas en edificios, suelo, grano y productos, y también se usa durante el procesamiento de bienes para importación o exportación para evitar la transferencia de organismos exóticos. Se dispone sobre la zona para tratar una película de goma o polimérica. Esto concentra los gases, así como evita que escapen y dañen a la gente y la vida salvaje en las cercanías.

El bromuro de metilo estaba entre los fumigantes más ampliamente usados hasta que se limitó su producción y uso por el Protocolo de Montreal debido a su papel en el agotamiento de la capa de ozono. Otros fumigantes ampliamente usados incluyen fosfina, 1,3-dicloropropeno, cloropicrina, metilisocianato, yoduro de metilo, cianuro de hidrógeno, fluoruro de sulfurilo, disulfuro de hidrógeno y formaldehído.

La fumigación implica habitualmente las siguientes fases. En primer

lugar, se cubre la zona para fumigar habitualmente para crear un entorno sellado; a continuación, se libera el fumigante en el espacio para fumigar; se mantiene entonces el espacio durante un periodo fijado mientras que el gas fumigante se infiltra a través del espacio y actúa sobre cualquier infestación en la zona, aniquilándola, a continuación se ventila el espacio de modo que se permitan escapar los gases venenosos del espacio y se vuelva seguro para entrar.

Ventajosamente, el material compuesto polimérico con la capa funcional de barrera de la presente invención es capaz de asegurar el confinamiento de los productos químicos de fumigación durante un largo periodo de tiempo manteniendo mientras una buena procesabilidad y una larga vida útil. Al emplear una capa funcional de barrera que comprende al menos un aglutinante que es reticulable y, después de reticular, capaz de absorber agua y formar un gel, se reduce en gran medida la permeabilidad a los productos químicos de fumigación. La combinación de la invención con al menos un aglutinante que es reticulable y, después de reticulación, capaz de absorber agua y formar un gel para la capa de barrera, asegura que el agua se absorba (durante el uso) pero evita también que el agua absorbida se evapore incluso en las condiciones más duras. Aparte de esto, debido a la capa de recubrimiento de barrera, se consigue un manejo mucho más fácil de la película de la invención al reducirse la rigidez y la tendencia a enrollarse.

El compuesto polimérico básico según la presente invención puede seleccionarse del grupo consistente en poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), poliolefinas tales como polietileno (tales como, por ejemplo, LDPE, HDPE) y polipropileno, poliestireno, poliéster, poliéter, poliacrilato,

policarbonato, poliamida y poliuretano, que puede comprender opcionalmente pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, absorbentes de IR y fotodifusores usados habitualmente. Estos materiales muestran la resistencia necesaria para la exposición al aire libre y pueden usarse en forma de películas flexibles así como artículos inflexibles moldeados como bandejas y macetas.

La capa de recubrimiento de barrera de la presente invención se formula preferiblemente a partir de tres componentes: aglutinantes, aditivos y el fluido portador. Generalmente, la capa de recubrimiento de barrera debería mostrar la misma resistencia a la exposición al aire libre que el compuesto polimérico básico.

Los aglutinantes funcionan principalmente como adhesivo para el polímero básico. Los aglutinantes son sistemas adhesivos poliméricos de pesos moleculares variables. Las moléculas en el aglutinante pueden reticularse durante la etapa de curación para mejorar la resistencia y crear el material compuesto polimérico.

En una realización preferida de la presente invención, la capa de recubrimiento de barrera puede estar basada en sistemas adhesivos poliméricos hidrosolubles que comprenden aglutinantes que son reticulables y que, después de reticular, no son hidrosolubles sino hinchables en agua y capaces de formar un gel mediante la absorción de agua. El término "reticulable" según la presente invención indica que los aglutinantes forman una red preferiblemente iniciada por calor, presión, radiación y/o productos químicos (de aquí en adelante, designados también como endurecedor). El término "formar un gel" según la presente invención designa una estructura coloidal que comprende al menos el 50%, al menos el 75% y típicamente al

menos el 95% en peso de líquido, que se inmoviliza por la tensión superficial entre él y una red macromolecular de fibras generada a partir de una pequeña cantidad de aglutinantes. En una realización preferida, el líquido del gel es agua y el gel es un hidrogel en el que el agua es el medio de dispersión.

- 5 Los aglutinantes se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende gelatina, alginatos, polímeros basados en celulosa tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, celulosa acetato ftalato y similares; polímeros basados en almidón tales como carboximetilalmidón; gomas naturales tales como goma arábica, goma de algarrobbillo, goma de
- 10 carragenina y goma de xantana; pectinas; polímeros formados a partir de monómeros que contienen grupos ácido, tales como poli(acrilatos) (incluyendo poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) y similares), poli(éteres), poli(acrilamidas), poli(alcohol vinílico), copolímeros de anhídrido maleico, poli(sulfonatos de vinilo), almidón injertado con acrilonitrilo hidrolizado, almidón
- 15 injertado con ácido acrílico, poli-(N-vinilpirrolidona), poli(acrilato de 2-hidroxietilo), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), poli(acrilato de sodio-co-ácido acrílico), poli(ácido vinilsulfónico), poli(óxido de etileno), copolímeros de bloques de óxido de etileno con poliamidas, poliésteres y poliuretanos, y mezclas en forma de sal y copolímeros de los anteriores.
- 20 Los aglutinantes particularmente preferidos comprenden productos químicos hidrosolubles (pero después de reticular insolubles) y/o polímeros adhesivos reticulables físicamente tales como poli(alcohol vinílico), polivinilmetiléter; polivinilpirrolidona; poli(óxido de etileno); derivados de celulosa tales como dextranos y almidones; poliacrilatos tales como poli(ácido
- 25 acrílico), poliacrilamidas, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, polímeros

basados en almidón, gelatina, caseína, xantanohidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y/o dispersiones de copolímeros de bloques de óxido de etileno con poliuretano.

Los ejemplos ilustrativos de aglutinantes de recubrimiento reticulables
 5 absorbentes de agua y formadores de gel particularmente útiles que son capaces, en las condiciones más favorables, de absorber al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos 10, aún más preferiblemente al menos 15 y lo más preferiblemente al menos 25 veces su peso de solución acuosa que contiene el 0,9% en peso de cloruro de sodio, se
 10 seleccionan preferiblemente del grupo que comprende superabsorbentes tales como poli(acrilatos), (incluyendo poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) y similares), copolímeros de anhídrido maleico, poli(sulfonatos de vinilo), poli(acrilato de sodio-co-ácido acrílico), poli(ácido vinilsulfónico) (como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. US 6.737.491, US 6.849.685,
 15 US 6.887.961, US 7.115.321, US 6.964.803, US 6.808.801, US 7.205.259), gelatina y/o dispersiones de copolímeros de bloques de óxido de etileno con poliuretano.

Un material de recubrimiento particularmente útil según la presente invención comprende la combinación de al menos dos aglutinantes poliméricos
 20 reticulables absorbentes de agua, en el que un aglutinante polimérico reticulable absorbente de agua es gelatina. En una realización particularmente preferida, las capas de recubrimiento comprenden la combinación de un aglutinante de gelatina y un aglutinante superabsorbente tal como un aglutinante de poliacrilato.

25 Se ha mostrado que la gelatina es sorprendentemente beneficiosa ya

que apoya la unión de los polímeros reticulables absorbentes de agua al polímero básico sin interferir sustancialmente con las propiedades de los polímeros reticulables absorbentes de agua.

5 Puede usarse cualquier gelatina tal como gelatina fotográfica, gelatina alimentaria, gelatina comestible, gelatina industrial, gelatina de proteína y demás para dicha capa de recubrimiento preferida. Al añadir como aditivo un endurecedor, la gelatina se reticula debido a la reacción de los grupos amino, imino e hidroxilo libres.

10 Los aditivos se definen como pigmentos insolubles o productos químicos de bajo peso molecular en las formulaciones de recubrimiento que permiten a los recubrimientos efectuar funciones específicas pero no contribuyen a la función biocida. Los aditivos incluyen, pero sin limitación, pigmentos. Los pigmentos son típicamente la porción colorante de un material de recubrimiento, pero pueden efectuar también la protección de la corrosión o la
15 estabilidad ante luz ultravioleta (UV). Los aditivos incluyen también, pero sin limitación, no pigmentarios. Los aditivos no pigmentarios incluyen estabilizadores para bloquear la acción de la luz ultravioleta o el calor, endurecedor para acelerar la reacción de reticulación, codisolventes para aumentar la viscosidad o plastificantes para mejorar la uniformidad del
20 recubrimiento.

En una realización preferida adicional de la invención, se usa un endurecedor, preferiblemente formaldehído, como aditivo para reticular el material de capa de recubrimiento y para mejorar la unión del material de capa al polímero básico.

25 Un material compuesto particularmente útil se refiere a un polímero

básico en el que los materiales de recubrimiento comprenden una combinación de polímeros reticulables absorbentes de agua, preferiblemente superabsorbentes, más preferiblemente poliacrilatos, gelatina y un endurecedor, preferiblemente formaldehído.

- 5 El fluido portador es típicamente un líquido tal como un disolvente orgánico o agua. El fluido portador permite a los materiales de recubrimiento fluir y aplicarse mediante procedimientos tales como pulverización, inmersión, moldeo en cascada y/o cortina. Este componente puede estar en la formulación de recubrimiento antes de la aplicación, pero se evapora después para permitir
- 10 a los materiales sólidos inmovilizarse y formar el material compuesto polimérico. El material compuesto polimérico puede opcionalmente secarse.

- El fluido portador podría estar por lo tanto completamente ausente, parcialmente presente o presente en el material compuesto polimérico final listo para usar. En una realización preferida, el fluido portador está ausente o sólo
- 15 parcialmente presente en el material compuesto polimérico final listo para usar. Sin embargo, el experto en la técnica reconocerá que se absorberá agua u otro líquido por el material compuesto polimérico durante el uso, y desempeñará un papel importante para la funcionalidad del material compuesto polimérico.

- En una realización preferida adicional de la invención, se usan como
- 20 fluidos portadores agua o soluciones acuosas con etanol, acetona, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, diclorometano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, ácido acético, n-butanol, isopropanol, n-propanol, metanol, ácido fórmico y/u otros disolventes conocidos por el experto en la técnica.

- En una realización preferida adicional de la invención, el polímero básico
- 25 se trata con corona para potenciar la unión de la(s) capa(s) de recubrimiento al

polímero básico.

En otra realización preferida de la invención, el polímero básico (preferiblemente en forma de película) se trata al menos en un lado con corona y comprende al menos en un lado al menos una capa con un aglutinante, 5 preferiblemente superabsorbentes, y más preferiblemente poliacrilatos. En una realización preferida, el polímero básico comprende adicionalmente al menos en un lado al menos una capa de recubrimiento con un aditivo, preferiblemente un endurecedor. En otra realización preferida, al menos una de estas capas de recubrimiento comprende adicionalmente gelatina. En una realización más 10 preferida de la invención, todas las capas comprenden adicionalmente gelatina. En una realización más preferida de la invención, el polímero básico comprende adicionalmente al menos una capa de recubrimiento con al menos un biocida orgánico.

En otra realización preferida de la invención, el polímero básico se trata 15 preferiblemente en ambos lados con corona y tiene en ambos lados al menos dos capas que comprenden al menos una capa de recubrimiento con aglutinante(s), preferiblemente superabsorbentes y más preferiblemente poliacrilatos. En una realización preferida, el polímero básico comprende adicionalmente al menos una capa de recubrimiento con un aditivo, 20 preferiblemente un endurecedor (para aislamiento). En otra realización preferida, al menos una de estas capas de recubrimiento comprende adicionalmente gelatina. En una realización más preferida de la invención, todas las capas comprenden adicionalmente gelatina.

El material compuesto polimérico según otra realización preferida de la 25 presente invención puede ser una estructura de recubrimiento multicapa y la

capa funcional de barrera se incorpora a capas de recubrimiento repetidas. Como ejemplo, pueden incorporarse diferentes aglutinantes en diferentes capas o una capa puede comprender diferentes aglutinantes. Una realización preferida de la invención comprende un material compuesto polimérico en el

5 que el material compuesto polimérico es de estructura de recubrimiento multicapa y en el que se incorporan la misma o diferentes capas funcionales de barrera a capas de recubrimiento repetidas.

Mediante la incorporación de la capa funcional de barrera a capas de recubrimiento repetidas, se consigue un control de las velocidades de

10 confinamiento aún mejor. Aparte de esto, pueden incorporarse diferentes capas funcionales de barrera de modo que incluso arañazos y daños superficiales de la película no afecten a la contención segura de los productos químicos potencialmente peligrosos. Es conocido que todos los demás fumigantes aparte de bromuro de metilo y yoduro de metilo tienen falta de eficacia en la gestión

15 de plagas en la fumigación de suelo. En otra realización preferida de la presente invención, se añade un biocida orgánico a la capa funcional de barrera.

De este modo, la capa de recubrimiento no sólo puede confinar los productos químicos de fumigación y reducir por tanto la cantidad necesaria

20 para un tratamiento eficaz, sino que puede evitar también que el suelo se infeste de nuevo. En consecuencia, se necesita aún menos producto químico para conseguir el efecto deseado.

El biocida orgánico se selecciona preferiblemente del grupo constituido por plaguicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, funguicidas, molusquicidas,

25 miticidas y rodenticidas. Además, el biocida orgánico puede seleccionarse aún

más preferiblemente del grupo constituido por germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivíricos, antifúngicos, antisépticos, antiprotozoarios y/o antiparásitos, así como mezclas de los mismos.

En otra realización preferida de la invención, el biocida orgánico se
5 selecciona del grupo de antisépticos y/o desinfectantes para uso médico y alimentario, así como mezclas de los mismos.

Como las regulaciones para sustancias químicas que se consideran seguras para uso en el campo agrícola, alimentario y médico están cambiando constantemente, son los biocidas orgánicos más preferidos aquellos que
10 satisfacen las regulaciones oficiales reales de sustancias químicas y especialmente antisépticos y desinfectantes en esos campos. Especialmente aquellas sustancias que están enumeradas en la Directiva de Productos Biocidas Europeos (98/8/EC) por la Comisión Europea, se usan preferiblemente como biocidas orgánicos según la presente invención.

15 En otra realización preferida de la presente invención, el biocida orgánico se selecciona del grupo que comprende herbicidas de acetamidas y anilidas como alaclor, acetoclor, metolaclor, naproamida, herbicidas de carbamato y tiocarbamato como asulam, terbucarb, tiobencarb, herbicidas de clorofenoxilo como 2,4-D, 2,4-DP, 2,4-DB, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, MCPP,
20 dicamba, herbicidas de dipiridilo como paracuat, dicuat, herbicidas de ácido nitrofenólico y dinitrocresólico como aclonifeno, oxifluorfenó, rimsulfurón, trifloxisulfurón, herbicidas de ciclohexiloxima como cletodima, setoxidima, herbicidas de fosfonato como glifosato, glifusinato, fosamina de amonio, herbicidas de triazina y triazolona como simazina, cianazina, metribuzina,
25 carfentrazona, herbicidas de derivados de urea como diurón, flumeturón,

- linurón, halosulfurón, etoxisulfurón, insecticidas antibióticos como abamectina, espinosad, insecticidas de ciclodieno como endosulfano, reguladores del crecimiento de insectos como piriproxifeno, insecticidas de carbamato como metomilo, oxamilo, herbicidas de nicotenoides como imidacloprid, herbicidas de
- 5 piretroide como ciflutrina, esfenvalerato, cihaloatrina-lambda, insecticidas de oxadiazina como indoxacarb, insecticidas organofosforados como metamidofós, acefato, naled, malatión, funguicidas de acetamida y anilida como mefenoxam, boscalid, fenhexamida, funguicidas de nitrógeno alifático como cimoxanilo, funguicidas aromáticos como clorotalonilo, diclorano,
- 10 funguicidas de carbamato y tiocarbamato como mancozeb, maneb, propamocarb, tiram, conacol, miclobutanilo, insecticidas de imidazol, morfolina y oxazol, tiofanato, dimetomorf, famoxadona, funguicidas organofosforados como fosetil, funguicidas de ftalmida como captán, funguicidas de estrobilurina como azoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, azibenzolar, funguicidas
- 15 derivados de urea como bentazurón, pencicurón, quinazamida, compuestos antisépticos de amonio cuaternario como cloruro de benzalconio, cloruro de cetilpiridinio, compuestos antisépticos relacionados con amonio cuaternario como gluconato de clorhexidina, clorhidrato de polihexametilenbiguanida y diclorhidrato de octenidina.
- 20 Lo más preferiblemente, el biocida orgánico de la presente invención es una sustancia no líquida no oleosa a temperatura ambiente de baja volatilidad, con lo que la sustancia es sólida o se formula en forma sólida. La elección de dichas sustancias mejora la capacidad de control de la liberación y la estabilidad al almacenamiento del material compuesto polimérico.
- 25 Especialmente, deben evitarse los aceites esenciales como biocidas orgánicos

debido a la dificultad de proporcionar una dispersión uniforme en el compuesto básico polimérico. Además, la estabilidad mecánica del material compuesto polimérico podría reducirse en el proceso de producción debido al encapsulamiento de burbujas y similares si se incorporaran líquidos o sustancias de alta volatilidad.

En otra realización de la presente invención, el material compuesto polimérico puede resistir al menos 24 meses de exposición al aire libre al sol y la intemperie. Esto es independiente de si hay una capa de recubrimiento presente o no. Al tener dicha resistencia mínima, el compuesto polimérico es seguro que satisface los requisitos de uso pretendidos en agricultura como fumigación o película de cobertura vegetal, por ejemplo.

Igualmente, el material compuesto polimérico no debería ser biodegradable. La función del material compuesto polimérico debería ser utilizable durante un largo periodo de tiempo de modo que, por ejemplo, ninguna mala hierba, plaga u hongo pueda dañar las plantas a medida que crecen en un campo bajo la protección del material biocida compuesto polimérico. Además, los artículos de uso pretendido como películas deberían ser utilizables durante un amplio periodo de tiempo y no deberían degradarse en una temporada de plantación y recolección, por ejemplo. Especialmente, la estabilidad mecánica de las películas debería mantenerse alta debido a que la película debería ser preferiblemente replegable del campo y reutilizable.

Está dentro del alcance de la presente invención que el material compuesto polimérico comprenda pigmentos, aditivos y cargas adicionales que son ampliamente conocidos por el experto en la técnica.

En otra realización preferida de la presente invención, la capa funcional

de barrera es capaz de absorber agua para comprender una barrera de agua de al menos 0,4 mm de grosor. Por tanto, puede proporcionarse un confinamiento mínimo incluso durante un largo periodo de tiempo y en condiciones de tiempo cálido.

- 5 Preferiblemente, el grosor de toda la capa de recubrimiento con aglutinante(s), preferiblemente superabsorbentes y preferiblemente también con gelatina, es de entre 1-100 μm , preferiblemente 5-40 μm , y con particular preferencia de 10-30 μm . Toda la capa de recubrimiento puede producirse recubriendo varias capas de aglutinante(s), preferiblemente superabsorbentes
- 10 y preferiblemente también gelatina, por ejemplo, con moldeo en cascada o cortina. El grosor de toda la capa de recubrimiento con el aditivo, preferiblemente endurecedor, es de 0,2-5 μm , preferiblemente de 0,5-3 μm , aún más preferiblemente de 2-3 μm . Toda la capa de recubrimiento con el aditivo, preferiblemente endurecedor y también preferiblemente con gelatina,
- 15 puede producirse recubriendo varias capas de endurecedor y preferiblemente con gelatina, por ejemplo, con moldeo en cascada o cortina.

El polímero básico tiene un grosor de 10 a 250 μm , preferiblemente de 20 a 120 μm , más preferiblemente de 20-50 μm .

- Es otro objetivo de la presente invención un procedimiento para la
- 20 producción de un material compuesto polimérico según la presente invención que incluye la etapa de

- recubrir el compuesto polimérico básico con al menos un compuesto funcional de barrera que comprende un fluido portador y un aglutinante, preferiblemente un polímero superabsorbente, más preferiblemente un
- 25 polímero de poliacrilato, y curar la mezcla para dar una capa de

recubrimiento.

El "compuesto funcional de barrera" preferiblemente comprende adicionalmente gelatina. En una realización preferida de la invención, se usan como compuestos funcionales de barrera aglutinantes, preferiblemente
5 superabsorbentes, más preferiblemente poliacrilatos, gelatina y como aditivo un endurecedor.

Los compuestos de recubrimiento pueden aplicarse a la pieza de trabajo hecha del polímero básico de una variedad de maneras. Los compuestos de recubrimiento pueden pulverizarse sobre la pieza, o la pieza puede sumergirse
10 en un tanque de material de recubrimiento. Otros procedimientos incluyen atomizar piezas con recubrimientos o laminar piezas entre rodillos grandes para extender el recubrimiento.

El moldeo en cascada o moldeo en cortina permite ventajosamente la aplicación de múltiples capas, también de grosores diferentes, sobre el material
15 compuesto polimérico en una etapa de una vez.

La aplicación de la capa de recubrimiento se lleva a cabo preferiblemente mediante recubrimiento en cortina. El procedimiento de recubrimiento en cortina es bien conocido en el campo de las películas y papeles fotográficos y puede aplicarse ventajosamente al recubrimiento de la
20 presente invención. Los procedimientos mejorados de procedimientos de recubrimiento en cortina que pueden usarse para producir el material compuesto polimérico de la presente invención incluyen aquellos procedimientos descritos en los documentos EP 1.023.949 A1, EP 938.935 A2, US 5.906.865, DE 19.500.402 y EP 275.015 B1, que se incorporan por lo tanto
25 como referencia.

En el proceso de recubrimiento en cortina, se mueve continuamente una película básica o banda continua de papel mediante un dispositivo de transporte a través de una zona de recubrimiento, y se recubre así total o parcialmente con una o más capas mediante la cortina líquida de caída libre.

- 5 En la industria fotográfica, se usa este proceso, por ejemplo, para aplicar recubrimientos fotosensibles y no fotosensibles. Estos recubrimientos comprenden en su mayoría múltiples capas formadas a partir de soluciones de recubrimiento acuosas que se recubren como materiales compuestos de capa en estado líquido sobre la base. La cortina en el proceso de recubrimiento en
- 10 cortina puede ser más amplia o más estrecha que la base. La base de la aplicación fotográfica es en su mayoría una película sintética o una banda continua de papel. Las velocidades de recubrimiento pueden variar según el material básico y con el grosor de la cortina líquida y su viscosidad. En las denominadas aplicaciones de recubrimiento de alta velocidad, pueden
- 15 aplicarse soluciones de recubrimiento fotográficas a una velocidad de base de más de 250 m/min. La base recubierta pasa entonces a través de un dispositivo de secado en el que se seca la solución de recubrimiento. Se arrolla la banda continua de película seca. En este punto, los bordes de la banda continua deben estar secos o si no las capas individuales del rodillo se adherirán.
- 20 Con la ventajosa posibilidad de producir el material compuesto polimérico de la presente invención mediante recubrimiento en cortina, puede conseguirse una alta velocidad de producción y bajo coste de producción a granel del compuesto polimérico básico con la capa de recubrimiento que comprende fluido portador, aglutinante(s), preferiblemente un polímero
- 25 superabsorbente y opcionalmente gelatina y/o aditivos.

- En una realización preferida, se realiza el recubrimiento en cortina en un polímero básico tratado preferiblemente con corona con un recubrimiento que comprende un aglutinante, preferiblemente un superabsorbente y un fluido portador. En otra realización preferida, el recubrimiento con el aglutinante
- 5 comprende adicionalmente gelatina. En una realización preferida adicional, se añade un endurecedor como aditivo al recubrimiento poco antes del recubrimiento en cortina. Se realiza un procedimiento de recubrimiento en cortina preferido adicional con un segundo recubrimiento que comprende como aditivo un endurecedor con un fluido portador. En otra realización preferida, el
- 10 segundo recubrimiento comprende gelatina, un fluido portador y un endurecedor como aditivo, y el endurecedor se añade a la gelatina poco antes del recubrimiento en cortina. Se realiza un procedimiento de recubrimiento en cortina preferido adicional con un tercer recubrimiento que comprende al menos un biocida y opcionalmente gelatina y un fluido portador.
- 15 Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención comprende la etapa adicional de recubrir ambos lados del compuesto polimérico básico con una mezcla diferente, comprendiendo cada una al menos una capa funcional de barrera.
- De este modo, es posible incorporar diferentes capas funcionales de
- 20 barrera, una por ejemplo para la captación directa de productos químicos difundidos del suelo y la otra como capa de confinamiento adicional, a la superficie externa de la película.
- Como ya se ha mencionado hace poco, un material compuesto polimérico según la presente invención o un producto obtenido mediante un
- 25 procedimiento según la presente invención puede usarse preferiblemente en

agricultura como película de confinamiento para procedimientos de fumigación.

La invención se refiere también a una película de cobertura vegetal, película de fumigación o película de propagación que comprende un material compuesto polimérico como se discute en la presente memoria.

5 **Figuras:**

Figura 1: Diseño esquemático de la celda analítica de permeación de gas.
Leyenda: 1: alimentación de gas; 2: termostato; 3: manómetro; 4: gas de escape; 5: al espectrómetro de masas cuadripolar; 6: a la bomba de vacío; 7: manómetro; 8: película; 9: placa de metal poroso; 10: válvula de cierre (volumen de acumulación entre válvulas de cierre= 6,95 cm³); 11: gas de purga.

Figura 2: Velocidad de transmisión global

Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de películas de propagación

15 Se fabricaron películas de propagación recubriendo una película de polietileno con las siguientes capas adicionales usando una máquina de moldeo en cortina:

Película 1:

Base: Película de polietileno de baja densidad (LDPE) de 100 µm de grosor tratado con corona

Primera capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² (aglutinante absorbente flexible compuesto por: 20-40% en peso de poliacrilato de sodio (Nº CAS: 9003-04-7), 2-5% en peso de polietilenglicol (nº CAS: 25322-68-3), agua (nº CAS: 7732-18-5) disueltos en 53,40 g de agua.

- Segunda capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² disuelto en 53,40 g de agua.
- Tercera capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² disuelto en 53,40 g de agua.
- 5 Cuarta capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² disuelto en 53,40 g de agua.
- Película 2:
- Base: Película de polietileno de baja densidad (LDPE) de 100 µm de grosor tratado con corona
- 10 Primera capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 53,40 g de agua.
- Segunda capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 53,40 g de agua.
- Tercera capa: Superabsorbente SI de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 53,40 g de agua.
- 15 Cuarta capa: Superabsorbente SI de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 53,40 g de agua.
- Quinta capa: Gelatina de 2,34 g/m² disuelta en 27,53 g de agua.
- Sexta capa: Gelatina de 1,20 g/m², endurecedor H1 (formaldehído, concentración: 10% en agua; cantidad de recubrimiento: 0,086 g de endurecedor H1 por g de gelatina) de 1,33 g/m². Se premezclan gelatina y endurecedor con 28,20 g de agua poco antes del recubrimiento en cortina.
- 20
- Película 3:
- 25 Base: Película de polietileno de baja densidad (LDPE) de 100 µm

- de grosor tratada con corona
- Primera capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 26,70 g de agua.
- Segunda capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 26,70 g de agua.
- 5 Tercera capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 26,70 g de agua.
- Cuarta capa: Superabsorbente S1 de 9,36 g/m² y gelatina de 3,12 g/m² disueltos en 26,70 g de agua.
- 10 Quinta capa: Gelatina de 2,34 g/m² disuelta en 27,53 g de agua.
- Sexta capa: Gelatina de 1,2 g/m², endurecedor H1 de 1,33 g/m² premezclados con 28,20 g de agua poco antes del recubrimiento en cortina.

Después del recubrimiento, se secaron las películas.

15 Ejemplo 2: Estabilidad mecánica de las películas

Se empaparon entonces las películas preparadas según el ejemplo 1 durante 10 minutos con agua destilada. Posteriormente, se drenó el agua en exceso y se ensayó la estabilidad mecánica mediante lavado de las capas empapadas con flujo de agua caliente. Aunque las capas de superabsorbente S1 se disuelven de la capa de polietileno en la película 1, las capas adicionales en las películas 2 y 3 no se disuelven de la capa de polietileno.

20

Ejemplo 3: Permeabilidad de las películas al bromuro de metilo

Procedimiento analítico:

Se midió la permeabilidad gaseosa de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) recubiertas (véase el ejemplo 1) y no recubiertas mediante la

25

determinación manométrica de la cantidad de gas que permeaba (midiendo el aumento de presión) y la determinación *in situ* de la composición de gas usando un espectrómetro de masas conectado para medidas de gases múltiples.

5 Descripción del dispositivo analítico:

El dispositivo analítico usado es una celda de permeación gaseosa de Mecadi GmbH (Homurg/Saar). Esta celda analítica consiste en dos cabezales cilíndricos de acero inoxidable de temperatura controlable entre los que se encaja de manera estanca la película para analizar. Se sella la película frente a
10 las dos mitades de la celda presionando una junta tórica Viton en el material de película por ambos lados. En el lado receptor, el material de película descansa sobre una placa metálica sinterizada porosa no sólo para garantizar la estabilidad mecánica de la película incluso cuando está presente una presión absoluta considerablemente más alta en el lado de fuente que en el lado
15 receptor, sino también para asegurar que no aparece una reducción significativa de la zona de película libre disponible para permeación. Se atornillan sensores de presión de alta precisión (0,01 kPa de resolución) para registrar los cambios de presión absoluta en ambas mitades de la celda. El lado receptor de la celda puede sellarse frente al exterior (véase la Figura 1)
20 mediante tres válvulas medidoras de precisión VSM (tasa de escape $< 1 \cdot 10^{10}$ kPa·l/s). El volumen del lado receptor se determina una vez mediante análisis picnométrico gaseoso y el volumen de acumulación conectado.

Procedimiento para análisis estándar:

Se mantiene la celda analítica a una temperatura constante de 25,5 ($\pm$
25 0,2)°C. Se registra continuamente la temperatura en el lado receptor. Después

de insertar la película, se purga la celda analítica en el lado de fuente con un gas inerte durante al menos 30 minutos y se hace el vacío en el lado receptor hasta la presión final de la bomba de vacío (aprox. 0,2 kPa). Se introduce entonces el gas o mezcla de gases (gas de alimentación) para permear en el

5 lado de fuente. El gas se difunde por el lado de fuente a una velocidad constante de 20 cm³/min estándar durante toda la duración del proceso de acumulación de gas en el lado receptor. Aproximadamente al menos 20 minutos después de empezar a introducir el gas de alimentación en el lado de fuente de la celda, se cierran las válvulas que conducen a la bomba y al

10 espectrómetro de masas y empieza el proceso de acumulación de gas en el lado receptor. Se registra el aumento de presión en el lado receptor en función del tiempo mediante un registrador de datos medidos conectado. Después de dejar acumular el gas durante varias horas, se abre la válvula que conduce al espectrómetro de masas y se analiza la composición de gas acumulado en el

15 lado receptor de la celda. Las corrientes iónicas determinadas por el espectrómetro de masas se cuantifican mediante medidas de calibración previas. Se examina también el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa para determinar si ha penetrado aire en el lado receptor de la celda desde el exterior debido a fugas.

20 Análisis especial usando una película humedecida en el lado de fuente:

Para humedecer la película en un grado específico antes del análisis de permeación, se humedece barriendo el lado de fuente con nitrógeno a una velocidad de 20 cm³/min estándar. Con este fin, se burbujea nitrógeno a través de una columna de agua de 10 cm de altura antes de introducirse en la celda

25 de permeación. Mediante este proceso, se produce una humedad relativa de

aproximadamente 50% en el lado de fuente. La duración de este pretratamiento es de al menos 12 horas. Se reemplaza entonces el nitrógeno húmedo por nitrógeno seco dejando que fluya nitrógeno seco a través del lado de fuente de la celda durante 10 minutos. Durante este periodo de pretratamiento, se hace
5 permanentemente el vacío en el lado receptor de la celda.

Se efectuaron los experimentos de permeación con nitrógeno y una mezcla de fases de 5% en vol de MeBr en nitrógeno. Se obtuvieron los resultados de ensayo para películas de LDPE para permeación con MeBr/nitrógeno en condiciones secas y húmedas.

10 Se reduce la permeación global (mezcla de MeBr/N₂) por un factor de 50-100 al recubrir las películas de LDPE. La permeabilidad global (mezcla de MeBr/N₂) no se afecta significativamente al humedecer la película recubierta antes de la permeación (véase la Figura 2).

Habiéndose descrito la invención como antecede, se declara como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto polimérico con funcionalidad de barrera que comprende al menos un compuesto polimérico básico y al menos una capa funcional de barrera, en el que la capa funcional de barrera comprende al menos un aglutinante que es reticulable y, después de reticular, capaz de absorber agua y formar un gel.
- 10 2. Material compuesto polimérico según la reivindicación 1, en el que el aglutinante es capaz de absorber al menos aproximadamente 15, más preferiblemente 25 veces su peso de solución acuosa que contiene el 0,9% en peso de cloruro de sodio; preferiblemente el aglutinante es un polímero
- 15 superabsorbente, más preferiblemente el aglutinante es un poliacrilato.
3. Material compuesto polimérico según la reivindicación 1 y/o 2, en el que el material compuesto polimérico es de estructura de recubrimiento multicapa, en el que se incorporan la misma o diferentes capas funcionales de barrera a
- 20 capas de recubrimiento repetidas.
4. Material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se incorpora un biocida orgánico a una capa de recubrimiento.
- 25 5. Material compuesto polimérico según la reivindicación 4, en el que el

- biocida orgánico se selecciona del grupo constituido por plaguicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, funguicidas, molusquicidas, miticidas, rodenticidas, germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivíricos, antifúngicos, antisépticos, antiprotozoarios y antiparásitos, antisépticos y/o desinfectantes
5 para uso médico y alimentario, así como mezclas de los mismos.
6. Material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto polimérico básico se selecciona del grupo constituido por poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), poliolefinas
10 tales como polietileno y polipropileno, poliestireno, poliéster, poliéter, poliacrilato, policarbonato, poliamida y poliuretano.
7. Material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una capa de recubrimiento comprende
15 gelatina.
8. Material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una capa de recubrimiento comprende al menos un aditivo, preferiblemente un endurecedor, más preferiblemente
20 formaldehído.
9. Material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una capa de recubrimiento comprende al menos un fluido portador, preferiblemente agua y/o un disolvente orgánico, más
25 preferiblemente agua.

10. Procedimiento para la producción de un material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por la etapa de
- recubrir el compuesto polimérico básico con el compuesto funcional de barrera que comprende un fluido portador y un aglutinante y curar la mezcla para dar una capa de recubrimiento.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el procedimiento comprende la etapa adicional de recubrir ambos lados del compuesto polimérico básico con una mezcla diferente, comprendiendo cada una al menos una capa funcional de barrera.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la aplicación de la capa de recubrimiento se lleva a cabo mediante recubrimiento en cortina.
13. Uso en agricultura y/u horticultura de un material compuesto polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de un producto obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12.
14. Uso según la reivindicación 13 como película de cobertura vegetal, película de fumigación o película de propagación.
15. Película de cobertura vegetal, película de fumigación y/o película de propagación que comprende un material compuesto polimérico según una de

Título: Película compuesta polimérica con funcionalidad de barrera

Resumen: Material compuesto polimérico con funcionalidad de barrera, en particular para uso en procedimientos de fumigación, que comprende al menos un compuesto polimérico básico y al menos una capa funcional de barrera, en el que la capa funcional de barrera comprende al menos un aglutinante que es reticulable y, después de reticular, capaz de absorber agua y formar un gel.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante (s) **BAYER INNOVATION GMBH**

(72) Inventor(es) **DUJARDIN, Ralf; SCHMUCK, Arno; STREITENBERGER, Almuth**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		60/951,016		20/07/07		US
		60/956,755		20/08/07		US

(85) Fecha inicio fase nacional: **20/02/10**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **08-07-08**

No. de solicitud **PCT/EP08/005545**

(87) Publicación internacional

Fecha: **29 - 01 - 09** Fecha (dd/mm/aa)

N° publicación: **WO 2009/012882 A1**

(54) Título: **PELÍCULA COMPUESTA POLIMÉRICA CON FUNCIONALIDAD DE BARRERA**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s): **BAYER INNOVATION GMBH**

(72) Inventor(es): **DUJARDIN, Ralf; SCHMUCK, Arno; STREITENBERGER, Almuth**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	60/951,016	20/07/07	US
	60/956,755	20/08/07	US

(85) Fecha límite inicio fase nacional: **20/02/10**

(87) Publicación internacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

Fecha: **29 - 01 - 09**

Fecha de presentación de la solicitud: **08-07-08**

No.Publicación: **WO 2009/012882 A1**

No. de solicitud: **PCT/EP08/005545**

(54) Título: **PELÍCULA COMPUESTA POLIMÉRICA CON FUNCIONALIDAD DE BARRERA**

(57) Resumen: Material compuesto polimérico con funcionalidad de barrera, en particular para uso en procedimientos de fumigación, que comprende al menos un compuesto polimérico básico y al menos una capa funcional de barrera, en el que la capa funcional de barrera comprende al menos un aglutinante que es reticulable y, después de reticular capaz de absorber agua y formar un gel.

CONTINUA AL RESPALDO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 95.934
FECHA : DICIEMBRE 21 DE 2009

Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Marca: PET/EPO8/005545

Expediente: Bayer Innovation

***** CONSIGNACION *****

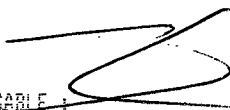
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	49617621	21/12/2009	17,780,000.00

***** CONCEPTO *****

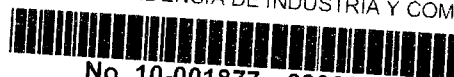
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-001877- -00000-0000

Fecha: 2010-01-08 16:34:09
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 67

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 1.997
FECHA : ENERO 7 DE 2010

Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: PCT/EP08/005545
Expediente: Bayer Innovation

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	49588921	07/01/2010	13.476.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA AÑO ANTR	14.000.00
		TOTAL :	\$ 14.000.00

SON: CATORCE MIL PESOS

RESPONSABLE : 

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-001877- -00000-0000

Fecha: 2010-01-08 16:34:09 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 2,039
FECHA : ENERO 7 DE 2010

Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.
Marca: PCT/EP08/005545
Expediente: Bayer Innovation

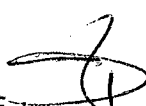
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	49588921	07/01/2010	13.476.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
5	50005-01-01	SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL 130.000.00
			TOTAL : \$ 130.000.00

SON: CIENTO TREINTA MIL PESOS

RESPONSABLE: 

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-001877-00000-0000

Fecha: 2010-01-08 16:34:09 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-001877-00000-0000

Fecha: 2010-01-08 16:34:09 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67



LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño Industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐



Bogotá,
2020

Doctor(a)
DELGADO VILLEGAS JAIME EDUARDO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER INNVATION GMBH

REFERENCIA	Radicación No.	10 1877
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/005545
	Fecha inicio fase nacional	20/02/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

4265

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 26 MAR. 2010
adpall

Al contestar favor indique el número
de radicación consignado en el rótulo

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26 - 55 int.2. Tel 5880070
Call Center 6513240. Línea 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia