

①



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 657 108 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 65 D 65/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	8008/81	㉗ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	15.12.1981	
㉓ Priorität(en):	15.12.1980 US 216358	㉙ Erfinder: Sonenstein, Gerard G., Piscataway/NJ (US)
㉕ Patent erteilt:	15.08.1986	
㉗ Patentschrift veröffentlicht:	15.08.1986	㉛ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Wasserlösliches zusammenhängendes selbsttragendes Blatt.**

⑤⑦ Das in Wasser lösliche, zusammenhängende, selbsttragende Blatt ist aus einer homogenen Mischung aufgebaut, die einen wasserlöslichen Polyvinylalkohol und eine Polyacrylsäure enthält.

Dieses Blatt kann zum Verpacken von trockenen Waschmitteln und anderen wasserlöslichen Gebrauchsartikeln verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserlösliches, zusammenhängendes, selbsttragendes Blatt, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einer homogenen Mischung, enthaltend einen wasserlöslichen Polyvinylalkohol und eine Polyacrylsäure aufgebaut ist.
2. Blatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Polyacrylsäure im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt.
3. Blatt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polyvinylalkohol zu Polyacrylsäure 4:1 beträgt.
4. Blatt nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyvinylalkohol ein partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat mit einem Hydrolysegrad von 79 bis 95% und einem durchschnittlichen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 10 000 bis 50 000 ist und die Polyacrylsäure ein Molekulargewicht von 30 000 bis 400 000 besitzt.
5. Blatt nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyvinylalkohol ein partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat mit einem Hydrolysegrad im Bereich von 86 bis 89% und mit einem durchschnittlichen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 22 000 bis 31 000 ist und die Polyacrylsäure ein Molekulargewicht im Bereich von 100 000 bis 200 000 besitzt.
6. Blatt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einer Mischung aufgebaut ist, die zudem einen Weichmacher für die Polyvinylalkoholkomponente enthält.
7. Blatt nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher Tetraethylenglykol oder Polyglycerin ist.

Die Erfindung betrifft ein wasserlösliches, zusammenhängendes, selbsttragendes Blatt, das aus einer homogenen Mischung, die einen wasserlöslichen Polyvinylalkohol und eine Polyacrylsäure enthält, aufgebaut ist. Dieses Blatt kann zum Verpacken von trockenen Detergentien und anderen wasserlöslichen Gebrauchsartikeln verwendet werden.

Verpackungsmaterialien aus filmbildenden, wasserlöslichen Materialien sind bereits bekannt und werden seit vielen Jahren zum Verpacken von wasserlöslichen oder dispergierbaren trockenen, festen Materialien, die toxisch oder in anderer Weise schädlich für den Verbraucher sein können oder die schwierig in genauen Portionen einzuwiegen bzw. für den Verbrauch bequem zu handhaben sind, gebraucht. Beispiele für solche Materialien, die in wässrigem Medium gebraucht werden und die in wasserlöslichen Folien verpackt wurden oder zum Verpacken vorgeschlagen wurden, sind beispielsweise Reinigungsprodukte wie Waschmittel, Bleichmittel und ätzende Putzmittel, Pestizide wie Herbizide, Fungizide, Insektizide und Nematizide, die als wässrige Sprays angewandt werden sowie viele andere pulverige, wasserlösliche oder dispergierbare Chemikalien wie Rüsse, Pigmente, Farbstoffe usw., Lebensmittelprodukte u. dgl.

Eines der besonders intensiv untersuchten, wasserlöslichen, filmbildenden Materialien, das zum Verpacken derartiger pulverförmiger Materialien eingesetzt wird bzw. deren Verwendung für solche Zwecke befürwortet wird, ist Polyvinylalkohol (d. h. ein partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat). Bei Hydrolysegraden bis zu etwa 97 bis 99% ist Polyvinylalkohol in Wasser löslich, obwohl die Lösungsgeschwindigkeit zu gering ist, um von praktischem Interesse zu sein, insbesondere in kaltem Wasser.

In der Patentliteratur ist bereits über viele Versuche berichtet worden, durch die die Eigenschaften von wasserlöslichen Verpackungsfolien auf der Basis von Polyvinylalkohol verbessert werden sollten. So hat man beispielsweise eine Auswahl spezieller Weichmacher vorgeschlagen, z. B. in US-PS 2 948 697 (J. A. Robertson), US-PS 3 106 543 (J. N. Milne), US-PS 3 157 611 (M. K. Lindemann), US-PS 3 374 195 (T. S. Bianco et

al.), Modifizierungen oder Copolymerisierungen von Polyvinylalkohol in US-PS 3 300 546 (R. L. Baechtold), US-PS 3 441 547 und 3 505 303 (M. K. Lindemann) und US-PS 3 277 009 (M. Freifeld et al.) sowie bezüglich Mischungen von Polyvinylalkohol mit anderen Polymeren z. B. in US-PS 2 850 741 (I. M. Klein), US-PS 3 695 989 und 3 892 905 (R. E. Albert).

Jedoch waren keine dieser Bemühungen völlig zufriedenstellend in der Erreichung des Zieles, Folien zu schaffen, die ausreichend stabil gegenüber dem Abbau von physikalischen Eigenschaften sind, wenn sie unter Bedingungen wie relativ geringer Feuchtigkeit bei niedriger Temperatur oder relativ hoher Feuchtigkeit bei hoher Temperatur gelagert werden. So werden viele der bekannten Folien bei geringer Feuchtigkeit und niedriger Temperatur spröde und verlieren ihre Elastizität, was zu einem Verlust an Schlagfestigkeit und Zerreißfestigkeit führt. Ferner können sie auch ihre Klarheit und Heissiegelfähigkeit verlieren.

Unter den Bedingungen von hoher Feuchtigkeit und hoher Temperatur (z. B. bei 37,8°C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit) kann der Grad der Hydrolyse des Polyvinylalkohols auf Werte ansteigen, bei denen der Polyvinylalkohol nicht mehr wasserlöslich ist, oder die Folie kann zu weich und klebrig werden, um noch gelagert oder gehandhabt werden zu können. Die Folien können unter diesen Bedingungen bereits nach zwei Wochen wasserunlöslich werden.

Aus diesem Grunde ist es normalerweise erforderlich, dass die Folien unter speziell gesteuerten atmosphärischen Bedingungen gelagert werden oder dass spezielle wasserdichte, schützende Gleitfolien zwischen den Schichten der wasserlöslichen Polyvinylalkoholfolien vorgesehen werden, wie beispielsweise in US-PS 3 892 905 (Albert), siehe Spalte 3, Zeile 47 bis Spalte 4, Zeile 4 und Spalte 4, Zeilen 44 bis 54, beschrieben wird. Viele der bekannten Folien leiden unter geringer Alterungsstabilität, wenn sie mit alkalischen Substanzen in Berührung kommen, sogar bei mässig feuchten Bedingungen, z. B. 50% relativer Luftfeuchtigkeit. Solche Folien werden beispielsweise bereits nach 2 bis 3 Wochen wasserunlöslich.

Polyvinylalkohol ist mit den meisten anderen Polymeren nicht völlig verträglich und bildet daher keine vollständig homogenen Mischungen mit solchen Polymeren. Es ist daher schwierig, einheitlich transparente und mechanisch widerstandsfähige Folien unter Verwendung von Polyvinylalkohol herzustellen. Ferner besitzen die herkömmlichen Folien keine ausreichend hohen Lösungsgeschwindigkeiten in Wasser, vor allem in kaltem Wasser, d. h. bei Wassertemperaturen unter etwa 150°C, insbesondere bei oder nahe den Bedingungen von Eiswasser.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche Blätter bereitzustellen, die für Verpackungszwecke geeignet sind und die insbesondere hohe Löslichkeitsgeschwindigkeiten sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser besitzen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, wasserlösliche Blätter bereitzustellen, die insbesondere gegenüber Feuchtigkeit unempfindlich sind.

Ferner ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, wasserlösliche Blätter bereitzustellen, die insbesondere klar, transparent, nicht klebrig, leicht zu handhaben, heissiegelfähig, mechanisch widerstandsfähig und dabei nicht teuer in der Herstellung sind.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch ein wasserlösliches Blatt gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es aus einer homogenen Mischung, enthaltend wasserlöslichen Polyvinylalkohol und eine Polyacrylsäure, aufgebaut ist.

Im allgemeinen werden Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure im Gewichtsverhältnis (auf der Basis trockener Feststoffe) von etwa 10:1 bis 1:1 gemischt. Der Polyvinylalkohol ist vorzugsweise ein partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat mit einem Hydrolysegrad von weniger als etwa 96% und einem mittleren Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von etwa 10 000 bis 50 000. Die Polyacrylsäure ist bevorzugt ein homopolymeres der

Acrylsäure mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 30 000 bis 400 000 (durchschnittliches Molekulargewicht).

Es ist von Vorteil, wenn geringe Mengen von Weichmachern zur Herabsetzung der Glasübergangstemperatur T_g und der Sprödigkeitstemperatur T_f und nichtionogene Antischaummittel zum Unterdrücken der Schaumbildung während der Folienherstellung in die Polymermischung eingearbeitet werden. Im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit der wasserlöslichen Blätter kann ausserdem ein Biozid den die Polymeren und anderen Adjuvanzen enthaltenden Foliengiesslösungen zugefügt werden.

Die erfindungsgemässen wasserlöslichen Blätter sind insbesondere geeignet zur Verpackung pulverförmiger oder pulverisierter oder anderer fester trockener Materialien, die zum Gebrauch in wässrigen Lösungen aufgelöst oder suspendiert werden sollen, besonders dort, wo eine rasche Wasserlöslichkeit – auch bei Eiswassertemperaturen – erforderlich ist und insbesondere, wo eine fortdauernde Alterungsstabilität unter hohen und niedrigen Temperaturen und Feuchtigkeitsbedingungen und eine gute Festigkeit verlangt werden. Beispielsweise kann eine vorher abgemessene Menge eines pulverförmigen Waschmittels in einem versiegelten Beutel aus einem wasserlöslichen Blatt gelagert und einfach in die Waschmaschine gegeben werden. Der Beutel wird sich rasch bei Berührung mit dem Waschwasser auflösen und das Waschmittel freisetzen. Es bleibt von dem Beutel kein Rückstand zurück, der Leitungen, Ventile oder andere Teile der Waschmaschine oder andere Apparate mit den verwendeten Blätter verstopfen könnte. Die erfindungsgemässen Blätter auf Basis dieser Polymermaterialien sind insbesondere auch biologisch abbaubar und verursachen daher keine Umweltverschmutzungsprobleme.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Blätter kann in einfacher Weise durch Bildung einer wässrigen Lösung aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure und Ausgiessen der Lösung auf eine glatte Guss Oberfläche erfolgen. Mit Hilfe eines Rakels oder dergleichen kann die gewünschte Blattdicke erhalten werden. Nach Verdampfen des wässrigen Lösungsmittels bleibt ein klares transparentes und gleichmässig dünnes Blatt der Polymersmischung zurück, das leicht von der Guss Oberfläche abgestreift werden kann.

Die Guss Oberfläche kann aus jedem glatten und harten Material bestehen, beispielsweise aus Stahl, Aluminium, Glas oder einem Polymeren, z. B. einem Polyolefin, Polyester, Polyamid, Polyvinylchlorid, Polycarbonat oder Polyhalogenkohlenwasserstoff usw. Die Geschwindigkeit des Abdampfens des wässrigen Lösungsmittels kann durch Erhitzen der Guss Oberfläche oder dadurch, dass man die aufgetragene Beschichtungslösung beispielsweise heisser Luft oder Infrarotstrahlung aussetzt, erhöht werden. Die Guss Oberfläche kann eben sein, oder das Blatt kann auf einer standardisierten industriellen Foliengiessmaschine (vom Trommeltyp) mit anschliessender Ofentrocknung hergestellt werden.

Die wässrige Beschichtungslösung oder Giesslösung kann auf jede gewünschte Art hergestellt werden, beispielsweise kann der Polyvinylalkohol zuerst in Wasser gelöst werden und dann die Polyacrylsäure zu dieser Lösung zugefügt werden.

Der Polyvinylalkohol kann aber auch zu einer Lösung von Polyacrylsäure zugesetzt werden. Alternativ können auch die beiden Polymere zuerst miteinander vermischt und dann zu Wasser zugefügt werden. Die Wahl jedes besonderen Verfahrens wird im allgemeinen davon abhängen, in welcher Form die entsprechenden Polymeren im Handel erhältlich sind. Wenn z. B. der Polyvinylalkohol in Form einer wässrigen Lösung und die Polyacrylsäure als Pulver oder in Form von Kügelchen gekauft werden, dann wird man zweckmässigerweise das erstgenannte Mischverfahren anwenden.

Es wurde jedoch gefunden, dass bei Verwendung von im Handel erhältlichem granuliertem, teilweise hydrolysiertem

Polyvinylalkohol die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn man die Giesslösung der Polymersmischung herstellt, indem man zuerst das Granulat in einem Zweistufenverfahren in Wasser löst. Das Granulat wird in der Regel in kaltes Wasser bzw.

Wasser von Raumtemperatur oder warmes Wasser gegeben, wobei sich eine Dispersion bildet; die Lösung kann dann unter kräftigem Rühren auf eine erhöhte Temperatur im Bereich von etwa 65,6 bis 121,1 °C, vorzugsweise von 82,2 bis 93,3 °C, erhitzt werden. Um Schaumbildung zu vermeiden, wodurch möglicherweise Luftblasen in die Giessfolie eingeschlossen werden könnten, wird vorzugsweise ein Antischaummittel der Lösung vor der Temperatur und dem Rühren zugesetzt.

Jedes Antischaummittel, das die Wasserlöslichkeit der Folien nicht nachteilig beeinflusst, kann verwendet werden. Nichtionische oberflächenaktive Stoffe sind besonders geeignete Antischaummittel. Beispielsweise sind Polyalkylenoxid-Kondensate der Alkylphenole und die Alkylenoxiddensate mit einer hydrophoben Base geeignete Verbindungsklassen von nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen. Als typische Vertreter der erstgenannten Klasse können die Kondensationsprodukte der Alkylphenole mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 6 bis 12 C-Atomen und etwa 5 bis 25 Molen Ethylenoxid pro Mol Alkylphenol genannt werden. Ein typisches Beispiel der letztgenannten Klasse ist ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Propylen glykol.

Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte der aliphatischen Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, die gerad- oder verzweigt-kettig sein können, mit Alkylenoxid, z. B. ein Kokosnussalkohol-Ethylenoxid-Kondensat mit etwa 5 bis 30 Molen Ethylenoxid pro Mol Kokosnussalkohol (z. B. die C_{10} - bis C_{12} -Alkoholfraktion), sind ebenfalls geeignete nichtionische oberflächenaktive Antischaummittel.

Spezifische Beispiele bevorzugter nichtionischer Antischaummittel sind ethoxyliertes Octyl- und Nonylphenol mit 5 bis 12 Molen Ethylenoxid, die im Handel erhältlich sind unter den Handelsnamen Triton CF-32, Triton X-100, Triton X-45, Stearox DJ und Igepal, und die Polyoxyalkylenalkohole, wie z. B. das im Handel erhältliche Produkt Pluronic.

Ausserdem können Silicon-Emulsionen als Antischaummittel eingesetzt werden, beispielsweise das im Handel erhältliche Antischaummittel Antifoam AF.

Die Menge an einzusetzendem Antischaummittel ist nicht kritisch und sollte im allgemeinen nur so gross sein, dass sie ausreicht, um das Schäumen des Polyvinylalkohols während der Herstellung der Giessfolienlösung zu unterdrücken. Mengen im Bereich von etwa 0,005 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt von etwa 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Polyvinylalkohol-Feststoffe, sind in der Regel ausreichend. Im Falle des Triton CF-32 als Antischaummittel genügen beispielsweise 0,1%.

Der Feststoffgehalt der wässrigen Beschichtungslösung richtet sich nach der gewünschten Viskosität und der gewünschten Foliendicke. Im allgemeinen sind Feststoffgehalte im Bereich von etwa 5 bis 30%, vorzugsweise von 8 bis 20%, besonders bevorzugt von etwa 10 bis 15%, und Blattdicken im Bereich von insbesondere etwa 12,7 bis 254 μm , bevorzugt von etwa 25,4 bis 127 μm und besonders bevorzugt von etwa 25,4 bis 50,8 μm , ausreichend. Natürlich ist es vorteilhaft, die Lösungsmittelmenge so klein wie möglich zu halten, damit die Zeit zum Trocknen des Blattes möglichst kurz ist.

Jede der im Handel erhältlichen Formen des wasserlöslichen, d. h. partiell hydrolysierten Polyvinylalkohols ist für den erfindungsgemässen Zweck geeignet. Im allgemeinen sind Polyvinylalkohole mit Hydrolysegraden, bei denen 99% oder mehr der Acetatgruppen des Polyvinylacetats durch Hydroxylgruppen ersetzt sind, nicht wasserlöslich, während Produkte mit einem Hydrolysegrad über 96% eine Lösungsgeschwindigkeit aufweisen, die zu niedrig ist oder in kaltem Wasser verschlechtert sein kann. Andererseits sind Polyvinylalkohole mit einem Hydrolyse-

grad unter etwa 85%, insbesondere unter etwa 79%, nicht ausreichend löslich. Dementsprechend wird ein partiell hydrolysiertes Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von insbesondere etwa 79 bis 95%, vorzugsweise von etwa 85 bis 90% und besonders bevorzugt von etwa 86 bis 89% als wasserlösliche Polyvinylalkoholkomponente der Polymermischung eingesetzt.

Das Molekulargewicht des Polyvinylalkohols muss hoch genug sein, damit ein zusammenhängendes selbsttragendes Blatt gebildet werden kann, aber darf nicht so hoch sein, dass der Polyvinylalkohol sich nicht in Wasser löst oder in Wasser ein Gel bildet. In der Regel wird ein Polyvinylalkohol mit einem durchschnittlichen Gewichtsmittel das Molekulargewicht im Bereich von etwa 10 000 bis 50 000, vorzugsweise von etwa 20 000 bis 40 000 und besonders bevorzugt von 22 000 bis 31 000, ausgewählt.

Die andere wesentliche Komponente der Polymermischung ist insbesondere ein Homopolymeres der Acrylsäure. Wiederum kann jede der im Handel erhältlichen Formen der Acrylsäure verwendet werden und homogene Lösungen und Mischungen mit Polyvinylalkohol bilden.

Aus Gründen der Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser und wegen der Löslichkeitgeschwindigkeit sollte die Polyacrylsäure ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 30 000 bis 400 000, bevorzugt von etwa 50 000 bis 300 000, insbesondere von etwa 100 000 bis 200 000 besitzen.

Der Polyvinylalkohol und die Polyacrylsäure werden gewöhnlich miteinander im Gewichtsverhältnis (auf der Basis der Trockenmasse) im Bereich von etwa 10:1 bis etwa 1:1, vorzugsweise von etwa 6:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt von etwa 5:1 bis 3:1, insbesondere bei etwa 4:1, gemischt.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Blätter können durch Einarbeiten eines bekannten Weichmachers für Polyvinylalkohol in die wässrigen Giesslösungen verbessert werden. Vor allem wird die Glasübergangstemperatur T_g und die Sprödigkeitstemperatur T_f herabgesetzt, so dass die Schlagfestigkeit des Blattes und folglich auch der daraus hergestellten Verpackungen, die niedrigen Temperaturen und Feuchtigkeit ausgesetzt werden, sehr verbessert werden. Zu den bevorzugten Weichmachern gehören polymerisiertes Glycerin und Glykolether, z. B. Tetraethylenglykol. Andere geeignete Weichmacher sind beispielsweise Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol und andere Etherpolyole, Triethanolamin, 1,3-Butan-diol, Carbowax-2000, Triethanolaminacetat, Ethanolacetamid sowie die in den oben erwähnten Patentschriften genannten Weichmacher. Auch Mischungen der genannten Weichmacher können eingesetzt werden.

Die Weichmacher können in sehr verschiedenen Mengen zugefügt werden. In der Regel wird der Weichmacher der wässrigen Giesslösung in Mengen von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von etwa 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Giesslösungen, zugesetzt. Bezogen auf den Gesamtgehalt an Polymeren (Polyvinylalkohol plus Polyacrylsäure) der wasserlöslichen Blätter beträgt die Menge des Weichmachers in dem Blatt vorzugsweise etwa 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 15 bis 25 Gew.-%.

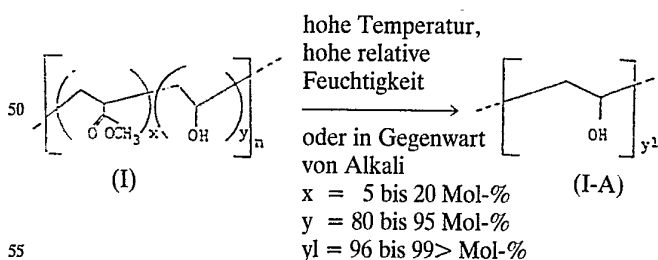
Im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit des Polyvinylalkohols und der Polyacrylsäure ist es oft wünschenswert, ein oder mehrere Biozide, insbesondere Bakterizide, in die wasserlösliche Folie einzuarbeiten. Im allgemeinen gibt man das Biozid zuletzt zu der Giesslösung. Die Menge des Biozids ist nicht besonders kritisch und hängt von den Mengen der Polymeren und von dem Biozid selbst ab. In der Regel sind Mengen bis etwa 0,1%, bezogen auf die Menge an Polyvinylalkohol-Feststoffen, ausreichend.

Jedes herkömmliche Bakterizid, das mit der Polymermischung verträglich ist, kann in das erfindungsgemäße Blatt eingearbeitet werden. Das Biozid sollte für den Menschen nicht

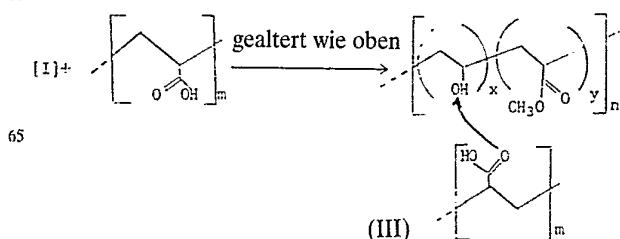
toxisch sein, insbesondere für jene Anwendungen des wasserlöslichen Blattes, z. B. Verpackungsblätter für Detergenzien und andere Reinigungsmittel oder für Lebensmittel, bei denen eine Möglichkeit besteht, dass die Komponenten des Blattes, falls sie gelöst werden, direkt oder indirekt mit der Haut in Kontakt kommen oder sogar verzehrt werden. Beispiele für geeignete, wasserlösliche, bakteriostatische Mittel sind C_8 - bis C_{18} -Alkyl-di(niedere)alkylbenzylammoniumchloride, Diisobutylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammoniumchlorid-Monohydrat, C_9 - bis C_{15} -Alkyl-tolylmethyltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid oder -bromid, N-Myristylbenzyl-N,N-diethyl-N-ethanolammoniumchlorid, C_8 - bis C_{18} -Alkyl-dimethylethylbenzylammoniumchloride, Lauryl-isocholinoliumbromid, Alkyl-dimethylethylammoniumbromide, N(Methylheptylcolaminoformylmethyl)pyridiniumchlorid, Cetyltrimethylethylammoniumbromid, Laurylpyridiniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Tridecylbenzylhydroxyethylimidazoliumchlorid, Dodecylacetamidodimethylbenzylammoniumchlorid, Polyalkyl-naphthalin-methylpyridiniumchlorid, Dialkyl-dimethylammoniumchlorid, Dialkyl-dimethylammoniumbromid, Myristamido-propyldimethylbenzylammoniumchlorid, Myristyl-Y-picoliniumchlorid, N,N,N',N'-Tetramethyl-N,N'-dodecyl- β -hydroxypropylen-diammoniumbromid, quaternäre Benzalkoniumverbindungen, halogenierte Salicylanilide, Hexachlorophen, Neomycinsulfat, Bithionol-3,4,4'-trichlorcarbanilid u. dgl.

Obwohl die Erfindung nicht an eine besondere Theorie gebunden ist, wird angenommen, dass die verbesserten Alterungseigenschaften der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Blätter auf die hohe molekulare Verträglichkeit zwischen Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure und ganz besonders auf die Fähigkeit der Polyacrylsäure zurückzuführen ist, die dem teilweise hydrolysierten Polyvinylalkohol innewohnende Neigung zur weiteren Hydrolyse (z. B. bis zu einem Hydrolysegrad von 96% oder mehr) und zum Unlöslichwerden zu stören. Dieser Schutzmechanismus scheint auf einer bevorzugten Ausbildung von Wasserstoffbindungen des Polyvinylalkohols mit Carbonylgruppen aus der Polyacrylsäure zu beruhen. Dies wird wegen der Verträglichkeit der beiden Polymeren miteinander ermöglicht, da die Polyacrylsäure in das Molekülgitter des Polyvinylalkohols hineinpasst und so eine weitere Kristallisation durch Beeinträchtigung der Molekülsymmetrie verhindert.

In molekularem Massstab kann die Hydrolyse des teilweise hydrolysierten Polyvinylacetats durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Der Mechanismus der Alterungsstabilisierung gegenüber weiterer Hydrolyse kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



wobei die Formel (III) die Interferenz-Wasserstoffbindung zwischen der Polyacrylsäure und dem Polyvinylalkohol zeigt. Die Struktur (III) stört (ebenso wie interne Wasserstoffbindungen) die Fortsetzung der Hydrolyse des Polyvinylalkohols (I), wodurch die Vollendung des Aufbaues der Struktur (I-A) verhindert wird, die eine hochgradige Kristallinität und Unlöslichkeit zur Folge hätte.

Es wurde jedenfalls – über welchen Mechanismus auch immer – gefunden, dass die erfindungsgemässen wasserlöslichen Blätter eine ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit unter den Bedingungen von niedriger Temperatur/geringer Feuchtigkeit und hoher Temperatur/hocher Feuchtigkeit zeigen, d. h. sie bleiben in kaltem Wasser löslich, werden nicht weich oder klebrig, behalten eine hohe mechanische Festigkeit usw., verglichen mit üblichen wasserlöslichen Folien auf der Basis von Polyvinylalkohol.

Die wasserlöslichen Blätter sind heissiegelbar und können leicht zu Verpackungen verarbeitet werden. Beispielsweise können zwei erfindungsgemässe Blätter übereinander gelegt und an drei Kanten miteinander versiegelt werden. Der trockene, wasserlösliche Gebrauchsartikel, z. B. trockenes Waschpulver, kann in den so gebildeten Verpackungsbehälter durch die verbleibende Öffnung eingefüllt werden, die anschliessend ebenfalls durch Heissiegelung verschlossen werden kann. Es ist ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass selbst nach längerer Lagerung der wasserlöslichen Blätter bei niedriger Temperatur/geringer Feuchtigkeit und/oder hoher Temperatur/hocher Feuchtigkeit die Heissiegelbarkeit der Blätter nicht nachteilig beeinträchtigt wird. Auch die Elastizität, Festigkeit, Klarheit ebenso wie die hohe Löslichkeitsgeschwindigkeit der erfindungsgemässen Blätter, selbst in Eiswasser wird durch die umgebenden Bedingungen nicht nachteilig beeinflusst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, wobei sämtliche Teile und Prozentangaben sich auf das Gewicht beziehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Eine wässrige Giesslösung wurde hergestellt, indem zunächst eine 10,0% Feststoffe enthaltende Lösung von Polyvinylalkohol

(88% hydrolysiertes Polyvinylacetat, Molekulargewicht 22 000 bis 31 000) durch Bildung einer Dispersion des Polymeren in kaltem Wasser bereitet wurden, dann etwa 0,1% eines nichtionischen Antischaummittels (Triton CF-32) zu der Dispersion zugefügt wurde und die Dispersion danach unter kräftigem Rühren auf eine Temperatur von 82,2 bis 104,4 °C erwärmt wurde, wobei sie sich löste. Zu acht Teilen der Polyvinylalkohollösung (10% Feststoffe) wurden 2,5 Teile Tetraethylenglykol als Weichmacher zugefügt. Ferner wurden 8 Teile einer im Handel erhältlichen wässrigen Polyacrylsäurelösung (mit 25% Feststoffen, Acrysol A-3, Molekulargewicht 150 000) zu der mit Weichmacher versetzten Polyvinylalkohollösung zugefügt. Die erhaltene Lösung wurde mit Wasser (9,5 Teile) auf 100 Teile aufgefüllt, wodurch man eine wässrige Giesslösung mit einem Gehalt an 12,5 Teilen (12,5%) aktiven Ingredienzen, d. h. Polymeren und Weichmachern, erhielt. Zu dieser Giesslösung wurden etwa 0,5% Biozid/Konservierungsmittel, bezogen auf die Polyvinylalkohol-Feststoffmenge, zugefügt. Sämtliche Ingredienzen wurden unter kräftigem Rühren zu einer homogenen Mischung gemischt.

Aus der wässrigen Giesslösung wurden Blätter hergestellt, und zwar sowohl mit einem 10,16 cm als auch mit einem 20,32 cm Gardener-Foliengiessmesser mit einer lichten Höhe der Werkzeugschneide von 558,8 bis 609,6 µm. Die Giesslösung wird auf Blätter entweder aus einem Polyesterfilm aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (Mylar) oder aus weichgemachtem Polyvinylchlorid als Gussoberfläche aufgetragen. Nach dem Trocknen an der Luft über Nacht erhält man Blätter mit einer Dicke von 38 µm.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 3,35 Teile Polyglycerin (75% Feststoffe) als Weichmacher anstelle von 2,4 Teilen Tetraethylenglykol eingesetzt wurden und die Wassermenge zum Einregulieren der Konzentration statt 9,5 Teile nunmehr 8,65 Teile betrug, so dass man wiederum eine Giesslösung mit 12,5% aktiven Feststoffen erhielt.