

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 161652 B

(21) Patentansøgning nr.: 5557/81

(22) Indleveringsdag: 15 dec 1981

(41) Alm. tilgængelig: 16 jun 1982

(44) Fremlagt: 29 jul 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 dec 1980 US 216358

(51) Int.Cl.⁵

C 08 J 5/18

C 08 L 29/04

C 08 L 33/02

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: Gerard G. *Sonenstein; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Sammenhængende, selvunderstøttende vandopløselig polymerfilm på basis af polyvinylalkohol**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1575928

US pat. nr. 2850471, 3634295, 3736311, 3892905

(57) Sammendrag:

5557-81

Film, der er hurtigt opløselige i koldt og varmt vand, fremstilles af blandinger af vandopløselig polyvinylalkohol (delvis hydrolyseret polyvinylacetat) og polyacrylsyre. De polymere er forligelige og danner homogene blandinger, hvorefter der kan dannes klare transparente, ikke-klæbrige, let håndterbare, mekanisk stærke film. Filmene er stabile under betingelser med både lav og høj fugtighed, dvs. filmene bliver ikke skøre eller klæbrige og bevarer deres hurtige opløselighed i vand selv efter lagring under betingelser med lav eller høj fugtighed ved både høje og lave temperaturer. Der kan opnås yderligere fordele ved at inkorporere et plastificeringsmiddel i polymerblandingen. Filmene kan også varmeformsegles og kan nedbrydes ad biologisk vej.

Opfindelsen angår en sammenhængende, selvunderstøttende vandopløselig polymerfilm på basis af polyvinylalkohol, som er velegnet til emballeringsformål, specielt i forbindelse med emballering af tørre detergenter og lignende vandopløselige varer. Det ejendommelige ved filmen er, at den omfatter en ensartet blanding af vandopløselig polyvinylalkohol, som er en ca. 79% til ca. 95% hydrolyseret polyvinylacetat og som har en vægt-middelmolekylvægt på ca. 10.000 til ca. 50.000, og polyacrylsyre, som har en vægt-middelmolekylvægt på ca. 30.000 til ca. 40.000, i et vægtforhold på ca. 10:1 til ca. 1:1.

Emballeringsmaterialer fremstillet af filmdannende materialer, der er vandopløselige, er i en årrække blevet anvendt til emballering af vandopløselige eller dispergerbare, tørre, faste materialer, som kan være toksiske eller på en anden vis skadelige for brugeren, eller som vanskeligt kan afvejes i nøjagtige portioner, eller simpelthen for at lette anvendelsen for brugeren. Eksempler på typiske materialer til anvendelse i vandigt miljø, der er blevet emballeret eller foreslået emballeret i vandopløselige film, omfatter f.eks. rensende produkter, såsom vaskemidler, blegemidler og basiske rensemidler, pesticider, såsom herbicider, fungicider, insekticider og nematocider, der anvendes som vandige sprøjtepræparater, og forskellige andre pulverformede, vandopløselige eller dispergerbare kemikalier, såsom carbon black, pigmenter, farvestoffer, etc., næringsmidler og lignende.

Et af de i største udstrækning undersøgte vandopløselige filmdannende materialer, som er blevet anvendt eller foreslået til emballering af sådanne pulverformede materialer er polyvinylalkohol (dvs. delvis hydrolyseret polyvinylacetat). Ved hydrolyseniveauer på indtil ca. 97-99% er polyvinylalkohol opløselig i vand, selv om opløsningshastighederne er for langsomme til at være praktiske, specielt i koldt vand.

Fra US patentskrift nr. 3.634.295 er det kendt, at vandige opløsninger indeholdende polyvinylalkohol og polyacrylsyre har

filmdannende egenskaber, hvilket kan udnyttes til appretering af garn. Fra GB patentskrift nr. 1.575.928 er det kendt at fremstille elektrokemiske membraner af blandinger af polyvinylalkohol og polyacrylsyre, og fra US patentskrift nr. 3.736.311 er det kendt at forbedre varmestabiliteten af polyvinylalkohol ved tilsætning af alkalimetacetat og polyacrylsyre.

Der er i patentlitteraturen beskrevet mange forsøg på at forbedre egenskaberne af vandopløselige polyvinylalkoholemballeringsfilm. Disse forsøg har f.eks. omfattet valg af specielle blødgøringsmidler, f.eks. US patentskrift nr. 2.948.697 J.A. Robertson og US patentskrift nr. 3.106.543 J.N. Milne, der er overdraget til E.I. duPont de Nemours, US patentskrift nr. 3.157.611, M.K. Lindemann, der er overdraget til Air Reduction Co., US patentskrift nr. 3.374.195 T.S. Bianco et al., der er overdraget til Mono-Sol Div. of Baldwin-Montrose Chemical Co., modifikation eller copolymerisation af polyvinylalkoholen, f.eks. US patentskrift nr. 3.300.546 R.L. Baechtold, der er overdraget til American Cyanamid, US patentskrift nr. 3.441.547 og nr. 3.505.303 M.K. Lindemann, der er overdraget til Air Reduction Co., US patentskrift nr. 3.277.009 M. Freifeld et al., der er overdraget til General Aniline & Film Corp., og blanding af polyvinylalkohol med en copolymer af vinylacetat og acrylsyre, f.eks. US patentskrift nr. 2.850.471 I.M. Klein, US patentskrift nr. 3.695.989 og nr. 3.892.905 R.E. Albert, der beskriver en blanding af polyvinylpyrrolidon og polyvinylalkohol.

Ingen af disse anstrengelser har imidlertid på helt tilfredsstillende måde kunnet tilvejebringe film, som er tilstrækkeligt stabile over for nedbrydning af fysiske egenskaber ved lagring under betingelser med forholdsvis lav fugtighed/lav temperatur eller forholdsvis høj fugtighed/høj temperatur. Under betingelser med lav fugtighed/lav temperatur bliver således mange af filmene skøre, og de mister elasticitet, hvilket resulterer i tab af slagstyrke og iturivningsstyrke. De kan

også miste deres klarhed og varmemeforseglelighed. Under betingelser med høj fugtighed/høj temperatur (f.eks. 38°C og 80% relativ fugtighed) kan graden af hydrolyse af polyvinylalkoholen vokse til størrelser, hvor polyvinylalkoholen ikke længere er vandopløselig, eller filmen kan simpelthen blive for blød og klæbrig til, at den kan lagres eller håndteres. Filmene kan blive uopløselige i vand efter kun 2 uger under disse betingelser. Af denne grund er det sædvanligvis nødvendigt at lagre filmene under specielt regulerede atmosfæriske betingelser eller at tilvejebringe specielle vandtætte, beskyttende afrivningsfilm mellem lag af de vandopløselige polyvinylalkoholfilm som vist f.eks. i US patentskrift nr. 3.892.905 i spalte 3, linie 47 - spalte 4, linie 4 og spalte 4, linie 44-54. Mange af de hidtil kendte film lider af dårlig ældningsstabilitet, når de er i kontakt med alkaliske stoffer, selv under moderate (f.eks. 50% relativ fugtighed) fugtighedsbetingelser. De bliver f.eks. uopløselige i vand efter kun 2-3 uger forløb.

Polyvinylalkohol er ikke fuldstændigt forligelig med de fleste polymere og danner derfor ikke fuldstændigt homogene blandinger, og det er følgelig vanskeligt at danne ensartet transparente og mekanisk stærke film. De hidtil kendte film indeholdende polyvinylalkohol har desuden ikke haft tilstrækkeligt høje opløsningshastigheder i vand, specielt koldt vand, dvs. vandtemperaturer under ca. 16°C, specielt ved eller nær isvandsbetingelser.

Det er følgelig et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe vandopløselige film, der er velegnede til emballeringsformål, som har høje opløselighedshastigheder i både koldt og varmt vand, er ufølsomme over for fugtighed og er klare, transparente, ikke-klæbrige, let håndterbare, let forseglelige og mekanisk stærke, og som kan fremstilles billigt.

Dette formål opnås ved hjælp af den vandopløselige film ifølge opfindelsen, som adskiller sig fra de kendte film ved den anførte sammensætning.

I polymerblandingen indgår der hensigtsmæssigt små mængder af plastificeringsmidler for at sænke glasovergangstemperaturen T_g og brudtemperaturen T_f og ikke-ionisk skummemiddel for at undertrykke skumning under filmdannelsen. Desuden kan der på baggrund af bionedbrydeligheden af de vandopløselige film indgå et biocid i filmstøbningsopløsningerne med de polymere og andre hjælpestoffer.

De vandopløselige film ifølge opfindelsen er særligt velegnede til emballering af pulverformede eller pudderformede eller andre faste, tørre materialer, som skal opløses eller suspenderes i vandige opløsninger til brug. Disse film er velegnede til emballering af en hvilken som helst tør vare, hvor der kræves hurtig vandopløselighed, herunder med isvandtemperaturer, og specielt hvor der kræves fortsat stabilitet over for ældning ved høje og lave temperaturer og fugtigheder og god styrke. En forud afmålt mængde af et pulverformet vaskemiddel kan f.eks. opbevares i en lukket pose, fremstillet af de vandopløselige film, og simpelthen indføres i vaskemaskinen. Film-pakningen vil hurtigt gå i opløsning, når den kommer i kontakt med vaskevandet, og frigive vaskepulveret. Der er ikke nogen rest fra posen, som kan forårsage tilstopning af rør, ventiler eller andre dele af vaskemaskinen eller andet apparatur, hvori filmene anvendes. Polymermaterialerne kan også nedbrydes ad biologisk vej og giver derfor ikke miljøforureningsproblemer.

Filmene kan simpelthen fremstilles ved at danne en vandig opløsning af polyvinylalkoholen og polyacrylsyren og anbringe opløsningen på en glat støbeflade. Et doktorblad eller et andet organ kan anvendes til at opnå den ønskede filmtykkelse. Ved afdampning af det vandige opløsningsmiddel efterlades der en klar, transparent og ensartet tynd film af polymerblandingen, der let kan løsnes fra støbefladen.

Støbefladen kan være en hvilken som helst glat hård materialeoverflade af f.eks. stål, aluminium, glas eller polymer, f.eks. polyolefin, polyester, polyamid, polyvinylchlorid, po-

lycarbonat, polyhalogencarboner, etc. Hastigheden af afdampningen af det vandige opløsningsmiddel kan forøges ved at opvarme støbefladen eller ved at udsætte den fordelte belægningsopløsning for f.eks. opvarmet luft eller infrarød bestråling. Støbefladen kan være flad, eller filmen kan fremstilles på et standard (tromletype) industrielt filmstøbningsmaskineri efterfulgt af f.eks. ovntørring.

Den vandige belægnings- eller støbningsopløsning kan fremstilles på hvilken som helst ønsket måde. F.eks. kan polyvinylalkoholen først opløses i vand, og polyacrylsyren sættes til denne opløsning.

Polyvinylalkoholen kan sættes til en opløsning af polyacrylsyre. Alternativt kan de to polymere først sammenblandes og derpå sættes til vand. Den valgte metode vil almindeligvis afhænge af hvilken form, de pågældende polymere er i handelen. Hvis polyvinylalkoholen sælges i form af en vandig opløsning, og polyacrylsyren er et pulver eller perler, så vil den første blandingsmetode således være mest hensigtsmæssig.

Det har imidlertid vist sig, at med typisk i handelen værende kornformet, delvis hydrolyseret polyvinylalkohol opnås de bedste resultater ved at fremstille polymerblandingsstøbningsopløsningen ved først at opløse kornene i vand ved hjælp af en to-trinsmetode: Tilsætning af kornene til koldt, til stuetemperatur varmt eller til varmt vand til dannelse af en dispersion og derpå opvarmning til en forhøjet temperatur i intervallet fra 66°C til 121°C, fortrinsvis 82°C til 93°C under kraftig omrøring, således at det dispergerede materiale går i opløsning. For at modvirke skumning og eventuel indeslutning af luftbobler i den støbte film tilsættes der fortrinsvis anti-skummemiddel til opløsningen før temperaturstigningen og omrøringen.

Et hvilket som helst anti-skummemiddel, som ikke påvirker filmens vandopløselighed i uheldig retning, kan anvendes. Ikke-ioniske, overfladeaktive midler er velegnede anti-skummemidler. Polyalkylenoxidkondensaterne af alkylphenoler og alkylenoxidkondensater med en hydrofob base er f.eks. 5 velegnede grupper af ikke-ioniske, overfladeaktive midler. Som typiske eksempler på førstnævnte gruppe kan nævnes kondensationsprodukterne af alkylphenoler med en alkylgruppe indeholdende fra ca. 6-12 carbonatomer i enten en lige eller 10 forgrenet kæde med ca. 5-25 mol ethylenoxid pr. mol alkylphenol. Et typisk eksempel på sidstnævnte gruppe er et kondensationsprodukt af ethylenoxid og/eller propylenoxid med propylenglycol.

De vandopløselige kondensationsprodukter af alifatiske alkoholer med fra 8-22 carbonatomer i enten lige eller 15 forgrenet kæde med alkylenoxid, f.eks. kokosnød-alkohol-ethylenoxidkondensat med fra ca. 5 til ca. 30 mol ethylenoxid pr. mol kokosnød-alkohol (f.eks. C_{10} - C_{14} -alkohol-fraktion) er også nyttige ikke-ioniske, overfladeaktive anti-skummemidler.

20 Specifikke eksempler på ikke-ioniske anti-skummemidler omfatter ethoxyleret octyl- og nonylphenol indeholdende 5-12 mol ethylenoxid og i handelen under sådanne varemærker som Triton CF-32, Triton X-100, Triton X-45, Stearox DJ og Igepal og polyoxyalkylenalkoholerne, såsom de, der sælges 25 under "Pluronic"-varemærket.

Siliconeemulsion-anti-skummemidlerne, såsom Antifoam AF og andre, der kan fås fra Dow Chemical Company, kan desuden anvendes.

30 Mængden af anti-skummemidlet er ikke særlig kritisk, og der vil almindeligvis kun blive anvendt den mængde, som er nødvendig til at undertrykke skumning af polyvinylalkoholen under fremstillingen af filmstøbningsopløsningen. Mængder fra ca. 0,005 til 1,0%, fortrinsvis fra ca. 0,05 til 0,5.

vægt% beregnet på polyvinylalkoholtørstof, er tilfredsstillende. Med Triton CF-32 er det f.eks. tilstrækkeligt med ca. 0,1% anti-skummemiddel.

- 5 Tørstofindholdet i den vandige belægningsopløsning vil blive valgt afhængigt af den ønskede viskositet og af den ønskede filmtykkelse. Tørstofindhold i intervallet fra ca. 5% til ca. 30%, fortrinsvis fra ca. 8% til ca. 20% og bedst fra ca. 10% til ca. 15%, og filmtykkelser i intervallet fra ca. 0,013 til ca. 0,25 mm, fortrinsvis fra ca. 0,025 til
- 10 ca. 0,13 mm, bedst fra ca. 0,025 til ca. 0,05 mm, er tilfredsstillende. Det foretrækkes naturligvis at holde opløsningsmiddel mængden så lille som mulig, således at den tid, som er nødvendig til at tørre den aflejrede film, formindskes.
- 15 En hvilken som helst af de i handelen værende former af vandopløselig (dvs. delvis hydrolyseret) polyvinylalkohol er velegnet til anvendelse i forbindelse med opfindelsen. Hydrolysegrader, hvori 99% eller flere af polyvinylacetatets acetatgrupper er erstattet med hydroxylgrupper, er almindeligvis ikke vandopløselige, medens opløselighedshastighederne ved over 96% hydrolyse kan være for lav, eller opløseligheden i koldt vand kan svækkes. På den anden side er polyvinylalkohol ikke tilstrækkelig opløselig ved hydrolyseniveauer under ca. 85%, specielt under ca. 79%. Delvis hydrolyseret polyvinylalkohol med en hydrolysegrad fra ca.
- 20 79% til ca. 95%, fortrinsvis fra ca. 85% til 90%, specielt fortrinsvis fra ca. 86% til 89%, anvendes følgelig som den vandopløselige polyvinylalkoholkomponent af polymerblandingen.
- 25
- 30 Polyvinylalkoholen skal have en molekylvægt, som er tilstrækkelig høj til, at den kan danne en sammenhængende selvunderstøttende film, men ikke så høj, at den ikke går i opløsning, eller at den danner en gel, når den sættes til vand. Polyvinylalkoholen vælges sædvanligvis med en molekylvægt
- 35 (gennemsnitsvægt) i intervallet fra ca. 10.000 til ca.

50.000, fortrinsvis fra ca. 20.000 til ca. 40.000 og bedst fra ca. 22.000 til 31.000.

Den anden vigtige komponent af polymerblandingen er en homopolymer af acrylsyre. Igen har en hvilken som helst af de i handelen værende former af polyacrylsyre vist sig at være forligelig med og danne homogene opløsninger og blandinger med polyvinylalkohol.

Med henblik på graden af opløselighed i koldt og varmt vand og opløselighedshastighed bør polyacrylsyren have en molekylvægt i intervallet fra ca. 30.000 til ca. 400.000, fortrinsvis fra ca. 50.000 til ca. 300.000, specielt fra ca. 100.000 til ca. 200.000.

Polyvinylalkoholen og polyacrylsyren blandes med hinanden til frembringelse af vægtforhold (på tørstofbasis) i intervallet fra ca. 10:1 til ca. 1:1, fortrinsvis fra ca. 6:1 til ca. 2:1 og bedst fra ca. 5:1 til 3:1 og specielt ca. 4:1.

Egenskaberne af de vandopløselige film ifølge opfindelsen kan forbedres yderligere ved at inkorporere en hvilken som helst af de kendte plastificeringsmidler for polyvinylalkohol i de vandige støbeopløsninger. Specielt glasovergangstemperaturen T_g og brudtemperaturen T_f sænkes således, at slagstyrken af filmen og derfor deraf fremstillede pakker, der udsættes for lave temperaturer og fugtigheder, forbedres væsentligt. De foretrukne plastificeringsmidler omfatter polymeriseret glycerol (f.eks. Dow Chemical Company's Polyglycerol W-80) og glycolethere (f.eks. tetraethylen-glycol). Andre egnede plastificeringsmidler omfatter f.eks. glycerol, diethylenglycol, triethylenglycol, polyethylen-glycol og andre etherpolyoler, triethanolamin, 1,3-butanediol, Carbowax-2000, triethanolaminacetat, ethanolacetamid, såvel som plastificeringsmidlerne, som er nævnt i ethvert af de ovenfor nævnte patentskrifter. Blandinger af plastificeringsmidler kan også anvendes.

Mængden af plastificeringsmidlet kan variere meget. Plastificeringsmidlet vil almindeligvis blive sat til den vandige støbeopløsning i mængder, som er tilstrækkelige til at give ca. 0,5% til ca. 5%, fortrinsvis ca. 1% til ca. 4%, bedst
5 ca. 2-3 vægt%, beregnet på vægten af den samlede støbeopløsning. Udtrykt på basis af det samlede polymerindhold (polyvinylalkohol plus polyacrylsyre) i den vandopløselige film er mængden af plastificeringsmidlet i filmen fortrinsvis fra ca. 10% til 30%, bedst fra ca. 15% til ca. 25 vægt%.

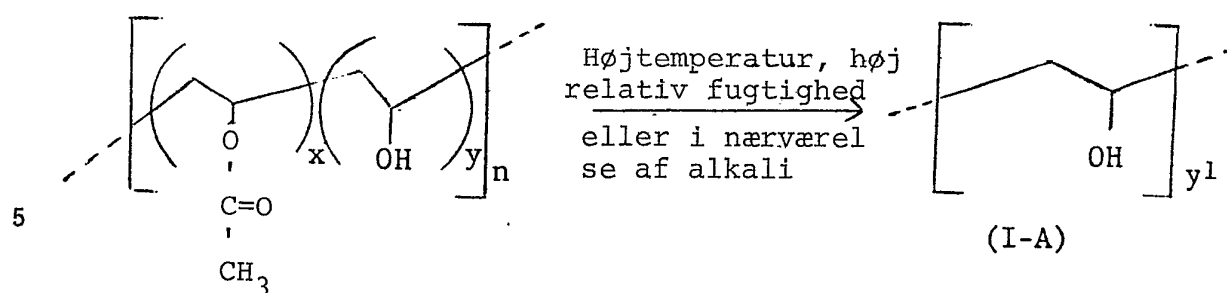
10 På baggrund af polyvinylalkohol- og polyacrylsyrekomponenternes bionedbrydelighed er det ofte ønskeligt, at der indgår et eller flere biocider, specielt baktericider i den vandopløselige film. Biocidet vil almindeligvis være den sidste komponent, som sættes til støbeopløsningen. Bio-
15 cidmængden er ikke særlig kritisk og vil afhænge af mængderne af de polymere og af det specielle biocid. Almindeligvis vil mængder på indtil ca. 0,1% beregnet på mængden af polyvinylalkoholtørstof være tilstrækkelig.

Et hvilket som helst konventionelt baktericid kan vælges,
20 når blot det er forligeligt med polymerblandingen. Biocidet bør være ugiftigt for mennesker, specielt til de anvendelser af de vandopløselige film, såsom emballeringsfilm til detergenter og andre rensemidler eller til næringsmidler, hvor det er muligt, at komponenterne af filmen,
25 når den opløses, vil komme i direkte eller indirekte kontakt med huden eller endog kan blive indtaget. Eksempler på egnede vandopløselige bakteriostatisk midler omfatter f.eks. alkyl (C_8-C_{18}) di-lavere-alkylbenzylammoniumchlorider, di-isobutylphenoxyethoxyethyl dimethylbenzylammonium-
30 chlorid, monohydrat, alkyl (C_9-C_{15}) tolyl-methyltrimethylammoniumchlorider, cetylpyridiniumchlorid eller -bromid, N-myristylbenzyl-N, N-diethyl-N-ethanolammoniumchlorid, alkyl (C_8-C_{18}) dimethylethylbenzylammoniumchlorider, laurylisoquinoliniumbromid, alkenyldimethylethylammonium-
35 bromider, N(methylheptyl-colamino-formyl-methyl)pyridiniumchlorid, cetyldimethylethylammoniumbromid, laurylpyridinium-

chlorid, cetylethyldimethylammoniumbromid, tridecylbenzyl-
hydroxyethylimidazoliniumchlorid, dodecylacetamiddimethyl-
benzylammoniumchlorid, polyalkylnaphthalenmethyipyridinium-
5 chlorid, dialkyldimethylammoniumchlorid, dialkyldimethyl-
ammoniumbromid, myristamidopropyldimethylbenzylammonium-
chlorid, myristyl-Y-picoliniumchlorid, N,N,N',N'-tetra-
methyl-N,N'-didodecyl- β -hydroxypropylendiammoniumbromid,
benzalkonium-kvaternære forbindelser, (6) halogenerede
10 salicylanilider, hexachlorophen, neomycinsulfat, bithio-
nol, 3,4,4'-trichlorcarbanilid og lignende.

Selvom det ikke er noget ønske at blive bundet til en særlig
teori, antages det, at de forbedrede ældningsegenskaber
15 af de vandopløselig film ifølge opfindelsen skyldes den
højmolekylære forligelighed mellem polyvinylalkoholen og
polyacrylsyren og mere specielt polyacrylsyrens evne til
at indvirke på den delvis hydrolyserede polyvinylalkohols
indbyggede tendens til at blive hydrolyseret yderligere
20 (f.eks. 96% eller mere) og blive uopløselig. Denne beskyt-
tende mekanisme viser sig at være en fortrinsvis H-binding
af polyvinylalkoholen med carbonylsteder fra polyacrylsyren.
Dette er muligt på grund af forligeligheden af de to poly-
mere, eller polyacrylsyren passer ind i polyvinylalkoholens
25 molekylgitter og hindrer således yderligere krystallisering
ved at ødelægge molekylsymmetrien eller fuldkommengørelsen.

Efter en molekylær skala kan hydrolyse af delvis hydroly-
seret polyvinylacetat illustreres ved hjælp af følgende
30 formler:



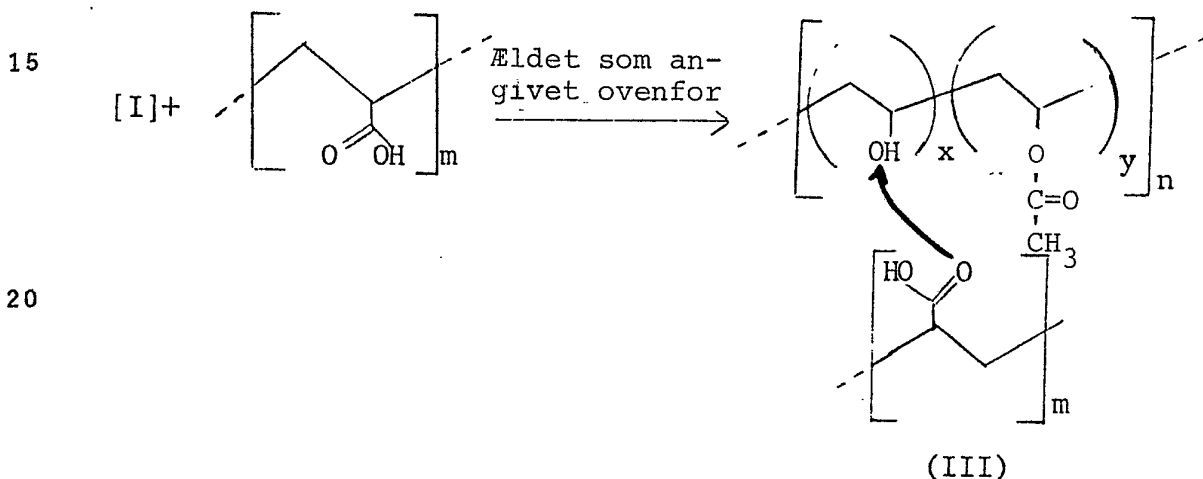
$x \approx 5$ til 20 mol%

$y \approx 80$ til 95 mol%

$y_1 \approx 96$ til >99 mol%

10

Mekanismen til ældningsstabilisering mod yderligere hydrolyse kan illustreres ved hjælp af følgende formler:



25 hvor formelen (III) viser interferens H-binding mellem polyacrylsyren og polyvinylalkoholen. Den hydrogenbundne struktur (III) interfereres sterisk og elektronisk med vedvarende hydrolyse (såvel som intern H-binding) af polyvinylalkoholen (I), som derved hindrer ensrettet (konformational) fuldkommengørelse af struktur (I-A), hvilket ville resultere i

30 en høj grad af krystallinskhed og uopløselighed.

I hvert tilfælde har det uafhængigt af mekanismen vist sig, at de vandopløselige film ifølge opfindelsen udviser bedre

35 modstandsdygtighed overfor ældning under betingelser med lav temperatur/lav fugtighed og høj temperatur/høj fugtighed, dvs. forbliver opløselige i koldt vand, ikke bliver bløde eller klæbrige, bevarer høj mekanisk styrke, etc., i

sammenligning med konventionelle vandopløselige film, der er baseret på polyvinylalkohol.

5 De vandopløselige film kan varmemeforsegles og kan let formes til pakninger. To lag af vandopløselige film kan f.eks. anbringes den ene oven på den anden og varmemeforsegles langs de tre kanter. Det tørre vandopløselige produkt, f.eks. 10 tørt vaskepulver, anbringes i pakningen gennem den resterende åbning, der derpå kan varmemeforsegles. Det er en særlig fordel ved den foreliggende opfindelse, at selv efter lagring af de vandopløselige film i længere tidsrum under betingelser med lav temperatur/lav fugtighed og/eller 15 høj temperatur/høj fugtighed påvirkes varmemeforsegleligheden af filmene ikke i uheldig retning. Elasticiteten, styrken, klarheden såvel som den hurtige opløselighed selv i iskoldt vand af filmene bevares også, selvom filmene udsættes for de omhandlede miljøpåvirkninger.

20 Opfindelsen vil nu blive belyst ved hjælp af særlige udførelsesformer i de efterfølgende eksempler, hvori alle dele og procenter er vægtdele og vægtprocenter, med mindre andet er angivet.

25 Eksempel 1

Der fremstilles en vandig støbeopløsning ved først at fremstille en 10,0% tørstofopløsning af polyvinylalkohol (88% hydrolyseret polyvinylacetat, molekylvægt i intervallet fra 22.000 til 31.000) ved at danne en dispersion af den polymere 30 i koldt vand, tilsætte ca. 0,1% ikke-ionisk anti-skummemiddel (Triton CF-32) til dispersionen og derpå bevirke opløsning ved opvarmning af dispersionen til en temperatur fra 82°C til 104°C under kraftig omrøring. Til 80 dele af polyvinylalkoholopløsningen (10% tørstof) sættes 2,5 dele tetraethylenglycolplastificeringsmidler. 8 dele af en i handelen værende vandig 35 opløsning (25% tørstof af polyacrylsyre (Acrysol A-3, molekyl-

vægt 150.000) sættes til den plastificerede polyvinylalkoholopløsning. Støbeopløsningen indstilles på 100 dele med vand (9,5 dele vand) til dannelse af en vandig støbeopløsning indeholdende 12,5 dele (12,5%) aktive bestanddele, dvs. polymere og plastificeringsmiddel. Til denne støbeopløsning sættes ca. 0,5% biocid/konserveringsmiddel (GIV-GARD DXN, et produkt fra Givaudan Corp.) baseret på mængden af polyvinylalkoholtørstof. Alle bestanddele blandes under anvendelse af kraftig omrøring for at sikre homogenitet.

10

Fra den vandige støbeopløsning fremstilles der film med både en 10 cm og 20 cm Gardener filmstøbekniv under anvendelse af en bladafstand på 0,055 - 0,060 mm. Støbeopløsningen aflejres på hver Mylar af plastificerede polyvinylchloridark som støbe- flade. Efter tørring i luften natten over opnås der klare film på en tykkelse på 0,038 mm, som har høj opløselighed i vand ved lave og høje temperaturer, er ufølsomme for fugtighed og er varmemeforseglelige og ikke klæbrige.

20

Eksempel 2

Eksempel 1 gentages, bortset fra at der anvendes 3,35 dele polyglycerol (75% tørstof) som plastificeringsmiddel i stedet for 2,4 dele tetraethylenglycol, og vandmængden indstilles fra 9,5 dele til 8,65 dele for igen at give en støbeopløsning med 12,5% aktivt tørstof. De fremstillede fibre har samme egenskaber som fibrene i eksempel 1.

25

P a t e n t k r a v .

30

35

1. Sammenhængende, selvunderstøttende vandopløselig polymerfilm på basis af polyvinylalkohol, kendet ved, at den omfatter en ensartet blanding af vandopløselig polyvinylalkohol, som er en ca. 79% til ca. 95% hydrolyseret polyvinylacetat og som har en vægtmiddelmolekylvægt på ca. 10.000 til ca. 50.000, og polyacrylsyre, som har en vægtmid-

delmolekylvægt på ca. 30.000 til ca. 400.000, i et vægtforhold på ca. 10:1 til ca. 1:1.

5 2. Vandopløselig film ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem polyvinylalkoholen og polyacrylsyren er ca. 4:1.

10 3. Vandopløselig film ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polyvinylalkoholen har en hydrolysegrad i intervallet fra ca. 85% til ca. 90%.

15 4. Vandopløselig film ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at polyvinylalkoholen har en hydrolysegrad i intervallet fra ca. 86 til 89% og vægt-middelmolekylvægt i intervallet fra ca. 22.000 til 31.000, og polyacrylsyren har en molekylvægt i intervallet fra ca. 100.000 til ca. 200.000.

20 5. Vandopløselig film ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter et plastificeringsmiddel for polyvinylalkoholkomponenten.

25 6. Vandopløselig film ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at plastificeringsmidlet er tetraethylenglycol eller polyglycerol.

30

35