



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

629 835

⑫ Gesuchsnummer: 10149/77

⑫ Inhaber:  
E.I. Du Pont de Nemours & Company,  
Wilmington/DE (US)

⑫ Anmeldungsdatum: 18.08.1977

⑫ Erfinder:  
Robert David Wysong, Wilmington/DE (US)

⑫ Patent erteilt: 14.05.1982

⑫ Vertreter:  
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑫ Formmasse, enthaltend eine Polyvinylalkoholzusammensetzung und ein Polyäthylenglykol sowie deren Verwendung zur Herstellung von kaltwasserlöslichen Folien.

⑫ Die Formmasse enthält:

- (I) ein Harzgemisch aus 40 bis 55 Gew.-Teilen eines niederen Molekulargewicht aufweisenden Polyvinylalkohols mit einer Viskosität im Bereich von 3 bis 10 cPs und einem Verseifungsgrad im Bereich von 85 bis 90 Mol.-% und 25 bis 60 Gew.-Teilen eines mittleren Molekulargewicht aufweisenden Polyvinylalkohols mit einer Viskosität im Bereich von 10 bis 35 cPs und einem Verseifungsgrad im Bereich von 85 bis 90 Mol.-% und
- (II) 10 bis 30 Gew.-Teile eines Polyäthylenglykols mit einem Zahlen-Durchschnittsmolekulargewicht von 285 bis 420 pro 100 Gew.-Teile des Harzgemisches als Weichmacher.

Zusätzlich kann die Formmasse noch bis zu 20 Gew.-Teile eines Copolymeren aus 90 bis 98 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und 10 bis 2 Gew.-% eines im Patentanspruch 2 spezifizierten Esters enthalten.

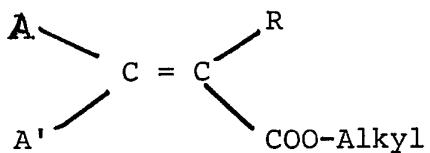
Die Formmasse kann ferner bis zu 5 Gew.-% von in solchen Massen üblichen Hilfsmittel pro 100 Gewichtsteile Harzgemisch enthalten.

Verwendet wird die Formmasse zur Herstellung von kaltwasserlöslichen Folien, speziell für die automatische Verpackung und für die rationale Verwendung von Feinchemikalien.

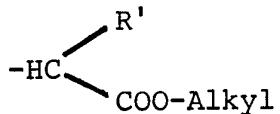
## PATENTANSPRÜCHE

1. Formmasse, enthaltend (I) ein Harzgemisch aus 40 bis 55 Gew.-Teilen eines ein niederes Molekulargewicht aufweisenden Polyvinylalkohols mit einer Viskosität im Bereich von 3 bis 10 cPs und einem Verseifungsgrad im Bereich von 85 bis 90 Mol.-% und 25 bis 60 Gew.-Teilen eines ein mittleres Molekulargewicht aufweisenden Polyvinylalkohols mit einer Viskosität im Bereich von 10 bis 35 cPs und einem Verseifungsgrad im Bereich von 85 bis 90 Mol.-% und (II) 10 bis 30 Gew.-Teile eines Polyäthylenglykols mit einem Zahlen-Durchschnittsmolekulargewicht von 285 bis 420 pro 100 Gew.-Teile des Harzgemisches als Weichmacher.

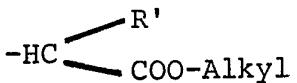
2. Formmasse gemäß Patentanspruch 1, weiter enthaltend im Harzgemisch bis zu 20 Gew.-Teile eines Copolymeren aus 90 bis 98 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und 10 bis 2 Gew.-% Einheiten eines Esters der allgemeinen Formel



in der A ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, A' ein Wasserstoffatom oder -COO-Alkyl und R ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder



bedeuten, mit der Massgabe, dass, wenn R



ist, A und A' jeweils ein Wasserstoffatom darstellen, R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und der Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, wobei das Copolymer eine Viskosität im Bereich von 10 bis 60 cPs und einen Verseifungsgrad von 95 bis 100 Mol.-% aufweist.

3. Formmasse nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Harzgemisch aus 40 bis 55 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit niederm Molekulargewicht, 25 bis 50 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit mittlerem Molekulargewicht und 10 bis 20 Gew.-Teilen des Copolymeren besteht.

4. Formmasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Weichmachers 15 bis 25 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Harzgemisches beträgt.

5. Formmasse nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Harzgemisch aus 40 bis 50 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit niederm Molekulargewicht, 30 bis 45 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit mittlerem Molekulargewicht und 15 bis 20 Gew.-Teilen des Copolymeren besteht.

6. Formmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Weichmachers 20 bis 25 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Harzgemisches beträgt.

7. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyäthylenglykol ein Zahlen-Durchschnittsmolekulargewicht von 380 bis 420 aufweist.

8. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis zu 5 Gew.-Teile eines Hilfsmittels aus der Gruppe derjenigen Hilfsmittel, die in auf Zellulose,

Vinylpolymeren oder Polyolefinen basierenden Massen verwendet werden, wie Antioxydationsmittel, Antihaltmittel, Anti-blockierungsmittel, oberflächenaktive Stoffe, Dispergierungs-mittel und Gleitmittel pro 100 Gew.-Teile Harzgemisch enthält.

5 9. Verwendung der Formmasse nach Anspruch 1 zur Herstellung von kaltwasserlöslichen Folien.

10 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse gemäß Anspruch 2 oder 8 verwendet wird.

15 Die Erfindung betrifft neue Formmassen, enthaltend Polyvinylalkoholzusammensetzungen und ein Polyäthylenglykol mit verbesserter Eignung zur Herstellung von wasserlöslichen Folien bzw. Filmen.

20 Viele gebräuchliche Chemikalien werden in pulveriger Form erzeugt und in den Handel gebracht, vom Verbraucher bei der Verwendung jedoch in Wasser aufgeschlämmt, dispergiert oder gelöst. Beispiele für solche Chemikalien sind Pestizide (insbesondere Insektizide, Herbizide, Nematizide und Fun-gizide), die als wässrige Sprüh- bzw. Spritzmittel angewendet werden, Reinigungsmittel (wie Waschmittel für Wäschereien, Bleichmittel und alkalische Reinigungsmittel), die in Waschwasser gelöst werden, Verarbeitungchemikalien (wie Russ oder Aktivkohle), die in Wasser aufgeschlämmt werden können, sowie Pigmente und Farbstoffe, welche gelöst oder dispergiert werden.

Bei der Verwendung dieser pulverigen Produkte treten Probleme auf. Ein solches Problem besteht darin, dass der Verbraucher der (den) chemischen Substanz(en) aus der (denen) 35 solche Produkte bestehen, ausgesetzt ist. Das Öffnen einer Packung einer feingemahlenen Substanz, Abmessen einer Menge der Substanz und Transportieren der abgemessenen Menge von der Packung zur Anlage, in der das Material mit Wasser in Berührung gebracht wird, können dazu führen, dass Staub in

40 die Atmosphäre gelangt, mit dem der Verbraucher dann in unerwünschten Kontakt kommt. Pestizidstaub kann z. B. die Augen oder Schleimhäute der Nase oder des Rachens reizen. Der durch die Luft übertragene Staub kann außerdem im Bereich, in welchem er entwickelt wird, Schäden verursachen. 45 Beispielsweise kann Herbizidstaub Pflanzen im Bereich, in welchem die Packungen geöffnet werden, schädigen; Pigment- und Aktivkohlestäube werfen extrem schwierige Reinigungsprobleme auf.

Ein weiteres Problem, das bei der Verwendung gebräuchlicher 50 pulveriger Chemikalien auftreten kann, hängt mit der Genauigkeit ihrer Abmessung zusammen. Es ist häufig extrem schwierig, verdichtete und/oder klumpig gewordene Substanzen genau abzumessen oder pulverige Substanzen in dem Wind ausgesetzte Bereiche zu übertragen. Die Verwendung einer zu 55 hohen oder zu geringen Wirkstoffmenge ist unerwünscht. Der erstere Fall ist mit einer Vergeudung verbunden und kann auch zu Schäden führen; bei Verwendung einer zu hohen Pestizidmenge können z. B. die Nutzpflanzen geschädigt werden.

Wenn man dagegen eine zu geringe Wirkstoffmenge einsetzt,

60 kann der angestrebte Erfolg ganz oder teilweise ausbleiben.

Nach dem Gebrauch von Chemikalien wird der Verwender ferner häufig mit den Problemen der Beseitigung der Verpackung, in der die Chemikalie geliefert wurde, konfrontiert. Die Verpackung kann restliche Anteile einer Substanz enthalten, 65 die Verunreinigungsprobleme aufwirft, eine potentielle Gefahrenquelle für den Menschen darstellt, auf Pflanzen oder Tiere schädlich wirkt oder lediglich unangenehm oder unansehnlich ist.

Die derzeit verfügbaren wasserlöslichen Folien und Pakkungen weisen eine Vielzahl von Mängeln auf. Keine der herkömmlichen polymeren Massen auf Basis von Polyvinylalkohol eignet sich zur Herstellung von Folien, die folgende Eigenschaften in sich vereinigen: rasche Löslichkeit in kaltem Wasser, Schmelzextrudierbarkeit, gute Niedertemperatur-Pakkungs-Fallfestigkeit und leichte Verwendbarkeit bei automatischen Verpackungsmethoden einschliesslich einer guten Heissiegelbarkeit und leichten Führung (tracking). Zahlreiche Folien, die als wasserlöslich bezeichnet werden, lösen sich in kaltem Wasser nur langsam oder unvollständig, so dass gelartige Teilchen entstehen. Diese Teilchen neigen zur Ablagerung an Gefässwänden, Rohren, Pumpen und Ventilen und hemmen oder verhindern das Fliessen durch Siebe und Düsen.

Viele der derzeit verfügbaren, zur Herstellung solcher Folien verwendeten Massen weisen physikalische Eigenschaften auf, welche die Anwendung grosser, kostspieliger, technologisch komplizierter Folienerzeugungsanlagen erfordern, für deren Betrieb hohe Energiemengen benötigt werden. Beispiele für entsprechende Methoden sind das Lösungsmittelgiessen, die Rakelmethode oder das Riemen- oder Bandgiessen. Bevorzugt gegenüber diesen Herstellungsmethoden ist die Schmelzextrusion. Die Schmelzextrusionsvorrichtung ist im Vergleich zu der beim wässrigen Giessen verwendeten Vorrichtung extrem klein, billig und technologisch einfach und verbraucht sehr wenig Energie. Es gibt jedoch sehr wenige bekannte Polymermassen, die genügend wasserlöslich sind, um sich für diese Verarbeitungsmethode zu eignen. Jene Massen, die eine ausreichende Wasserlöslichkeit besitzen, weisen eine unzureichende Schmelzextrudierbarkeit auf.

Zahlreiche bekannte wasserlösliche Folien eignen sich aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (z. B. einer geringen Niedertemperatur-Verpackungs-Fallfestigkeit, Streckgrenze, Zerreissfestigkeit, Zähigkeit oder Flexibilität) nicht zur Verpackung von im Bereich von 100 g bis 10 kg liegenden Mengen pulviger Substanzen. Solche Folien eignen sich auch nur schlecht für automatische Verpackungsmaschinen. Die Bestandteile zahlreicher derzeit verfügbarer wasserlöslicher Verpackungsfolien sind im allgemeinen schwer erhältlich oder teuer.

Gemäss den veröffentlichten Unterlagen der JA-Patentanmeldung 28 588/69 können wasserlösliche Folien durch Schmelzextrusion aus 100 Teilen eines Polyvinylalkohols mit einer Lösungviskosität von 18 cPs  $\pm$  2 und einem Verseifungsgrad von 86,5 bis 89 Mol-% und 10 bis 43 Teilen Äthylenglykol als Weichmacher hergestellt werden. In der genannten Veröffentlichung werden ferner Glycerin, Triäthylenglykol und andere Glykole, wie Polyäthylenglykol, als geeignete Weichmacher angeführt. Es wird jedoch kein Polyäthylenglykol speziell (z. B. durch das Molekulargewicht) definiert, und es werden auch keinerlei Angaben hinsichtlich der Verwendung irgend eines anderen Weichmachers ausser Äthylenglykol gemacht. Ferner wird in der genannten Veröffentlichung festgestellt, dass es bei einer Temperatur des Werkzeugs oder der Harzschmelze von 140 °C oder darunter unmöglich ist, das Material in Form einer Folie zu extrudieren, sowie dass bei Temperaturen von 185 °C und darüber unbefriedigende Folien erhalten werden.

Die US-PS 3 607 812 beschreibt die Schmelzextrusion einer unterhalb 40 °C in Wasser unlöslichen Polyvinylalkoholfolie aus 87 bis 95 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 700 bis 1500 und einem Verseifungsgrad von mindestens 97 Mol-%, der mit 13 bis 5 Gew.-Teilen eines mehrwertigen Alkohols (z. B. eines Polyäthylenglykols mit einem Molekulargewicht von etwa 200) als Weichmacher vermischt wird.

In der US-PS 3 365 413 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkoholfolien nach einem kombinierten Strang-

press-Blasprozess beschrieben, der vollständig klare, wasserlösliche Folien liefern soll; von einer Kaltwasserlöslichkeit der Folien ist in der US-PS nicht die Rede. Obwohl die Folien der US-PS nach dem kombinierten Strangpress-Blasverfahren erzeugt werden, wendeten die Autoren bei der Herstellung von Packungen aus den Folien eine wässrige Siegeltechnik anstelle der zweckmässigeren, bei thermoplastischen Folien gebräuchlichen Heissseigeltechnik an. Ferner heisst es in der US-PS 3 365 413, dass eine für den genannten Zweck geeignete Masse bestimzte Anforderungen hinsichtlich der Art des verwendeten Polyvinylalkohols und des eingesetzten Weichmachers erfüllen muss. Allgemein wird festgestellt, dass der Polyvinylalkohol so weit verseift sein soll, dass er 60 bis 75% Hydroxylgruppen und 40 bis 25% restliche Estergruppen aufweist. Weiterhin wird die allgemeine Verwendbarkeit von Monophenyläthern von Polyoxyäthylen mit einem Gehalt von 2 bis 7 Äthyleneoxideinheiten pro Molekül als Weichmacher erwähnt. Andererseits wird darauf hingewiesen, dass unter sehr speziell definierten Bedingungen ein Weichmacher vom Glycerin-Typ eingesetzt werden kann. Gemäss Beispiel 5 der US-PS wird zunächst ein Gemisch aus 100 Teilen eines Polyvinylalkoholharzes mit etwa 37% restlichen Acetatgruppen und einer Lösungviskosität von 9 cPs mit 35 Teilen eines Phenoläthers eines Polyoxyäthylenharzes mit durchschnittlich 5 Oxyäthylenheiten pro Molekül als Weichmacher hergestellt. Ferner wird ein zweites Gemisch aus 100 Teilen eines praktisch vollständig verseiften Polyvinylacetats mit einer Lösungviskosität von 15 cPs und 25 Teilen wasserfreiem Glycerin als Weichmacher erzeugt. Anschliessend werden 95 Gew.-Teile des ersten Gemisches mit 5 Gew.-Teilen des zweiten Gemisches vermengt. Die vereinigten Gemische werden zu Pellets verarbeitet, die zur Folienerzeugung in eine Strangpresse eingespeist werden.

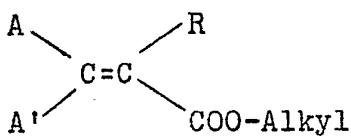
Die erfindungsgemässen, eine Polyvinylalkoholzusammensetzung und ein Polyäthylenglykol enthaltenden Massen sind im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

Die erfindungsgemässen Formmassen können aus handelsüblichen Harz- und Weichmacherkomponenten erzeugt werden und sind daher relativ billig. Die erfindungsgemässen Formmassen können mit Hilfe der herkömmlichen Methoden und Vorrichtungen zur Schmelzextrusion und zum Giessen aus wässrigem Medium (nachstehend als «wässriges Giessen» bezeichnet) hergestellt werden. Die Folien lösen sich rasch und vollständig in Wasser und können in automatischen Verpackungsanlagen als Verpackungsfolien eingesetzt werden. Die aus den erfindungsgemässen Massen hergestellten Folien lösen sich vorzugsweise in kaltem Wasser (z. B. von 4 °C) rasch und vollständig. Die Folien können auch zum Verpacken feinpulviger Substanzen verwendet werden. Die das pulvige Material enthaltende Folienpackung kann direkt in Wasser gegeben werden, so dass die mit dem Verbraucherkontakt und der exakten Bemessung des Verpackungsinhalts verbundenen Probleme entfallen und eine Beseitigung von Behältern, in welche die pulvigen Substanzen ansonsten verpackt werden würden, überflüssig wird. Ausserdem verbessern die Folien die Sicherheit und Wirtschaftlichkeit für den Verbraucher, indem sie für eine erhöhte Reissfestigkeit der daraus erzeugten Packungen während ihrer Handhabung oder ihres Transports sorgen.

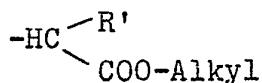
Der Polyvinylalkohol mit niedrigem Molekulargewicht besitzt eine Viskosität im Bereich von 3 bis 10 cPs (gemessen an einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C nach der Hoeppler-Kugelfallmethode, ASTM-D 1343-56, Teil 8, 1958, Seite 486) und einem durch Verseifung (z. B. mit KOH) bestimmten Hydrolyse- bzw. Verseifungsgrad von 85 bis 90 Mol-% (trockene Basis); vgl. «Polyvinyl Alcohol», herausgegeben von C.A. Finch, Verlag John Wiley & Sons, Seiten 565 bis 568. Der Polyvinylalkohol mit mittlerem Molekulargewicht besitzt eine Viskosität von 10 bis 35 cPs und einen Hydrolyse- bzw. Versei-

fungsgrad von 85 bis 90 Mol-% (jeweils in der vorstehend beschriebenen Weise bestimmt). Sowohl der teilweise verseifte Polyvinylalkohol mit geringem Molekulargewicht als auch der teilweise verseifte Polyvinylalkohol mit mittlerem Molekulargewicht, die erfindungsgemäß verwendet werden, können durch Teilacylierung eines vollständig verseiften Polyvinylalkohols oder (was bevorzugt wird) durch Teilverseifung eines Polyvinylesters erzeugt werden. Unabhängig davon, ob der Polyvinylester durch Acylierung oder Verseifung hergestellt wird, kann die Acylgruppe in jedem Falle bis zu 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Verseifungsaktion kann im sauren oder alkalischen Gebiet erfolgen und in Wasser oder Alkohol durchgeführt werden. Der Polyvinylalkohol (mit geringem oder mittlerem Molekulargewicht) wird vorzugsweise durch basenkatalysierte Teilmethanolysen von Polyvinylacetat hergestellt.

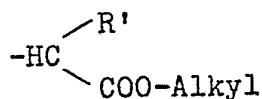
Das Copolymer besteht aus 90 bis 98 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und 10 bis 2 Gew.-% Estereinheiten, die in der Monomerform die nachstehende allgemeine Formel aufweisen



in der A ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, A' ein Wasserstoffatom oder -COO-Alkyl und R ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder



bedeuten, mit der Massgabe, dass, wenn R



ist, A und A' jeweils ein Wasserstoffatom darstellen, R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und der Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist.

Aufgrund ihrer Verfügbarkeit als Handelsprodukte werden Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methylfumarat, Methylmaleinat und Methylitaconat als Monomere bevorzugt. Das Copolymer aus Vinylalkohol und ungesättigtem Ester besitzt einen Verseifungsgrad von 95 bis 100% (d. h. es enthält 0 bis 5 Mol-% Einheiten des zugrundeliegenden Vinylesters, z. B. von Vinylacetat), wobei der Verseifungsgrad in der vorgenannten Weise bestimmt wird und eine Viskosität von 10 bis 60 cPs (bestimmt in der beschriebenen Weise). Diese Copolymeren können nach dem in der US-PS 3 689 469 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die verwendeten Weichmacher sind Polyäthylenglykole mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 285 bis 420. Das Durchschnittsmolekulargewicht kann durch Bestimmung des Hydroxylwerts einer Polyäthylenglykolprobe ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird die Probe z. B. mit dem Anhydrid einer organischen Säure (wie Essigsäure- oder Phthalsäureanhydrid) in einer Pyridinlösung acyliert, wonach man ein Titration mit einer Base (wie alkoholischer KOH oder wässriger NaOH) gegen Phenolphthalein als Indikator vornimmt.

Wie es für handelsübliche Polymere dieses Typs üblich ist, ist anzunehmen, dass ein Polyäthylenglykol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 285 bis 420 einige Anteile mit

niedrigerem und höherem Molekulargewicht (d. h. geringerem und höherem Polymerisationsgrad) enthält (wie es durch Verteilungskurven veranschaulicht wird). Dieser Gesichtspunkt wird von Fletcher und Persinger in «Journal of Polymer Science», Teil A-1, Band 6 (1968), Seiten 1025 bis 1032 erörtert. Beispiele für geeignete handelsübliche Polyäthylenglykole sind Carbowax® 300 und Carbowax® 400 von Union Carbide, die in der Broschüre dieser Firma «Carbowax Polyethylene Glycols» (Seiten 22, 28, 29), F-4772G, 1/72-10M, beschrieben sind. Carbowax® 400, das ein Durchschnittsmolekulargewicht von 380 bis 420 aufweist, wird bevorzugt.

Die richtige anteilmässige Verwendung der Bestandteile der erfindungsgemässen Massen ist von Bedeutung. Der Weichmacher erleichtert die Schmelzextrudierbarkeit der erfindungsgemässen Masse und verleiht den daraus erzeugten Folien eine rasche Lösbarkeit in kaltem Wasser. Bei einer Erhöhung der Weichmacherkonzentration wird ferner die Festigkeit einer solchen Folie verbessert, was sich dann bemerkbar macht, wenn aus der Folie hergestellte Packungen bei niedriger Temperatur Abwurf- bzw. Falltests unterworfen werden. Bei einem Gehalt von weniger als 10 Gew.-Teilen Weichmacher pro 100 Gew.-Teile Harzgemisch würden die erfindungsgemässen Massen eine schlechte Schmelzextrudierbarkeit aufweisen. Aus einer Masse mit einem Weichmachergehalt von weniger als 10 Gew.-Teilen hergestellte Folien würden ferner eine schlechte Verpackungsfestigkeit zeigen, wenn sie dem Packungs-Falltest bei niedriger Temperatur unterzogen werden. Bei Verwendung von mehr als 30 Gew.-Teilen Weichmacher pro 100 Gew.-Teile Harzgemisch erhält man eine Masse, die sich genügend rasch extrudieren lässt, jedoch in einem untragbaren Ausmass «ausschwitzt»; d. h. das Polyäthylenglykol wird beim Strangpressen der Folie zumindest teilweise abgestossen, wodurch sich ein schleimiger Überzug auf der Folie bildet.

Die Anteile und die Art der Komponenten des Harzgemisches sind ebenfalls ausschlaggebend für die Erzielung einer Masse, die zu Folien mit einer befriedigenden Kaltwasserlöslichkeit schmelzextrudiert werden kann. Die in der DT-OS 2 500 169 beschriebenen Massen eignen sich zur Schmelzextrusionserzeugung von Folien, die in kaltem Wasser löslich sind und in denen der Weichmacher genügend verträglich ist. Die gemäss vorgenannter DT-OS erzeugten Folien eignen sich (wie dort beschrieben) zur Herstellung von Packungen mit brauchbaren Folien- und Packungseigenschaften. Die erfindungsgemässen Folien besitzen jedoch eine verbesserte Packungs-Fallfestigkeit.

Wenn man einen Polyvinylalkohol mit mittlerem Molekulargewicht (gemäss vorliegender Definition) anstelle des Polyvinylalkohols mit niedrigem Molekulargewicht der vorgenannten DT-OS 2 500 169 verwendet, wobei man denselben Weichmacher einsetzt, kann die erhaltene Masse nicht durch Schmelzextrusion stranggepresst werden. Wenn man ferner versucht, das hier beschriebene Copolymer anstelle des ein niedriges Molekulargewicht aufweisenden Polyvinylalkohols der genannten DT-OS zu verwenden, stellt man fest, dass die gemäss der erwähnten DT-OS und der vorliegenden Erfindung verwendeten Weichmacher mit dem Copolymeren nicht verträglich sind, d. h. aus daraus erzeugten Folien bei Raumtemperatur ausgeschieden werden bzw. «ausschwitzen». Ferner sind aus solchen weichgemachten Copolymeren hergestellte Folien nicht kaltwasserlöslich, da das Copolymer ein heisswasserlösliches Polymer darstellt. Wenn man andererseits eine 75 Gew.-Teile des Polyvinylalkohols mit niedrigem Molekulargewicht (gemäss der Erfindung) und 25 Gew.-Teile des Copolymeren (gemäss der Erfindung) enthaltende Masse herstellt, wobei man wie beschrieben in geeigneter Weise einen Weichmacher zusetzt, kann man aus der erhaltenen Masse durch Schmelzextrusion Folien erzeugen, in denen die erfindungsgemäss ver-

wendeten Weichmacher verträglich sind. Solche Folien sind jedoch nicht kaltwasserlöslich.

Die bevorzugten erfundungsgemäßen Massen bestehen im wesentlichen aus

(I) Harzgemischen aus 40 bis 55 Gew.-Teilen des erfundungsgemäss verwendeten Polyvinylalkohols mit niedrigem Molekulargewicht, 25 bis 50 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit mittlerem Molekulargewicht und 10 bis 20 Gew.-Teilen des erfundungsgemäss verwendeten Copolymeren und

(II) 15 bis 25 Gew.-Teilchen des erfundungsgemäss verwendeten Weichmachers.

Die am meisten bevorzugten Massen der Erfindung bestehen im wesentlichen aus

(I) Harzgemischen aus 40 bis 50 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit niedrigem Molekulargewicht, 30 bis 45 Gew.-Teilen des Polyvinylalkohols mit mittlerem Molekulargewicht und 15 bis 20 Gew.-Teilen des Copolymeren und

(II) 20 bis 25 Gew.-Teilen des bevorzugten Polyäthylenglykol-Weichmachers.

Vor oder nach dem Schmelzextrudieren oder dem wässrigen Giessen kann man der Masse geringe Mengen ( $\leq 5$  Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Harzgemisch) von für Cellulose-, Vinyl- oder Polyoleinfolien gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie Antioxidantien, Trennmitteln, Antiblockingmitteln, oberflächenaktiven Mitteln, Dispergier- oder Gleitmitteln einverleiben, vorausgesetzt, dass die Wasserlöslichkeit oder anderen primären Eigenschaften der erhaltenen Folie nicht spürbar verschlechtert werden. Beispielsweise kann man auf eine Bahn während des Aufwickelns vor der Lagerung oder Verpackung Talk aufstäuben. Vor der Schmelzextrusion oder dem wässrigen Giessen kann man der Masse mindestens eine der folgenden Substanzen einverleiben: butyliertes Hydroxyanisol, butyliertes Hydroxytoluol, Natriumbenzoat, Milchzucker, Propylgallat, Harnstoff, Thioharnstoff, 1,2-Dihydro-6-äthoxy-2,2,4-trimethylchinolin, Äthylenoxid/Propylenoxid-Copolymere (z. B. die Pluronics® oder Plurafacs®-Polymeren, BASF Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan), Addukte von Phenyl- oder Alkylphenolen, Fettalkoholen oder Fettsäuren mit Mono- oder Polyalkylenoxiden (wobei die Alkylenoxidkomponente Äthylenoxid, Propylenoxid oder ein Gemisch davon ist), Fettsäureester von Glycerin oder Sorbit, Organophosphorsäureester, wie äthoxylierte Alkyl- oder Arylsäurephosphate, anorganische Füllstoffe, wie Tone, Siliciumdioxid (z. B. Cab-o-sil® L-5, 0,5 µm oder M-5, 0,012 µm, Cabot Corp., Boston, Mass.), Aluminiumoxid, Silikate, wie Natriumsilikat, Lithiumpolysilikat (z. B. Polysilicate® 85-E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) oder hydratisierte Natriumalumosilikate (z. B. Zeolex® 23A, J.M. Huber Corp., New York, N.Y.); Beispiele für geeignete organische Substanzen sind

(1) langkettige Fettsäuren, Alkohole, Amide oder Salze (z. B. Stearinsäure, Stearinalkohol, Erucamid, Calciumstearat oder Magnesiumstearat),

(2) Wachse,

(3) teilweise oxidiertes Polyäthylen mit niedrigem Molekulargewicht (z. B. XL-223, American Hoechst) und

(4) Silikone (z. B. Dimethylsilikone).

Die atmosphärische Feuchtigkeit wirkt ferner als zusätzlicher «Weichmacher», der die Folie zäh macht. Aus bevorzugten erfundungsgemäßen Massen hergestellte Folien sind am wenigsten feuchtigkeitsabhängig und erfordern daher eine geringere Feuchtigkeit für die Erzielung der maximalen Zähigkeit. Bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Folien durch Schmelzextrusion führen die dazu angewendeten Betriebstemperaturen dazu, dass die Folie unmittelbar nach ihrer Herstellung nur wenig oder gar kein Wasser enthält. Wenn die Folie jedoch die Strangpressvorrichtung verlässt, kommt sie mit der (üblicherweise 25 bis 70% relative Feuchte aufweisenden)

Umgebungsatmosphäre in Berührung und beginnt, mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht zu gelangen. Der bevorzugte Feuchtigkeitsgehalt (trockene Basis) der Folie vor dem Aufschlitzen beträgt 4 bis 5%, für die fertige Verpackungsfolie vorzugsweise 5 bis 7% und für eine die endgültige wasserlösliche Packung bildenden Folie vorzugsweise 7 bis 8%. Die bevorzugte relative Feuchte für die automatische Verpackung beträgt 25 bis 65%, insbesondere 35 bis 55%. Die vorgenannten Bereiche des Feuchtigkeitsgehalts (bzw. der Feuchte) können (insbesondere an ihren unteren Enden) ausgedehnt werden, wenn aus den bevorzugten erfundungsgemäßen Massen hergestellte Folien verwendet werden.

Der Begriff «Folie» bezieht sich im vorliegenden Rahmen auf eine einzelne Lage aus einem trägerlosen Flächengebilde mit einer Stärke von 0,0127 bis 0,254 mm (0,5 bis 10 mils) und schliesst Schichtstoffe oder Überzüge nicht ein. Die Folien können im grossen Massstab unter Anwendung herkömmlicher Schmelzextrusionsmethoden und -vorrichtungen (wie sie z. B. bei der Herstellung von Polyäthylen-, Polypropylen- oder Polyvinylchloridfolien üblicherweise verwendet werden) oder wässriger Giessmethoden und -vorrichtungen (z. B. jenen der US-PS 3 374 195) erzeugt werden. Die ersten Arbeitsweisen und Vorrichtungen werden gewöhnlich bevorzugt. Die erfundungsgemäßen Massen, die in Form von Pulvern, Granulaten oder Pellets vorliegen, können zum Schmelzen gebracht, durch einen Schlitz oder Ring extrudiert, mit Luft abgeschreckt und anschliessend durch Recken und/oder Blasen zu dünnen Folien verarbeitet werden. Das Recken oder Blasen kann den Folien eine Orientierung verleihen.

Wenn die Folien durch Schmelzextrusion hergestellt werden, verarbeitet man die erfundungsgemäßen Massen vorzugsweise zunächst zu Pellets. Man wendet solche Pelletsierungsmethoden und -vorrichtungen an, dass die Bestandteile der erfundungsgemäßen Massen gleichmässiger vermischt werden. Ferner lassen sich die erfundungsgemäßen Massen in Vorrichtungen zur Folienerzeugung leichter verarbeiten, wenn sie in Form von Pellets anstatt von Pulvern eingesetzt werden. Die Pellets können durch Schmelzextrusion einer Pulvermischung hergestellt werden; der Extruderzylinder wird gewöhnlich belüftet, damit jeglicher Dampf entweichen kann. Man kann einen Ein- oder Zweischneckenextruder verwenden. Bei der Herstellung der Pellets werden die auf das Polymere einwirkenden Scherkräfte vorzugsweise möglichst niedrig gehalten. Man kann dies in verschiedener Weise erreichen, z. B. durch eine geeignete Extruderbauweise und/oder Regelung der Arbeitsbedingungen während des Schmelzpelletsierungsvorgangs.

Die erfundungsgemäßen Folien werden aus mehreren Gründen (z. B. weil während des Blasprozesses eine biaxiale Orientierung erzielbar ist) vorzugsweise durch kombiniertes Strangpressen (Extrudieren) und Blasen aus einer Schmelze hergestellt. Die Orientierung macht die Folie zähfest (was sich z. B. an der Schlagzähigkeit und Zerreissfestigkeit bemerkbar macht). Ähnliche Resultate können an nach der wässrigen Giessmethode erhaltenen Folien erzielt werden; diese Folien können mit Hilfe eines Spannrahmens orientiert werden.

Obwohl die Orientierung eine vorteilhafte Erhöhung der Zähigkeit der Folien (unabhängig davon, ob diese durch Schmelzextrusion oder wässriges Giessen erzeugt werden) bewirkt, muss man bei der Ausrichtung der Folien darauf achten, dass die Kristallisation der polymeren Folienbestandteile nicht in einem wesentlichen Grad angeregt wird. Eine ausgeprägte Kristallinität kann nämlich die Schnelligkeit verringern, mit der die Folie in kaltem Wasser (z. B. von 4 °C) gelöst werden kann. Nicht nur das Ziehen bzw. Recken oder das Blasen der Folie können die Kristallisation in einem die Kaltwasserlöslichkeit vermindern Ausmass anregen, sondern auch andere bei der Schmelzextrusion der Pellets und Folien auftretende Faktoren können dieselbe Wirkung zeigen. Es sollen

Schmelzextrusionsvorrichtungen und -methoden angewendet werden, die eine wirksame Vermischung der verschiedenen polymeren Bestandteile sowie des Weichmachers und jeglicher anderer, zur Folienherstellung verwendeten Hilfsstoffe gewährleisten. Die Vorrichtungen und Methoden sollen jedoch eine Schmelze schaffen, in der die Schmelzscherereffekte nicht dazu neigen, die Kristallisation der polymeren Bestandteile in einem Ausmass zu verursachen, dass die Kaltwasserlöslichkeit der erhaltenen Folie unter den für einen wirksamen Einsatz auf dem gewünschten Gebiet erforderlichen Wert herabgesetzt wird. Durch ein wirksames Abschrecken der aus dem Schmelzextruder austretenden Folie wird die Kristallisationstendenz ebenfalls vermindert und damit die Kaltwasserlöslichkeit der Folie günstig beeinflusst.

Die erfindungsgemäss verwendeten Weichmacher wirken sich günstig auf die Kaltwasserlöslichkeit der aus den erfindungsgemässen Massen erzeugten Folien aus. Auch oberflächenaktive Substanzen oder Dispergiermittel können eine raschere Auflösung der Folien gewährleisten. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Substanzen bzw. Dispergiermittel sind Alkylenoxidcopolymeren und Alkylenoxidaddukte sowie die hier beschriebenen Glycerinester, Sorbitester und Organophosphoester.

Die aus den erfindungsgemässen Massen hergestellten Folien weisen gegenüber herkömmlichen, aus Polymermassen auf Basis von Polyvinylalkohol erzeugten Folien überlegene Eigenschaften auf. Diese vorteilhaften Eigenschaften werden unabhängig davon erzielt, ob die erfindungsgemässen Massen durch Schmelzextrusion oder Wassergiessen zu den Folien verarbeitet werden. Jede Fabrikationsmethode liefert Folien mit bestimmten Vorteilen. Bei der Wahl des Verfahrens der Folienherstellung muss darauf geachtet werden, dass eine brauchbare Ausgewogenheit der gewünschten Eigenschaften erzielt wird.

Sämtliche erfindungsgemässen Massen vereinen den Vorteil der Schmelzextrudierbarkeit mit mehreren günstigen Eigenschaften der in der vorgenannten Weise daraus erzeugten Folien. Die polymeren Bestandteile und die Weichmacherkomponente der erfindungsgemässen Massen sind genügend miteinander verträglich, dass es zu keinem unerwünschten «Ausschwitzen» des Weichmachers an den nach einer der beschriebenen Methoden hergestellten Folien kommt. Sämtliche Massen der Erfindung liefern (nach jeder der genannten Methoden) Folien mit verbesserter Niedertemperatur-Pak- kungs-Fallfestigkeit. Ausserdem sind die Folien heissseiegelbar und erlauben in automatischen Verpackungsvorrichtungen generell eine leichte Führung (tracking) und Handhabung. Ausserdem sind sämtliche erfindungsgemässen Massen rasch und vollständig in kaltem Wasser (z. B. von 4 °C) löslich. Man kann aus den Massen Folien herstellen, die genügend löslich sind, um für landwirtschaftliche Spritzmethoden verwendbar zu sein. Solche Folien lösen sich bei den normalerweise bei solchen landwirtschaftlichen Anwendungen herrschenden Temperaturen (z. B. von etwa 4 bis 20 °C) vollständig in Wasser. Folien, die nach einer beliebigen der genannten Methoden aus bevorzugten erfindungsgemässen Massen hergestellt werden, sind ausserdem feuchtigkeitsunabhängig, wie ihre verbesserte Trocken-Packungs-Fallfestigkeit zeigt; ausserdem besitzen diese Folien selbst bei relativ hoher Feuchtigkeit ein gutes Gleitvermögen.

Mit der Ausnahme der Kaltwasserlöslichkeit weisen Folien, die aus beliebigen erfindungsgemässen Massen durch Schmelzextrusion hergestellt wurden, gleiche oder bessere Eigenschaften als durch Wassergiessen hergestellte Folien auf. Während die Lösungsgeschwindigkeit bei durch Schmelzextrusion hergestellten Folien zuweilen etwas geringer als bei durch wässrige Giessen hergestellten Folien sein kann, besitzen die schmelzextrudierten Folien überlegene Festigkeitseigenschaften (z. B.

Biegsamkeit im trockenen Zustand, Packungs-Fallfestigkeit im nassen und trockenen Zustand, Zugfestigkeit und Spannungsbiegefestigkeit; vgl. unten). Auf Eigenschaften wie die Verträglichkeit der Bestandteile, die Heissseiegelbarkeit und das Gleitvermögen hat das Folienherstellungsverfahren nur wenig oder gar keinen Einfluss.

Die kaltwasserlöslichen Verpackungsfolien der Erfindung eignen sich insbesondere zum Verpacken von pulverigen, staubigen, schädlichen, reizenden und/oder toxischen Substanzen, die in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelgemischen dispergiert, aufgeschlämmt, suspendiert oder gelöst werden müssen. Daher eignen sich die Folien insbesondere zur Verpackung von landwirtschaftlichen Chemikalien. Aus den bevorzugten erfindungsgemässen Massen erzeugte Folien eignen sich gut zum

15 Verpacken von pulverigen Substanzen, die eine austrocknende Wirkung auf die Folie ausüben. Solche austrocknenden Pulvermaterialien würden eine Versprödung der herkömmlichen Folien bewirken und es verhindern, dass solche Pulvermaterialien enthaltende Folienpackungen ohne Reissen transportiert

20 werden können (insbesondere bei kalter Witterung). Die erfindungsgemässen Folien können ferner zum Verpacken von flüssigen Substanzen (wie flüssigen Agrikulturpräparaten) verwendet werden, welche in Wasser dispergiert werden sollen und auf mit Wasser und Polyäthylenglykol nicht mischbaen Ölen

25 und Kohlenwasserstoffen (wie Cyclohexan, Mineralöl oder Kerosin) basieren. Beispiele für Materialien, die sich gut in vorbemessenen Anteilen in aus den erfindungsgemässen Folien erzeugten Packungen abfüllen lassen, sind Pestizide (wie Insektizide, Herbizide, Nematizide oder Fungizide), Reinigungsmittel (wie Waschmittel für Wäschereien, Bleichmittel und alkalische Produkte), Verarbeitungchemikalien (wie Polymerisationskatalysatoren, Russ, Aktivkohle, Pigmente oder Farbstoffe), Lebensmittel und Lebensmittelzusätze. Eine andere Anwendungsform besteht darin, vorbemessene Mengen von

30 unverträglichen Substanzen (wie Mehl und Öl) in getrennten wasserlöslichen Folienpackungen vorzubereiten und die gesonderten Packungen in eine einzige Hülle aus einem feuchtigkeitssicheren Verpackungsmaterial zu geben. Beim Gebrauch werden die getrennten wasserlöslichen Packungen, welche die

35 abgemessenen Anteile des Zusatzstoffs oder der chemischen Substanz enthalten, gleichzeitig der Flüssigkeit in einer geeigneten Mischvorrichtung einverleibt. Dadurch werden eine vorzeitige Reaktion oder Mischung verhindert und Dosierungsfehlerquellen beseitigt.

40 Zum Schutz der wasserlöslichen Packung während der Lagerung, des Transports und der Handhabung soll eine Umhüllung verwendet werden. Es ist nicht erforderlich, dass solche Hülle feuchtigkeitssicher bzw. -fest sind, damit die bei der Üblichen Handhabung der Packungen auftretenden Schäden auf ein Mindestmass verringert werden. Feuchtigkeitssichere Hülle werden gewöhnlich bevorzugt, da sie eine Schädigung durch die atmosphärische Feuchtigkeit (wie Regen oder Tau) und durch einen zufälligen Kontakt mit verspritztem oder von feuchten Händen stammendem Wasser ebenso verhindern wie

45 die Versprödung und das dadurch bedingte Reissen der Folie aufgrund eines Feuchtigkeitsverlusts bei starker Kälte. Diese feuchtigkeitssicheren Hülle können je nach Bedarf für einzelne Packungen oder ganze Sätze von Packungen verwendet werden. Feuchtigkeitssichere Kartons sind für diesen Zweck

50 geeignet. Nach Entfernen der Hülle müssen die löslichen Pak- kungen natürlich vor einer Wasserberührung geschützt oder sofort verwendet werden.

55 Geeignete Materialien für die Hülle sind Folien aus Polyolefinen, wie Polyäthylen oder Polypropylen, mit Polyäthylen feuchtigkeitssicher gemachtes Kraftpapier, feuchtigkeitssicheres Cellophan, Pergamin, Metallfolien, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Kombinationen dieser Materialien, wie in Form von Schichtstoffen. Die Wahl der Hülle

hängt von den Kosten und erforderlichen Festigkeitswerten sowie von der speziellen wasserlöslichen Folie und dem zu verpackenden Pulvermaterial ab. Mit den aus bevorzugten erfundungsgemäßen Massen erzeugten Folien können billige Hüllen (wie aus Polyäthylen) verwendet werden, obwohl solche Hüllen eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen.

Die nachstehenden Beispiele und Tests sollen die Erfundung näher erläutern. Sämtliche Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern es nicht anders angegeben ist.

#### Standardtests

##### I. Verträglichkeit der Bestandteile der Masse

Es wird das «Ausschwitzen» des Weichmachers aus einer Folie unter Umgebungsbedingungen getestet.

Dieser Test wird zweckmäßig an einer schmelzextrudierten oder aus der Lösung gegossenen Folie wie folgt durchgeführt:

Etwa 30 g einer wässrigen Vorratslösung (10 bis 40%) des Harzgemisches werden bei Raumtemperatur mit einem Schnell-Scheibenrührer so lange mit dem gewünschten Anteil des reinen (neat) Weichmachers vermischt, bis die Mischung homogen erscheint. Man kann die Vermischung durch ein kurzes Erhitzen mit Wasserdampf fördern. Die erhaltene Giesslösung wird auf eine Lucite®-Platte gegossen und mit einer Rakel unter Wahrung eines solchen Abstands abgestrichen, dass nach Trocknung über Nacht bei Umgebungsbedingungen eine 0,0254 bis 0,0508 mm (1 bis 2 mils) dicke Folie von der Platte abgelöst werden kann.

Das «Ausschwitzen» erfolgt in einem unerwünschten Ausmass, wenn bei der visuellen Untersuchung einer 48 Stunden bei 70% relativer Feuchte gelagerten Folie nach Darüberwischen mit einem Baumwoll-Lappen über die Folienoberfläche eine Weichmacherschicht erkennbar ist.

##### II. Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser

Die folgenden Tests werden jeweils an einer Folie durchgeführt, die vorher etwa 24 Stunden mit 25 bis 70% relativer Feuchte ins Gleichgewicht gebracht wurde.

##### A) Sprühbehälter-Kaltwasserlöslichkeit

Allgemein werden bei diesem Test die Bedingungen simuliert, denen Behälter am Gebrauchsplatz ausgesetzt sind. Eine Pestizidpackung wird unter gelindem Rühren in kaltes Wasser fallengelassen, wobei das Pestizid dispergiert wird. Die erhaltene wässrige Dispersion (oder Lösung) wird durch ein feines Sieb gepumpt. Das Sieb wird dann rasch mit einem feinen Nebel aus einer Entwicklungslösigkeit besprührt und auf restliche Gelanteile oder Folienstücke untersucht.

Speziell wird ein 18,9 Liter fassender Strahlsprühbehälter (13,5 cm Durchmesser, 55,9 cm Höhe) isoliert, mit Leitungswasser gefüllt und auf 4 °C abgekühlt. Das Wasser wird mit einem Durchsatz von etwa 3,785 bis 37,85 Ltr./Min. (etwa 1 bis 10 gallons/min) durch ein am Behälterboden befindliches Ventil, eine Zentrifugalpumpe (Eastern Industries, Modell D6, Typ 215, 1550 Upm, 1 bis 3 A, 0,0338 PS = 1/30 HP) und zurück in den Kopf des Behälters zirkulieren gelassen. Eine aus der zu testenden Folie hergestellte, heißgesiegelte «Kissenpackung» (pillow pack), die 113,4 bis 22,68 g (4 bis 8 ounces) eines pulvigen Pestizids enthält, wird dann in den Behälter fallengelassen. Man setzt sofort eine Stoppuhr in Gang und bestimmt die Bruch- bzw. Reisszeit (break time) (welche dann erreicht ist, wenn das Wasser erstmalig in die Kissenpackung eindringt und mit dem Pestizid in Berührung kommt) sowie die Freigabe- bzw. Ablösungszeit (release time) (die erreicht ist, wenn die Packung aufgrund des Eindringens von Wasser sinkt oder wenn die Verteilung und Trennung des Pestizids vom Rest der Packung einsetzt – im allgemeinen tropft das Pestizid von der schwimmenden Packung ab).

Unmittelbar danach wird ein Flachstahl-Schaufelrührer (7,62 cm breit, 1,91 cm hoch und 0,32 cm dick) mit einer Drehzahl von 300 Upm in Gang gesetzt. Jede Minute wird eine Probe des Behälterzustroms auf das Vorhandensein von Gel untersucht, indem sie durch ein unmittelbar oberhalb des Behälters aufgehängtes 50 mesh-Sieb (Öffnung 0,297 mm, Drahtdurchmesser 0,215 mm) geleitet wird. Wenn bei dieser Untersuchung kein weiteres Gel mehr festgestellt wird, notiert man die Zeit. Dieser Zeitpunkt wird als stichhaltiger Hinweis für die 10 vollständige Auflösung angesehen, wenn bei sofortigem Austragen des gesamten Tankinhalts durch das Sieb und «Entwicklung» des Siebrückstands durch Besprühen mit Aceton oder einer gesättigten wässrigen Lösung von FD & C Blau Nr. 1 kein Gel gefunden wird (die Zeit wird als «Zeit der vollständigen 15 Auflösung» notiert). Als zufriedenstellend betrachtet wird die Abwesenheit von Gelmaterial, wenn der gesamte Vorgang innerhalb von 15 Min. abgeschlossen ist.

##### B) Folienscheiben-Kaltwasserlöslichkeit

Bei diesem Labor-Schnelltest wird der vorstehend beschriebene Sprühbehälter-Kaltwasserlöslichkeitstest simuliert. Man stellt eine Folienscheibe mit einem Durchmesser von 3,18 cm und einer Dicke von 0,0254 bis 0,051 mm (1 bis 2 mils) her. Die Dicke wird mit einem Mikrometer auf 0,0025 mm (0,1 mil) bestimmt. Dann legt man eine durch Ausstanzen eines Lochs mit einem Durchmesser von 2,54 cm aus einer Gummischeibe (Durchmesser 3,49 cm, Dicke 0,16 cm) hergestellte Gummidichtung auf die Folienscheibe. Die Scheibe wird dann mit zwei als Rahmen dienenden flachen Metallringen, von denen der kleinere ein Loch mit einem Durchmesser von 2,54 cm aufweist, festgeklemmt. Der Rahmen mit der eingespannten Folie wird dann auf ein kleines Stativ gelegt. Dann legt man Bleischrot (2,00 bis 2,38 mm Durchmesser) auf die Folienscheibe. Die gesamte Anordnung wird dann in ein 900 ml Leitungswasser 35 von 4 °C enthaltendes 1 Ltr.-Becherglas (das Stativ besitzt die halbe Höhe des Becherglases) versenkt, und eine Stoppuhr wird sofort in Gang gesetzt. Wenn der Schrot die Folienscheibe durchreißt, notiert man die Zeit als «Fallzeit» (drop time). Man setzt dann einen stabförmigen Magnetrührer (5,08 40 cm) in Gang und hält ihn bei einer Drehzahl von 75 Upm. Sobald bei der visuellen Untersuchung kein Gel und keine Folienstücke festgestellt werden, wird die verstrichene Zeit als «Zeit der vollständigen Auflösung» notiert. Eine vollständige Auflösung der Folie liegt bei diesem Test vereinbarungsgemäß 45 dann vor, wenn beim sofortigen Giessen des Becherglasinhalts durch ein Sieb und «Entwicklung» des Siebes wie beim Sprühbehältertest kein Gel festgestellt wird. Die «Auflösungsgeschwindigkeit» (final solubility rate) erhält man durch Division der «Zeit der vollständigen Auflösung» (in Min.) durch die 50 Foliendicke (in mm bzw. mils). Eine Auflösungsgeschwindigkeit von 78,74 Min./mm (2 mins./mil) oder darunter ist für die praktische Verwendung solcher Folien auf dem landwirtschaftlichen Sektor sehr gut geeignet. Aus sämtlichen erfundungsgemäßen Massen durch wässriges Giessen hergestellte Folien ergeben 55 Auflösungsgeschwindigkeiten von 59,06 Min./mm (1,5 min./mil) oder darunter. Die Auflösungsgeschwindigkeit für schmelzextrudierte Folien kann von den Extrusionsbedingungen sowie vom Gehalt an Weichmacher und/oder oberflächenaktivem Mittel abhängen. Zahlreiche aus erfundungsgemäßen Massen 60 erzeugte schmelzextrudierte Folien weisen eine Auflösungsgeschwindigkeit von etwa 78,74 Min./mm (etwa 2 mins./mil) oder weniger auf.

##### III. Schmelzextrudierbarkeit

A) Bei diesem Test wird ein Plastometer-Gerät (Modell C, F.F. Slocomb Corp., Wilmington, Delaware) verwendet, das mit einer 0,8 cm langen und einen Durchmesser von 0,2 cm aufwei-

senden Düse ausgestattet ist. Ferner werden ein Kolben (100 g) und ein 4900-g-Gewicht verwendet.

0,5 bis 1 g der zweckmässig in Form von Streifen vorliegenden Folienprobe (durch wässriges Giessen erhaltene Folie von Test I) werden bei 220 bis 225 °C in den Plastometer-Zylinder gegeben. Man verdichtet die Folienprobe, indem man den Kolben von Hand hinabdrückt. Dann wird die Düsenöffnung mit einem Teflon®-Stopfen verschlossen und die Folienprobe etwa 7 Min. vorerhitzt (man kann auch körnige oder pelletisierte Proben verwenden, benötigt dann jedoch längere Vorwärmzeiten). Anschliessend entfernt man den Stopfen und setzt das Gewicht auf den Kolben auf. Wenn ein Strang aus dem geschmolzenen Polymeren auszutreten beginnt, schneidet man diesen mit einem Spatel ab und setzt gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang.

Der frisch austretende Strang wird auf einer polierten Platte aus korrosionsbeständigem Stahl, die 7,62 cm unterhalb der Düsenöffnung angebracht wird, so lange aufgefangen, bis die Extrusionsgeschwindigkeit erkennbar abnimmt oder bis 4 Min. verstrichen sind (je nachdem, welche dieser beiden Voraussetzungen zuerst erfüllt ist). Zum betreffenden Zeitpunkt schneidet man den Strang ab und hält die Uhr an. Man wägt das Extrudat und berechnet den «Extrudierbarkeitsindex», der in g/10 Min. wiedergegeben wird.

Während der Strang aufgefangen wird, beobachtet man jegliches «Ausschwitz» bzw. jegliche Gasentwicklung. Das Extrudat wird auf das Ausschwitz oder Schmelzrissen an der Oberfläche, seine Klarheit, Farbe und Zähigkeit sowie Blasen untersucht. Ein Ausschwitz oder eine Verflüchtigung kann sich auch durch das Auftreten eines Weichmacherschleiers auf der Stahlplatte bemerkbar machen.

Zusammensetzungen, die einen Extrudierbarkeitsindex von mindestens 0,5 g/10 Min. aufweisen, glatt und zäh (wie ein bruchfreies Biegen des Stranges um sich selbst zeigt) sind, keine Blasen aufweisen und kein Ausschwitz zeigen, werden als zufriedenstellend angesehen.

B) Die Verträglichkeit der Komponenten der schmelzextrudierten Masse wird durch 48 Std. langes Lagern des Extrudats bei 70% relativer Feuchte bestimmt. Die Ausbildung von schweißenden oder feuchten Oberflächen am Extrudat als Ergebnis dieser Behandlung zeigt eine unzureichende Verträglichkeit an.

#### IV. Verpackung und Handhabung

##### A) Stickstoff-Biegetest

Um zu bestimmen, ob eine knochentrockene Folie unmittelbar nach dem Austreten aus einem Schmelzextruder ohne Reisen handhabbar bzw. verarbeitbar ist, werden durch wässriges Giessen erhaltene Folienstreifen (etwa 2,54×10,2 cm) über Nacht bei 25 °C in eine Trockenkammer gehängt, die zuvor mit Stickstoff bis zur Erzielung einer relativen Feuchte von 0 bis 10% gespült wurde. Die Streifen werden dann in der kurzen Richtung zweimal längs derselben Falte umgebogen. Wenn kein Aufplatzen und keine Rissbildung erfolgen, wird die Folie als zufriedenstellend angesehen.

##### B) Heissseiegelbarkeit

Man bestimmt die Fähigkeit einer Folie ( $\geq$  2 Std. bei 27 bis 70% relativer Feuchte ins Gleichgewicht gebracht), an einer automatischen Verpackungsmaschine zu Packungen geformt zu werden, mit Hilfe eines Sentinel Pacemaker-Impulsheissseiglers (Modell 12 TP, Packaging Industries, Hyannis, Massachusetts). Die bewegliche obere Einspannklemme ist mit einem 0,32-cm-Band aus einer Nickel/Chrom-Legierung (Nichrome) ausgestattet. Sowohl die obere als auch die untere Klemme sind mit Teflon®-imprägniertem Glasgewebe ausgekleidet.

Ein doppelter, 2,54×10,2-cm-Streifen einer Folie mit einer Dicke von 0,0254 bis 0,0508 mm (1 bis 2 mils) wird bei einer

Impulsdauer von 3,5 Sek. (oder weniger) und einem Druck von 2,11 kg/cm<sup>2</sup> heissgesiegelt. Die Folie ist ausreichend heissseiegelbar, wenn sie

- (1) beim Versiegeln nicht brennt und
- 5 (2) ihr heissgesiegelter Bereich mindestens zweimal so fest wie die ungesiegelten Bereiche ist.

Das letztere Merkmal kann dadurch bestimmt werden, dass man versucht, den Siegelbereich auseinanderzuziehen. Wenn der Siegelbereich nicht eher auseinandergeht als ein ungesiegelter Bereich der Folie zerreiht, ist die Heissseiegelbarkeit befriedigend.

##### C) Fallfestigkeitstest an einer nassen Packung

Bei diesem Test wird das Verhalten einer 226,8 g (8 oz.) 15 schweren Packung während der Lagerung und groben Handhabung beim Transport simuliert.

Bleischrot (3,36 mm Durchmesser, 45 g) wird in einer Packung (5,08×5,08 cm in flachgelegtem Zustand) aus einer wasserlöslichen Folie mit einer Dicke von 0,0381 bis 0,0508 mm (1,5 20 bis 2 mils) heissversiegelt. Die Packung wird  $\geq$  5 Std. bei 55 bis 70% relativer Feuchte ins Gleichgewicht gebracht und dann in einer feuchtigkeitsdichten Hülle aus einem 0,0889 mm- (3,5 mil)-Schichtstoff aus Polyäthylen/Aluminiumfolie/Polyäthylen-Kraftpapier heissversiegelt. Die umhüllte Packung wird  $\geq$  15

25 Std. bei der gewünschten Temperatur ins Gleichgewicht gebracht und dann rasch aus 1,22 m Höhe auf einen Fliesenboden fallengelassen. Wasserlösliche Packungen, die bei -6 °C oder darunter unversehrt bleiben, bestehen den Test (andernfalls ist Versagen festzustellen). Packungen, die den Test bei -6 °C bestehen, jedoch bei -15 °C versagen, werden als «gut» bewertet. Die den Test bei -15 °C bestehenden Packungen erhalten die Bewertung «hervorragend».

##### D) Fallfestigkeitstest an der trockenen Packung

Dieser Test wird in derselben Weise wie der Fallfestigkeitstest an der nassen Packung mit der Ausnahme durchgeführt, dass die zur Konditionierung der Packung angewendete relative Feuchte 10 bis 15% beträgt. Wasserlösliche Packungen, die bei 25 °C oder darunter unversehrt bleiben, bestehen den Test 40 (ansonsten wird Versagen festgestellt). Packungen, die den Test bei 25 °C bestehen, jedoch bei 10 °C versagen, werden als «gut» bewertet. Als «hervorragend» gelten Packungen, die den Test bei 10 °C oder darunter bestehen.

##### 45 V. Hilfs-Verpackungstests

###### A) Zugeigenschaften

Die Zugeigenschaften und die prozentuale Dehnung werden an 2,54×5,08 cm grossen Folienstreifen mit Hilfe eines Instron-Testgeräts bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5,08 cm/Min. bestimmt.

###### B) Spannungs-Beigefestigkeit

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit unter Spannung wird eine 10,2×17,8 cm grosse Folie 24 Std. bei einer vorgegebenen 55 relative Feuchte konditioniert. 2,54 cm breite Streifen werden dann jeweils an den 17,8 cm langen Rändern zwischen zwei parallelen, gummiausgekleideten Einspannklemmen in einem Abstand von 1,27 cm voneinander und in derselben Ebene festgeklemmt. Der 5,08 cm breite, nicht eingeklemmte Folienbereich bildet zwischen den Klemmen eine U-Form. Man lässt die Anordnung in der gemeinsamen Ebene der Klemmen mit einer Drehzahl von 60 Upm um eine Mittellinie rotieren, die in der Ebene in der 10,2-cm-Richtung der Folie verläuft und durch das Zentrum der geschlossenen Klemmen hindurchgeht. Eine 60 Klemme wird fixiert. Die zweite Klemme (Gewicht 681 g) wird unter Wahrung der Parallelität mit dem 1,27-cm-Abstand von der fixierten Klemme frei gleitend angeordnet und nur durch die getestete Folie gehemmt. Bei jeder halben Umdrehung der

Anordnung bewegt sich somit die bewegliche Klemme relativ zur fixierten Klemme und beseitigt den Durchhang von der Prüffolie. Dabei werden in der sich von Klemme zu Klemme erstreckenden Folie mehrere diagonale und parallele Falten erzeugt. Wenn die Klemmenebene vertikal verläuft, wird die Prüffolie eine Last von 681 g auferlegt. Die gleitende Klemme erteilt der Folie bei jeder halben Umdrehung (wenn sie von einer extremen Position zur anderen gleitet) eine Anfang-Stossbelastung. Jede halbe Umdrehung wird als ein Spannungs-Biegezyklus gezählt. Der Test ist beendet, wenn die Folienprobe reißt und es der beweglichen Klemme gestattet, einen Schalter zu betätigen, der den für die Rotation der Anordnung verwendeten Strom abschaltet. Folien, die Biegezyklen von  $\geq 200$  ohne Reissen standhalten, sind zufriedenstellend.

### C) Gleitvermögen

Man bestimmt die Leichtigkeit, mit der die extrudierten Folien über starre Oberflächen (z. B. einen Formkranz oder ein Rohr einer vertikalen, herstellenden und füllenden (make-and-fill) Verpackungsmaschine) gleiten, durch Messung des kinetischen Reibungskoeffizienten (C.O.F.) der Folie. Die Folie wird mindestens 2 Std. bei 25 °C und 50% relativer Feuchte konditioniert. Ein 5,08 cm (2 in.) breiter Folienstreifen wird mit einem Klebeband flach auf einer mit einer Geschwindigkeit von 15,24 cm/Min. (6 in/min) vorgetriebenen Plattform in der Weise befestigt, dass die Bearbeitungsrichtung der Folie mit der Vorschubrichtung der Plattform fluchtet. Dann wird ein 2252 g schwerer, scheibenförmiger Stahlblock mit einem Durchmesser von 6,985 cm (2,75 in.), der eine bearbeitete, ebene Oberfläche aus korrosionsbeständigem Stahl aufweist, auf die Folie gelegt und an einen Kraftmesser angeschlossen. Man bestimmt die dynamische Durchschnittskraft. Der Reibungskoeffizient ist der Quotient aus dem Kraftwert durch das Blockgewicht. Reibungskoeffizienten  $\leq 0,3$  sind zufriedenstellend. (Ein für den beschriebenen Test geeignetes Prüfgerät ist der Reibungskoeffizient-Tester D-1055 von Kayeness, Inc., Downingtown, Pennsylvania).

Das Gleitvermögen einer  $\geq 2$  Std. bei 25 °C und 50% relativer Feuchte ins Gleichgewicht gebrachten Folie kann manuell durch Gegeneinanderreiben der einander zugekehrten Oberflächen eines gefalteten Folienstücks zwischen Daumen und Zeigefinger abgeschätzt werden. Wenn die Folienoberflächen übereinandergleiten, ist das Gleit- bzw. Rutschvermögen der Folie zufriedenstellend.

Aus den erfundungsgemäßen Massen durch wässriges Giessen hergestellte Folien bestehen sämtliche Tests I, II A), II B), III A), III B), IV A) und IV B) sowie die Tests IV C) und/oder IV D). Aus den bevorzugten erfundungsgemäßen Massen durch wässriges Giessen erzeugte Folien bestehen auch den Test V C).

Während einige aus erfundungsgemäßen Massen durch Schmelzextrusion hergestellte Folien den Test II B) nicht bestehen, sind sämtliche aus allen erfundungsgemäßen Massen schmelzextrudierten Folien allen solchen durch wässriges Giessen erhaltenen Folien hinsichtlich sämtlicher übrigen Tests gleichwertig oder überlegen. Außerdem sind schmelzextrudierte Folien, die den Test II A), jedoch nicht den Test II B), bestehen, unter Einsatzbedingungen, bei denen üblicherweise ein gründliches Bewegen vorgenommen oder Wasser mit einer Temperatur von mehr als 4 °C verwendet wird (z. B. in den warmen Citrusanbaugebieten, bei denen Wassertemperaturen im Bereich von 15 bis 25 °C zu herrschen pflegen), genügend wasserlöslich. In solchen Fällen werden schmelzextrudierte Folien wegen ihrer höheren Festigkeit im Vergleich zu durch wässriges Giessen erhaltenen Folien bevorzugt; dies gilt insbesondere dann, wenn ein austrocknendes Material (wie in Pestizid) in der Folie verpackt wird.

Man kann bestimmte Massnahmen ergreifen, um die Löslichkeit von aus erfundungsgemäßen Massen erzeugten

schmelzextrudierten Folien möglichst stark zu erhöhen. Im Verarbeitungsbereich sollten Scherkräfte bei der Pelletisierung so weit wie möglich ausgeschaltet werden, da eine zu starke Scherwirkung die Kristallisation und/oder Phasentrennung auf lösen kann. Auch bei der Folienextrusion soll man die erfundungsgemäßen Massen möglichst vollständig zum Schmelzen bringen, um jegliche, bei der Pelletisierung gebildeten Kristalle zu zerstören. Die Extrusion soll unter geringer Scherwirkung erfolgen, und das bei der Folienextrusion erhaltene amorphe Schlauch- oder Flächengebilde soll unmittelbar nach dem Recken bis zur endgültigen Foliedicke rasch abgeschreckt werden. Was die Rezeptur betrifft, können oberflächenaktive Mittel oder Dispergiermittel als Kristallisatoinshibitorien und/oder Löslichkeitssförderer verwendet werden.

Die aus den erfundungsgemäßen Massen hergestellten Folien besitzen im Vergleich zu den herkömmlichen Folien eine höhere Zähigkeit (Zugeigenschaften, Spannungs-Biegefestigkeit und Zerreissfestigkeit), weisen eine geringere Gelmenge an der extrudierten Folienoberfläche auf und sind wegen ihrer besseren Führung (tracking) und Heissseigelbarkeit leichter in automatischen Verpackungsverfahren einsetzbar. Die verbesserte Feuchtpackungs-Fallfestigkeit der aus den erfundungsgemäßen Folien hergestellten Packungen hat zur Folge, dass die Packungen bei niedrigeren Temperaturen ohne Reissen transportiert und gehandhabt werden können; dadurch werden dem Verbraucher eine höhere Sicherheit und Wirtschaftlichkeit geboten. Die verbesserte Trockenpackungs-Fallfestigkeit der aus den am meisten bevorzugten erfundungsgemäßen Folien hergestellten Packungen besagt, dass die Feuchtigkeitskonditionierung der Folie und/oder der kaltwasserlöslichen Packung während der Folienherstellung und bei automatischen Verpackungsvorgängen weniger kritisch ist. Die teuren feuchtigkeitssicheren Hüllen für die erfundungsgemäßen, kaltwasserlöslichen Folienpackungen können durch billigere Hüllen (z. B. aus Polyäthylen) ersetzt werden. Außerdem können Pestizide, die dazu neigen, die bekannten Folien auszutrocknen und zu verspröden, mit Hilfe der am meisten bevorzugten erfundungsgemäßen Folien unter nur geringer Verschlechterung der Niedertemperatur-Packungs-Fallfestigkeit verpackt werden.

### Beispiel 1

#### A) Herstellung der Pulverbeschickung für die Schmelzextrusion

Folgende Pulvermaterialien werden in einen Bandmischer mit einem Fassungsvermögen von 85 Ltr. eingespeist:

11,34 kg Elvanol®-51-05 G, ein Polyvinylalkohol mit niedrigem Molekulargewicht (Viskosität 4 bis 6 cPs, Verseifungsgrad 87,7 bis 89,7 Mol-%);

7,94 kg Elvanol®-52-22 G, ein Polyvinylalkohol mit mittlerem Molekulargewicht (Viskosität 21 bis 25 cPs, Verseifungsgrad 87,2 bis 89,2 Mol-%); und

3,402 kg eines Vinylalkohol/Methylmethacrylat-Co-Polymeren (Viskosität 20 bis 35 cPs, Verseifungsgrad 99,5 bis 100 Mol-%).

Eine Lösung von 4,54 kg Union Carbide Carbowax 400® (Polyäthylenglykol mit einem Zahlendurchschnittsmolekulargewicht von 380 bis 420) in 1,13 kg Wasser wird auf das vorgenannte Pulvergemisch unter Umrütteln aufgesprührt. Das Wasser fördert eine rasche Absorption des Polyäthylenglykols durch die Polymeren und erhöht die Fließfähigkeit der erhaltenen Pulvermischung.

#### B) Verarbeitung zu Pellets: Doppelschneckenextrusion der Pulverbeschickung

Die vorgenannte Pulverbeschickung wird aufgrund ihrer Schwerkraft durch den Einfülltrichter in einen Doppelschnecken-Schmelzextruder (Sentinel E-50, Modell 20 T, Packaging

Industries; Hyannis, Mass.) eingespeist, der einen L/D-Wert von 16:1, ein Luftloch in der Mitte und eine Form mit zwei einen Durchmesser von 3,175 mm aufweisenden Löchern (Pelletsierungsschnecken: E-50-2) aufweist.

Man arbeitet bei folgenden Extrusionsbedingungen: Zylinder/Form-Temperaturen 181 bis 210 °C bei 14 Upm; an das Luftloch wird ein Teilvakuum von 48,26 cm angelegt; es ergeben sich eine Temperatur der Schmelze von 228 °C und ein Druck von 42,18 kp/cm<sup>2</sup>.

Durchscheinende, hellgelbe Stränge werden mit einer Austragsgeschwindigkeit von 6,35 kg/Std. hergestellt, mit Luftbürsten abgeschreckt, mit einem Förderband transportiert und in derselben Verarbeitungsstrasse (in-line) zu Pellets mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 0,5% zerhackt.

#### C) Doppelschnecken-Blasfolienextrusion

Die Pellets werden (bei geschlossenem Luftloch) in einen Extruder desselben Typs wie unter B), der jedoch mit einer ringförmigen Form eines Durchmessers von 10,16 cm und Siebpackungen mit den lichten Maschenweiten 840/420/250/177/840 µm (20/40/60/80/20 mesh) ausgerüstet ist, eingespeist. Die Extrusionsbedingungen sind folgende: Schneckendrehzahl: 9 Upm; Zylinder/Form-Temperaturen: 199 bis 223 °C; es ergeben sich eine Temperatur der Schmelze von 212 °C und ein Druck von 217,93 kg/cm<sup>2</sup>.

Der vertikal austretende geschmolzene Schlauch wird mit Hilfe eines Luftrings abgekühlt, mit Luft aufgeblasen, kollabieren lassen, abgequetscht und zu einer Aufwickelrolle transportiert. Es wird ein kollabiertes Schlauchmaterial erzeugt, das nach dem Aufschlitzen eine Folie mit einer flachgelegten Breite von 34,29 bis 38,10 cm und einer Dicke von 0,0254 bis 0,0762 mm ergibt (die Schwankungen der Foliebreite und -dicke sind auf das unterschiedliche Ausmass des Aufblasens des Schlauchmaterials zurückzuführen). Die erhaltene Folie ist klar bis durchscheinend und weist weniger Falten und Gel als eine zum Vergleich dienende, entsprechende Blasfolie auf, die 100 Gew.-Teile Elvanol®-51-05 und 15 Gew.-Teile Polyäthylen-glykol 400 enthält. Ein Prüfling dieser Folie mit einer Stärke von 0,0254 mm ergibt beim Test II B) (Folienscheiben-Kaltwasserlöslichkeit) eine Fallzeit von 0,12 Min. und eine Auflösungsgeschwindigkeit von 55,12 Min./mm.

#### Beispiel 2

Durch Aufschlitzen eines Teils des gemäss Beispiel 1 hergestellten, zusammengefallenen Schlauches wird eine Folie mit einer Breite von 37,465 cm hergestellt. Die Folie wird auf Pappkerne zu Folienrollen aufgewickelt. Aus einer Folienrolle werden in einer Verpackungsvorrichtung leere «Kissenpackungen» hergestellt, wobei der längsseitige Rand der Folie um 1,905 cm überlappt und zu einem Längssaum heissgesiegelt wird. Ausserdem werden an einer automatischen, vertikalen Verpackungsmaschine, die bei intermittierender Bewegung die Packungen gleichzeitig erzeugt, füllt und versiegelt, in Abständen von jeweils 0,305 cm durch Heissseigeln Querverbindungen hergestellt, wodurch pro Minute 10 bis 15 Packungen erhalten werden. Die Querverbindungen werden mit einem Nichrome-Bandimpulssiegelement erzeugt, während die Längsverbindungen mit einem konstant beheizten Stabsiegelement hergestellt werden. Beide Siegelemente sind mit einem mit Teflon® imprägnierten Glasgewebe ausgekleidet. Bei 50% relater Feuchte sind die Führung (tracking) über die Walzen, das Gleiten über den Formkranz und das Formrohr und die Heissseigenschaften besser als bei einer Vergleichsfolie, die gemäss der DT-OS 2 500 169 aus einem Polyvinylalkohol mit niedrigem Molekulargewicht, Carbowax® 400 und Zeolex® als Gleitmittel hergestellt wird.

#### Beispiel 3

##### Standardtest II A)

Gemäss Beispiel 2 hergestellte Folien-Kissenpackungen werden mit einem pulverigen Pestizid gefüllt und dem Standardtest II A) bei einer Pumpgeschwindigkeit von 3,785 Ltr./Min. getestet. Dabei ergeben sich eine «Reisszeit» von 0,35 Min. und eine «Ablösungszeit» von 0,65 Min. (die Packung versinkt). Nach 1,85 Min. hat sich die Folie vollständig gelöst. Es wird kein Gel gefunden, wenn man anschliessend den Behälterinhalt durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,297 mm pumpt, nachdem 14 Min. verstrichen sind.

#### Beispiel 4

##### Lagerung der gefüllten Packung und Versprühen

15 Eine heissgesiegelte Kissenpackung mit einer flachgelegten Breite von 18,415 cm und einer Höhe von 12,7 cm wird gemäss Beispiel 2 hergestellt und mit 226,8 g des Insektizids Lannate® 90 WD (Methomyl) gefüllt. Die Packung wird bei 50% relater Feuchte konditioniert und anschliessend in einer Hülle heissversiegelt. Die gesamte Packung wird 21 Tage bei 45 °C in einem Ofen gealtert, wodurch eine etwa einjährige Lagerung des Pestizids simuliert wird. Die chemische Analyse ergibt, dass sich der Wirkstoffgehalt während der Lagerung nicht ändert.

Die unversehrte, gealterte Packung lässt sich leicht aus der 25 Hülle entnehmen und besteht den Sprühbehältertest (Standardtest II A).

#### Beispiel 5 bis 11

5. Gemäss Beispiel 2 werden in zweifacher Ausfertigung 30 heissgesiegelte Kissenpackungen mit einer flachgelegten Breite von 16,19 cm und einer Höhe von 12,7 cm hergestellt und die Packungen werden jeweils mit 113,4 g Benlate® (Benomyl) gefüllt und mit einer Hülle aus Kraftpapier/Polyäthylen/Metallfolie versehen.

35 6. Beispiel 5 wird unter Verwendung von 113,4 g Manzate®-D (Maneb) anstelle von Benlate® (Benomyl) wiederholt.

7. Beispiel 5 wird unter Verwendung von 113,4 g Manzate®-299 (Fungizid; Koordinationsprodukt von Zinkionen mit Mangan-äthylen-bis-dithiocarbamat) anstelle von Benlate® 40 (Benomyl) wiederholt.

8. Gleiche, heissgesiegelte Kissenpackungen wie jene von Beispiel 5 werden jeweils mit 113,4 g Belate® (Benomyl) gefüllt und jeweils in 0,68 kg von Manzate®-D (Maneb) eingebettet, das sich in einem aus Kraftpapier/Polyäthylen/Metallfolie bestehenden Zwickelbeutel mit einer flachgelegten Breite von 13,97 cm und einer Höhe von 25,4 cm befindet.

9. Beispiel 8 wird unter Verwendung von Manzate®-200 (Fungizid) anstelle von Manzate®-D (Maneb) wiederholt.

10. heissgesiegelte Kissenpackungen mit einer flachgelegten Breite von 16,19 cm und einer Höhe von 35,56 cm werden gemäss Beispiel 2 hergestellt, jeweils mit 0,576 kg Benlate® (Benomyl) gefüllt und in 3,402 kg Manzate®-D eingebettet, das sich in einem aus Kraftpapier/Polyäthylen/Metallfolie bestehenden Zwickelbeutel mit einer flachgelegten Breite von 27,94 cm und einer Höhe von 50,8 cm befindet.

11. Beispiel 10 wird unter Verwendung von Manzate®-200 (Fungizid) anstelle von Manzate®-D (Maneb) wiederholt. Die Packungen der Beispiele 5 bis 11 werden jeweils 21 Tage in einem Ofen bei 45 °C gealtert. Anschliessend öffnet man eine Packung jedes Beispiels. Die chemische Analyse des Pestizidinhalts jeder geöffneten Packung ergibt, dass die Alterung keine Verschlechterung der Dispersionseigenschaften oder der Pestizidanalysenwerte (Wirkstoffgehalt) bewirkt hat.

Die übrigen Packungen der Beispiele 5 bis 11 werden 65 jeweils bei 10 °C ins Gleichgewicht gebracht und anschliessend mit der flachen Seite nach unten aus einer Höhe von 1,22 cm herabfallen gelassen. Keine Packung reisst bei diesem Falltest.

Nach dem Falltest wird der Inhalt der Kraftpapier/Poly-

äthylen/Folie-Packungen von Beispiel 5 bis 9 dem Test II A) unterworfen. Dabei werden die aus Tabelle I ersichtlichen Ergebnisse erzielt:

Tabelle I

Beispiel	Zeit in Minuten		
	Reissen	Ablösung	vollständige Auflösung
5	1,2	1,0	10,5
6	0,6	1,1	8,0
7	1,0	1,5	10,0
8	2,4	3,0	11,9
9	2,5	3,1	11,9

### Beispiel 12 Hilfs-Verpackungstests

Eine gemäss Beispiel 1 hergestellte Folie wird den Standardtests V A), B) und C) unterworfen. Es werden die aus Tabelle II ersichtlichen Resultate erzielt:

Tabelle II

Dehnung*, %	143/173 %
Zugmodul*, kg/cm <sup>2</sup>	9251,5/4323,4 (131600/61500)
Streckgrenze*, kg/cm <sup>2</sup>	217,9/210,9 (3100/3000)
Zugfestigkeit*, kg/cm <sup>2</sup>	653,8/302,3 (9300/4300)
Anzahl der Biegezyklen*	730/860
Gleitkoeffizient*	0,23

\* Bearbeitungs- bzw. Maschinenrichtung/Querrichtung

### Beispiel 13

Folgende Komponenten (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Harzgemisch) werden in einen Bandmischer eingespeist:  
50 Teile Gelvatol®20-30 (Polyvinylalkohol mit niedrigem Molekulargewicht, einer Viskosität von 4 bis 6 cPs und einem Verseifungsgrad von 85,5 bis 88,7 Mol-%);

35 Teile Gelvatol®20-60 (Polyvinylalkohol mit mittlerem Molekulargewicht, einer Viskosität von 21 bis 25 cPs und einem Verseifungsgrad von 85,5 bis 88,7 Mol-%);

15 Teile des Copolymeren von Beispiel 1;  
25 Teile Carboway 400® (Polyäthylenglykol);  
1 Teil Zeolex® 23-A (hydratisiertes Natriumsilikoaluminat);  
0,1 Teil Calciumstearat; und  
5 Teile Wasser (auf die feste Mischung während des Vermengens im Bandmischer aufgesprührt).

Die obige Pulvermischung wird in einen Doppelschnecken-Schmelzextruder (Werner and Pfleiderer Corp., Waldwick, N.J.) eingespeist, der einen L/D-Wert von 44:1, gleichsinnig rotierende Schnecken mit einer Mischschneckenbauweise mit mehreren Knetblöcken, 5 Zylinderabschnitte, wobei die der Form am nächsten liegenden beiden Abschnitte Belüftungslöcher aufweisen, und eine Form mit 10 Löchern eines Durchmessers von 4,762 mm aufweist.

Es werden folgende Extrusionsbedingungen angewendet: Zylinder/Form-Temperaturen 185 bis 230 °C bei 280 Upm, Durchsatz 69,85 kg pro Stunde und resultierender Druck 0 bis 1,7575 kg/cm<sup>2</sup>.

Die in der vorgenannten Weise erzeugten Pellets werden in einen Wellex Low Boy-Schmelzextruder (Wellex, Inc., Bluebell, PA) eingespeist, der eine einen Durchmesser von 6,35 cm aufweisende Standardschnecke mit einem Maddox-Mischkopf und einen L/D-Wert von 30:1 aufweist und mit einer 420/177/177 µm (40/80/80 mesh)-Siebpackung sowie einer einen Durchmesser von 15,24 cm aufweisenden Victor-Ringform bei auf 0,762 mm eingestellten Spalt ausgestattet ist.

Es werden Blasfolien unter folgenden Extrusionsbedingungen hergestellt: Zylinder/Form-Temperaturen 165 bis 205 °C bei 60 Upm, Temperatur der Schmelze 200 bis 215 °C, wobei ein Druck von 231,99 bis 372,59 kg/cm<sup>2</sup> bei einem Durchsatz von 45,36 kg pro Stunde resultiert.

Bei der Blasfolienextrusion werden 2721,6 kg Pellets, die durch Fallspeisung zugeführt werden, verarbeitet. Das aus der Form vertikal nach oben als dicker Schlauch austretende Extrudat wird mit Hilfe eines Luftkranzes, aus dem Luft auf den Schlauch geblasen wird, zum Erstarren gebracht. Der Schlauch wird mit Hilfe von einstellbaren, überkreuzten Führungsstangen zentriert. Luft, die aus in den Stangen befindlichen Löchern austritt, bildet ein Kissen, über das der Schlauch gleitet. Der Schlauch wird mit Luft aufgeblasen, durch Führen durch einen schrägen, jalousieartigen Rahmen allmählich zusammengelegt und mit Walzen abgekniffen, so dass ein kollabierter Schlauch mit einer flachgelegten Breite von 38,1 bis 48,26 cm erhalten wird.

Der zusammengelegte Schlauch wird durch Walzen mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 101,6 bis 152,4 cm/Min. zur Aufwickleinrichtung transportiert. Der Grad, mit welchem der Schlauch vor dem Abkneifen aufgeblasen wird, und die Abzugsgeschwindigkeit werden so geregelt, dass eine durchschnittliche Wanddicke in zusammengelegtem Zustand von 0,0381 bis 0,0508 mm bei einer Ausbeute von 92% (bezogen auf das Gewicht des in den Folienextruder eingespeisten Polymers) erzielt wird. Der zusammengelegte Schlauch wird mit stationären Messern doppelt aufgeschlitzt, delaminiert und in der selben Verarbeitungsstrasse aufgewickelt, wobei zwei Vorratsrollen der Folie mit einer Breite von 34,925 cm erhalten werden.

Aus der Folie werden dann gemäss Beispiel 5 Kissenpackungen hergestellt. Diese Packungen werden jedoch mit 0,227 bis 0,68 kg Benlate® (Benomyl) gefüllt. Da der Verpackungsvorgang mehrere Tage in Anspruch nimmt, schwankt die relative Feuchte während des Vorgangs zwischen 30 und 60%. Unter diesen Bedingungen sind die Führung (tracking) über die Walzen, das Gleiten über den Formkranz und das Formrohr und die Heissseigenschaften besser als bei der Vergleichsprobe (wie in Beispiel 2).

Die erhaltenen Packungen werden in Citrusanbaugebieten in herkömmlichen Misch- und Sprühvorrichtungen eingesetzt. Die 0,68 kg schweren, löslichen Beutel werden in Zwinkelbeutel aus Kraftpapier/Polyäthylen/Metallfolie eingehüllt. Die Pakungen überstehen einen Querfeldeintransport bei kalter Witterung und werden dann unversehrt in Sprühbehälter gegeben, ohne dass es zu einer schädlichen Staubbildung kommt. Bei Wassertemperaturen von 18,9 bis 24,4 °C lösen sich die Pakungen vollständig mit genügend hoher Geschwindigkeit, dass bei den herkömmlichen Mischprozessen keine Verzögerungen auftreten. Die Lösungsgeschwindigkeiten sind sogar bei der Zugabe einer Vielzahl von Behälterhilfsstoffen und anderen Pestiziden (wie Sprühölen, Metallsalzen, Maneb, Manzate®-200-Fungizid oder Methomyl) zufriedenstellend. Es werden verschiedene, 1135,5 bis 3785 Ltr. fassende Behälter (Abgabe 37,85 Ltr.) verwendet, deren Inhalt mechanisch oder durch einen Nebenkreislauf in Bewegung gehalten wird. Nach 1,2 bis 3,5 Min. wird mit dem Versprühen der Behältergemische begonnen, ohne dass am Sieb oder an der Düse eine Rückstandsbildung oder Verlegung aufgrund von ungelösten Folienstücken erfolgen.

Der Sprühbehältertest II A) ergibt eine Reisszeit von 0,5 Min. und eine Ablösungszeit von 1,1 Min; der Test ist nach 11,5 Min. beendet. Ein modifizierter Folienscheiben-Test II B) (durchgeführt mit Wasser von 25 °C in einem 1-Liter-Becherglas bei einer solchen Röhrgeschwindigkeit, dass ein 4 cm tiefer Wirbel entsteht) wird an Scheiben mit einer Dicke von 0,0457 mm durchgeführt; dabei ergeben sich eine Fallzeit von 0,3 Min.

und eine Auflösungsgeschwindigkeit von 153,54 Min./mm. Der Standardtest II B) ergibt eine Geschwindigkeit von 590,55 Min./mm bei 4 °C. Die wasserlöslichen Packungen bleiben beim Nasspackungs-Fallfestigkeitstest (IV C) bei -15 °C und beim Trockenpackungs-Fallfestigkeitstest (IV D) bei 0 °C unversehrt.

#### Beispiel 14 und 15

Man stellt zwei gleiche Massen wie in Beispiel 13 mit der Ausnahme her, dass beide Massen jeweils 0,05 Teile Calciumstearat sowie die Masse von Beispiel 14 1 Teil Pluronic®F 108 (oberflächenaktives Mittel) und die Masse von Beispiel 15 1 Teil Plurafac®A 24 (oberflächenaktives Mittel) enthalten. Pluronic®F 108 (Handelsprodukt von BASF Wyandotte Corporation) ist ein flockiges Material, das aus 80% Polyoxyäthylengruppen und 20% Polyoxypropylengruppen besteht und ein Molekulargewicht von etwa 16 250 aufweist. Plurafac®A 24 (Handelsprodukt von BASF Wyandotte Corporation) ist ein geradkettiger, primärer, aliphatischer oxyalkylierter Alkohol mit einer HLB-Zahl (HLB = Hydrophil/Lipophil-Verhältnis) von 6.

Beide Massen werden in einer ähnlichen Pelletisierungsvorrichtung (Werner and Pfeiderer) wie in Beispiel 13, die jedoch eine Schnecke mit einem Durchmesser von 28 mm, einen L/D-Wert von 28:1 und eine Form mit zwei Löchern eines Durchmessers von 4,762 mm aufweist, zu Pellets verarbeitet. In Beispiel 14 betragen die Zylinder/Form-Temperaturen 49 bis 239 °C und die Temperatur der Schmelze 257 °C bei einer Abgabegeschwindigkeit 1,81 kg pro Stunde bei 250 Upm. In Beispiel 15 betragen die Zylinder/Form-Temperaturen 85 bis 239 °C und die Temperatur der Schmelze 261 °C, während die Abgabegeschwindigkeit 7,71 kg pro Stunde bei 250 Upm und einem Druck von 17,58 kg/cm<sup>2</sup> ausmacht. Die Pelletisierungsvorrichtung beinhaltet zwei Zylinderabschnitte, wobei der der Form am nächsten liegende Abschnitt belüftet ist.

In beiden Beispielen wird eine Blasfolie durch Schmelzextrusion unter Verwendung eines Killion-Einschneckenextruders (Killion Extruders, Inc., Verona, M.J.), der eine eine stufenweise Verdichtung bewirkende Schnecke mit einem Durchmesser von 2,54 cm und einem L/D-Wert von 20:1 und eine Ringform eines Durchmessers von 1,905 cm mit einem Austrittsspalt von 0,381 mm aufweist, hergestellt. Die Zylinder/Form-Temperaturen betragen 140 bis 230 °C (Beispiel 14) bzw. 100 bis 250 °C (Beispiel 15); die Temperatur der Schmelze beträgt 235 °C (Beispiel 14) bzw. 228 °C (Beispiel 15) bei einer Schneckendrehzahl von 45 (Beispiel 14) bzw. 48 (Beispiel 15) und einem Druck von 494,21 kg/cm<sup>2</sup> (Beispiel 14) bzw. 49,21 bis 56,24 kg/cm<sup>2</sup> (Beispiel 15). Es wird ein zusammengelegter Schlauch mit einer flachgelegten Breite von 7,62 bis 10,16 cm und einer Dicke von 0,0254 bis 0,0762 mm erzeugt.

Der Standardtest II B) ergibt eine Fallzeit von 0,15 Min. und eine Auflösungsgeschwindigkeit von 90,55 Min./mm für eine Scheibe mit einer Dicke von 0,0559 mm (Beispiel 14) bzw. eine Fallzeit von 0,8 Min. und eine Auflösungsgeschwindigkeit von 106,3 Min./mm für eine 0,03175 mm dicke Scheibe (Beispiel 15). In beiden Beispielen bestehen die Folien den Nasspackungs-Fallfestigkeitstest (IV C) bei -15 °C sowie den Trockenpackungs-Fallfestigkeitstest (IV D) bei 0 °C.

#### Beispiel 16

In entsprechenden Vorrichtungen wie in den Beispielen 14 und 15 werden aus Massen, die 45 Teile des erwähnten Polyvinylalkohols mit niedrigem Molekulargewicht, 35 Teile des erwähnten Polyvinylalkohols mit mittlerem Molekulargewicht, 20 Teile des erwähnten Copolymeren, 25 Teile des erwähnten Polyäthylenglykols, 1 Teil des erwähnten hydratisierten Natriumsilikat und 0,02 Teil Calciumstearat enthalten, Pellets hergestellt und durch kombiniertes Blasen und Extrudieren zu Folien verarbeitet. Die Arbeitsbedingungen sind folgende:

Zylinder/Form-Temperaturen 100 bis 250 °C, Temperatur der Schmelze 250 °C, Schneckendrehzahl 250 Upm; Druck 1,758 kg/cm<sup>2</sup>, Durchsatz 1,36 kg/Std. Der Folienscheiben-Löslichkeitstest bei 25 °C ergibt für eine Scheibe mit einer Dicke von 0,0508 mm eine Fallzeit von 0,55 Min. und eine Auflösungsgeschwindigkeit von 66,93 Min./mm.

#### Beispiel 17 bis 19

Blasfolien werden mit Hilfe eines mit stufenweiser Verdichtung arbeitenden Einschneckenextruders des für Polyäthylen verwendeten Typs (Hartig-Extruder Modell 1027 von Hartig Machine Co., Hillside, N.J.; Verhältnis (ratio) 7,69, L/D-Wert = 20:1; Zylinderdurchmesser = 5,08 cm) der mit einer ringförmigen Folienform eines Durchmessers von 10,16 cm ausgestattet ist, hergestellt. Die Blasfolien werden aus mit einem Bandmischer vermengten Ausgangsmaterialien mit den aus Tabelle III ersichtlichen Zusammensetzungen hergestellt:

20

Tabelle III

Bei- spiel	Harzmischung			Weichmacher Carbowax 400® (Polyäthylenglykol) Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Harz- mischung
	20-30	20-60	Copoly- meres von Bei- spiel 1	
	Gew.-%	Gew.-%		
17	50	35	15	20
18	55	35	10	20
19	50	40	10	20

Man arbeitet bei Zylinder/Form-Temperaturen von 175 bis 225 °C, Temperaturen der Schmelze von 233 bis 243 °C, einer Schneckendrehzahl von 55 bis 67 Upm und Drücken von 80,845 bis 105,45 kg/cm<sup>2</sup>.

Aus gemäss Beispiel 17 bis 19 erzeugten Folien werden heissgesiegelte Kissenpackungen hergestellt und mit 226,8 g Lannate®90 WD (Methomyl) gefüllt. Die Packungen werden mit 54% relativer Feuchte ins Gleichgewicht gebracht und dann in eine feuchtigkeitsdichte Hülle aus Kraftpapier/Metallfolie/Polyäthylen gegeben. Die Hülle wird heissversiegelt. Die erhaltenen Packungen werden in vier Kammern eines Pappbehälters gegeben, und die ganze Anordnung wird auf -6 °C abgekühlt. Der gefüllte Behälter wird dann dreimal aus einer Höhe von 1,22 m auf einen Betonboden herabfallengelassen (einmal auf seine Unterseite und zweimal auf seine Seitenflächen). Nach dem Öffnen der Hüllen stellt man fest, dass die wasserlöslichen Packungen unversehrt geblieben sind. Eine schmelzextrudierte Vergleichsfolie aus 100 Gew.-Teilen Gelvatol 20-30, 16 Gew.-Teilen Carbowax®400 (Polyäthylenglykol), 1 Gew.-Teil Zeolex®23 A (hydratisiertes Natriumsilikat) und 0,15 Gew.-Teil Magnesiumstearat ergibt Packungen, die beim vorgenannten Falltest reissen.

#### Beispiel 20 bis 21

Aus Massen mit den aus Tabelle IV ersichtlichen Zusammensetzungen werden durch wässriges Giessen Folien mit einer Dicke von 0,0381 mm hergestellt.

60

Tabelle IV

Elvanol® 51-05 G	52-22	Copolymeres von Beispiel 1 (Gew.-%)	Polyäthylenglykol 400 (Gew.-Teile)
Gew.-%	Gew.-%		
50	35	15	20
50	50	-	20

Heissgesiegelte Kissenpackungen (6,35×7,62 cm bzw. 2,5×3 in. in flachgelegtem Zustand) dieser Folien, die 10 g Fungizid Benlate® (Benomyl) enthalten, werden in in Glasgefäßen befindlichem Manzate® D (Maneb; Fungizid) eingebettet. Die gefüllten Gefäße werden 21 Tage in einem Ofen bei 45 °C gealtert. Nach der Entnahme ist an keinem der beiden Fungizide eine Verschlechterung der Dispersionseigenschaften oder des Wirkstoffgehalts erkennbar.

0,0508 mm dicke Folienstücke aus den gelagerten Packun-

gen ergeben beim Folienscheiben-Kaltwasserlöslichkeitstest (Standardtest II B) eine Fallzeit von 0,3 bis 0,35 Min. und eine Auflösungsgeschwindigkeit von 27,56 bis 39,37 Min./mm.

5 Beispiel 22 und 23

Die ungealterten Folien von Beispiel 20 und 21 sowie daraus hergestellte Packungen werden den Standardtests II A), II B), IV C) und IV D) unterworfen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle V ersichtlich.

10 Tabelle V

Bei- spiel	II A) (Minuten)			II B)	min/mm	mm	III A)	IV C)	IV D)
	Reiss- zeit	Ablö- sungs- zeit	Zeit bis zur vollständigen Auflösung						
22	0,35	0,6	7,0	0,35	25,20	0,0559	2,0	-6 °C: bestanden -15 °C: nicht bestanden	10 °C: bestanden
23	0,4	1,8	10,0	0,26	11,81	0,0444	2,5	-6 °C: bestanden	25 °C: bestanden

Beispiel 24 bis 29

Aus Massen mit den aus Tabelle VI ersichtlichen Zusammensetzungen werden durch wässriges Giessen Folien hergestellt (die Angaben sind Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Harzmischung).

25 Tabelle VII

Bei- spiel	II B)			III A)	IV C)	IV D)
	Bei- spiel	Fall- zeit (min)	min/ mm	mm	g/10 min	
24	24	0,15	15,35	0,0254	1,3	-6 °C: bestanden -15 °C: nicht be- standen
25	25	0,1	19,685	0,0254	1,6	-6 °C: 25 °C: bestanden bestanden
26	26	0,12	15,75	0,0317	1,8	-15 °C: 0 °C: bestanden bestanden
27	27	0,27	31,50	0,0330	1,5	-15 °C: 0 °C: bestanden bestanden
28	28	0,1	33,46	0,0254	2,4	-6 °C: - bestanden
29	29	0,2	15,75	0,0254	1,8	-6 °C: 10 °C: bestanden bestanden

\* Union Carbide Polyox® WRPA-3154 (hohes Molekulargewicht)

Die Folien von Beispiel 24 bis 29 und daraus hergestellte Packungen werden den Standardtests II B), III A), IV C) und IV D) unterworfen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle VII ersichtlich.

50 Packungen aus der Folie von Beispiel 27 werden dem Standardtest II A) unterworfen; dabei ergeben sich eine Reisszeit von 0,6 min, eine Ablösungszeit von 1,7 min und eine Zeit bis zur vollständigen Auflösung von 13,5 min.

Beispiel 30 und 31

Aus Massen mit den aus Tabelle VIII ersichtlichen Zusammensetzungen werden durch wässriges Giessen Folien hergestellt (die Angaben sind Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Harzmischung).

55 Tabelle VIII

Bei- spiel	Copolymeres				Polyäthylen- glykol 400
	Gelvatol® 20-30	20-60	von Beispiel 1		
30	40	50	10		20
31	50	35	15		25

65 Die Folien von Beispiel 30 und 31 sowie daraus hergestellte Packungen werden den Standardtests II A), II B), III A), IV C) und IV D) unterworfen. Es werden die aus Tabelle IX ersichtlichen Resultate erzielt.

Tabelle IX

Bei- spiel	II A) (Minuten)		Zeit bis zur vollständigen Auflösung	II B) Fallzeit (min)	min/mm	mm	III A) g/10 min	IV C)	IV D)
	Reiss- zeit	Ablö- sungs- zeit							
30	0,25	0,85	6,0	0,45	43,31	0,0356	2,6	-15 °C: bestanden	0 °C: bestanden
31	0,35	0,92	8,0	0,3	31,50	0,0444	3,8	-15 °C: bestanden	0 °C: bestanden