(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109311574 A
(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201780036971.3

(22)申请日 2017.06.12

(30)优先权数据
62/349,440 2016.06.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/036998 2017.06.12

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/218404 EN 2017.12.21

(71)申请人 蒙诺苏尔有限公司
地址 美国印地安那州

(72)发明人 罗比·雷尼尔德·弗朗索瓦·科伊莱斯
史蒂文·G·弗里德里希
李·K·耶翁 S·尼

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
代理人 潘怀仁 王珍仙

(51)Int.Cl.
B65D 65/46(2006.01)
C11D 17/04(2006.01)

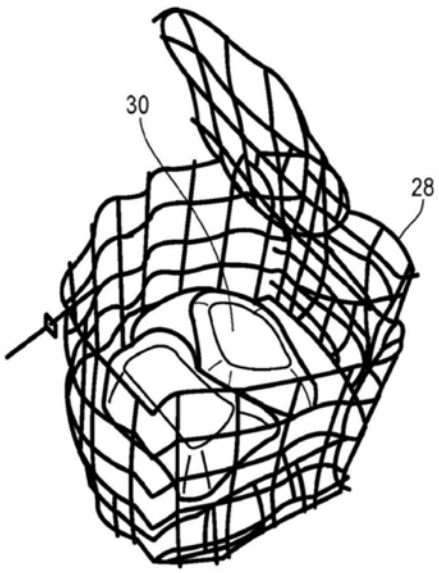
权利要求书2页 说明书34页 附图2页

(54)发明名称

水溶性小包装

(57)摘要

本发明提供了一种包括至少两个密封隔室的水溶性小袋，所述小袋包括外壁，所述外壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜；及内壁，所述内壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜，所述外壁膜密封至所述内壁膜，所述外壁膜的特征在于：溶解时间为300秒或小于300秒，所述外壁膜的所述水溶性树脂的黏度在14.5cP至25cP的范围内，及小袋强度为至少200N，且所述内壁膜的特征在于：溶解时间为300秒或小于300秒，所述内膜的所述水溶性树脂的黏度在12cP至14.5cP的范围内，及黏性值为至少1500g/s。



CN 109311574 A

1.一种界定内部小袋体积的水溶性小袋，所述小袋包括至少两个水溶性膜，其中所述至少两个水溶性膜的膜包括有包括聚乙烯醇共聚物的聚乙烯醇树脂，所述聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合，且其中包括有包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的所述水溶性膜使用密封溶液密封至另一膜，所述密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂。

2.根据权利要求1所述的水溶性小袋，其中所述表面活性剂为选自以下的一种或多种：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺(非离子型)、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子型)、胺氧化物、N-烷基甜菜碱及磺基甜菜碱(两性离子型)、磺基丁二酸钠二辛酯、丙三醇及丙二醇的乳酰化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酰酯、烷基硫酸钠、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯65、聚山梨醇酯80、卵磷脂、丙三醇及丙二醇的乙酰化脂肪酸酯及脂肪酸的乙酰化酯。

3.根据权利要求2所述的水溶性小袋，其中所述表面活性剂为选自以下的一种或多种：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合。

4.根据权利要求1所述的水溶性小袋，其中两个膜都包括有包括聚乙烯醇共聚物的聚乙烯醇树脂，所述聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

5.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中一种或两种包括共聚物的聚乙烯醇树脂在20℃下的4％溶液黏度在12cP至25cP的范围内。

6.根据权利要求5所述的小袋，其中所述树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP的范围内。

7.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中所述膜中的一种或两种为进一步包括聚乙烯醇均聚物树脂的共聚物树脂的掺混物。

8.根据权利要求7所述的小袋，其中基于所述膜中的聚乙烯醇的总重量，一个或两个膜中的所述掺混物包括30重量百分比至100重量百分比的包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物及0重量百分比至70重量百分比的聚乙烯醇均聚物。

9.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中一个或两个膜中的所述阴离子单体单元选自由以下组成的组中：乙烯基乙酸、丙烯酸烷基酯、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、反丁烯二酸单烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、反丁烯二酸单甲酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸酐、衣康酸、衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸单烷基酯、柠康酸二烷基酯、柠康酸酐、中康酸、中康酸单烷基酯、中康酸二烷基酯、中康酸酐、戊烯二酸、戊烯二酸单烷基酯、戊烯二酸二烷基酯、戊烯二酸酐、乙烯基磺酸、烷基磺酸、亚乙基二磺酸、2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸2-磺乙酯、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

10.根据权利要求9所述的小袋，其中一个或两个膜中的所述阴离子单体单元包括以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐及其组合。

11.根据权利要求10所述的小袋，其中一个或两个膜中的所述阴离子单体单元选自由以下组成的组中：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及其组合。

12.根据权利要求11所述的小袋，其中基于所述膜中的聚乙烯醇的总重量，一个或两个膜中的所述掺混物包括至少65重量百分比的包括阴离子单体的聚乙烯醇共聚物。

13.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中一个或两个膜中的所述聚乙烯醇共聚物包括2mol％至8mol％的所述阴离子单体单元，或1mol％至4mol％的所述阴离子单体单元。

14.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中所述水溶性树脂的水解度在87至93的范围内，或如果使用聚乙烯醇树脂的掺混物，则算术加权平均水解度在87至93的范围内。

15.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中一个或两个阴离子共聚物膜的特征在于如由根据小袋强度测试密封、调节及测试的膜所测量，小袋强度小于2000N。

16.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中如由小袋强度测试所测量，所述小袋的小袋强度为至少200N。

17.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中一个或两个包括共聚物的膜进一步包括塑化剂。

18.根据权利要求17所述的小袋，其中所述塑化剂选自由以下组成的组中：丙三醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇及其组合。

19.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中一个或两个包括共聚物的膜进一步包括表面活性剂。

20.根据权利要求19所述的小袋，其中所述表面活性剂选自由以下组成的组中：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合。

21.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中至少一个膜进一步包括厌恶剂。

22.根据前述权利要求中任一项所述的小袋，其中对于根据黏性PA测试所测试的膜，一个或两个包括共聚物的膜的黏性值为至少1500g/s。

23.一种制备根据前述权利要求中任一项所述的水溶性小袋的方法，其包括用密封溶液将两个水溶性膜彼此溶剂密封，所述密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂。

水溶性小包装

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 在此要求2016年6月13日提交的美国临时专利申请第62/349,440号的35U.S.C.§119(e)下的权益,且其公开在此以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本公开大体上涉及由水溶性膜制备的水溶性小包装。在一个方面中,本公开涉及具有至少两个水溶性膜的小包装,及制备这种小包装的方法。在另一方面中,本公开涉及包括至少两个密封隔室的水溶性小包装,该小包装包括两个或多于两个水溶性膜。制品及方法可与一或多个益处相关联,诸如维持可接受的水溶性及小袋强度同时提供可接受的小袋密封强度,和/或提供适合于防止液体组合物从个小包装隔室迁移至另一小包装隔室的内部屏障。

背景技术

[0004] 水溶性聚合物膜常用作用于简化待传递材料的分散、倾注、溶解及配量的封装材料。例如,由水溶性膜制备的小袋常用以封装待传递至大体积水的组合物,例如供游泳池使用的水处理剂。消费者可直接添加宜提供精确配量的袋装组合物,同时不需要消费者测量或以其他方式处置组合物。袋装组合物也可减少与从容器分配类似组合物(诸如从瓶倾倒液体试剂)相关的脏乱及潜在皮肤接触。总之,可溶性预测量聚合物膜小袋在各种应用中为消费者使用提供了便利。

[0005] 另外,2014年12月5日修改的委员会章程(COMMISSION REGULATION)(EU)第1297/2014号(出于其适应技术及科学发展的目的)、欧洲议会及委员会的分类章程(EC)第1272/2008号,标记及封装物质及混合物以要求呈含于可溶性封装中单次使用的剂量的形式的另外液体消费型洗衣清洁剂供应。在这些供应中,要求当可溶封装在20℃下置放于水中时,可溶封装应保留其液体内容物至少30秒。

[0006] 然而,已发现一些符合委员会章程(EU)第1297/2014号且对于封装消费型产品维持可接受溶解度的水溶性膜,当形成为含液体小袋时,呈现差的小袋强度(例如,当在不可接受较低力下压缩时破裂)、差的小袋密封性(例如,液体从小袋漏出)和/或不适用作两个小袋隔室之间的屏障(例如,液体组分迁移穿过内膜进入含有粉末组合物或第二液体组合物的隔室)。

[0007] 因此,现有技术中存在对用于保持液体组合物的水溶性小包装的需要,该水溶性小包装维持可接受小袋强度、小袋密封性和/或屏障特性,不减小水溶性膜的极限溶解度。

发明内容

[0008] 本发明的一个方面提供了包括至少两个密封隔室的水溶性小袋,小袋包括有包括水溶性膜的外壁(该水溶性膜包括水溶性树脂),及包括水溶性膜的内壁(该水溶性膜包括水溶性树脂),外壁膜密封至内壁膜,外壁膜的特征在于:根据MonoSol测试方法MSTM-205对

于具有约76微米厚度的外壁膜，在20℃的温度下在水中溶解时间为300秒或小于300秒，外壁膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP的范围内，且如由根据小袋强度测试密封、调节及测试的外壁膜所测量，小袋强度为至少200N，且内壁膜的特征在于：根据MonoSol测试方法MSTM-205对于具有约76微米厚度的内壁膜，在20℃的温度下在水中溶解时间为300秒或小于300秒，内膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在12cP至14.5cP的范围内，且对于根据黏性PA测试所测试的内膜，黏性值为至少1500g/s。

[0009] 本公开的另一方面提供了包括至少两个包括水溶性膜(该水溶性膜包括水溶性树脂)的外壁及至少一个包括水溶性膜(该水溶性膜包括水溶性树脂)的内壁的水溶性小袋，至少一个内壁具有第一侧面和第二侧面及其之间的厚度，至少两个外壁膜密封至至少一个内壁膜以形成隔室，其中至少两个外壁膜不密封至至少一个内壁的同一侧面，使得形成至少两个隔室，外壁膜的特征在于：根据MonoSol测试方法MSTM-205对于具有约76微米厚度的外壁膜，在20℃的温度下在水中溶解时间为300秒或小于300秒，外壁膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP的范围内，且如由根据小袋强度测试密封及测试的外壁膜所测量，小袋强度为至少200N，且内壁膜的特征在于：根据MonoSol测试方法MSTM-205对于具有约76微米厚度的内壁膜，在20℃的温度下在水中溶解时间为300秒或小于300秒，内膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在12cP至14.5cP的范围内，且对于根据黏性PA测试所测试的内膜，黏性值为至少1500g/s。

[0010] 本公开的另一方面为界定内部小袋体积的水溶性小包装，小包装包括至少两个水溶性膜，其中至少两个水溶性膜的膜包括聚乙烯醇共聚物，所述聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合，且其中包括有包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的水溶性膜使用密封溶液密封至另一膜，所述密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂，如本文进一步描述。

[0011] 本公开的另一方面为一种制备水溶性小袋的方法，其包括溶剂密封第一水溶性膜至第二水溶性膜，膜中的至少一个包括聚乙烯醇共聚物，所述聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合，且密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂，如本文进一步描述。对于本文所述的组合物及方法，包括但不限于组分、其组成范围、取代、条件及步骤的任选地存在的特征预期选自本文所提供的各种方面、实施方式及实例。

[0012] 对于本领域普通技术人员而言，将通过阅读下述实施方式而清楚其他方面及优势。虽然膜、小袋及其制备方法易受呈各种形式的实施方式影响，但以下描述包括特定实施方式，且理解公开的内容为说明性的且不意欲将本发明限于本文所述的特定实施方式。

附图说明

[0013] 为了进一步促进对本发明的理解，在此附上两个图。

[0014] 图1为用于本文所述的液体释放测试中的线框笼(显示为顶部打开，以更好说明其中所含的水溶性小袋)的图示。

[0015] 图2显示用于进行液体释放测试的装置，其包括静置于支架上的烧杯，支架固持棒用于将笼下降至烧杯中，棒可由具有固定螺杆(图中未示)的套环固定。

具体实施方式

[0016] 本公开的一个方面提供了包括至少两个密封隔室的水溶性小袋，小袋包括设置为外壁的第一水溶性膜，第一膜包括水溶性树脂，及设置为内壁的第二水溶性膜，第二膜包括有包括水溶性树脂的水溶性膜，外壁膜密封至内壁膜。如本文所用，为方便起见，关于其中第二膜用作隔离壁的实施方式，第一膜称为外壁膜且第二膜称为内壁膜。在本公开的总体范围将辨识第二膜可用作双膜小包装的一部分，其中两个膜界定其之间的小袋体积。外壁膜的特征可在于：根据MonoSol测试方法MSTM-205对于具有约76微米厚度的外壁膜，在20℃的温度下在水中溶解时间为300秒或小于300秒，外壁膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP的范围内，且如由根据小袋强度测试密封、调节及测试的外壁膜所测量，小袋强度为至少200N。第二内壁膜的特征可在于：根据MonoSol测试方法MSTM-205对于具有约76微米厚度的内壁膜，在20℃的温度下在水中溶解时间为300秒或小于300秒。第二内膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度可在12cP至14.5cP的范围内，且对于根据黏性PA测试所测试的内膜，黏性值为至少1500g/s。

[0017] 任选地，外壁膜水溶性树脂和/或内壁膜水溶性树脂包括聚乙烯醇或其共聚物。在实施方式中，外壁膜水溶性树脂和/或内壁膜水溶性树脂包括聚乙烯醇均聚物与包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的掺混物。在实施方式中，阴离子单体单元包括以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。任选地，外壁膜水溶性树脂和/或内壁膜水溶性树脂具有87至93范围内的水解度，或如果使用聚乙烯醇树脂的掺混物，则算术加权平均水解度在87至93的范围内。在实施方式中，外壁水溶性树脂或树脂掺混物可与内壁水溶性树脂或树脂掺混物不同。在实施方式中，外壁水溶性树脂或树脂掺混物可不同于内壁水溶性树脂或树脂掺混物，使得外壁中的水溶性树脂或树脂掺混物的至少一种或多种组分与内壁的树脂或树脂掺混物的至少一种或多种组分不同。在实施方式中，外壁水溶性树脂可为树脂掺混物且内壁水溶性树脂可为树脂掺混物，且任选地存在于外壁水溶性树脂掺混物中的至少一种树脂与存在于内壁水溶性树脂掺混物中的一种树脂相同。

[0018] 水溶性小袋可具有至少两个包括水溶性膜(该水溶性膜包括水溶性树脂)的外壁及至少一个包括水溶性膜(该水溶性膜包括水溶性树脂)的内壁。内壁具有第一侧面及第二侧面及其之间的厚度，且外壁膜密封至至少一个内壁膜以形成隔室，具有外壁与内壁之间界定的内部体积。外壁膜不密封至内壁的同一侧面，使得形成至少两个隔室，各隔室具有界定的内部体积。对于各隔室，界定的内部体积可相同或不同。

[0019] 在实施方式中，内壁膜可具有至少75微米的厚度。任选地，如果膜为非热成型的，则外壁膜中的每一个的厚度与内壁膜的厚度的不同不大于10％，且如果至少一个膜为热成型的，则不同不大于50％(热成型之前)。在实施方式中，外壁膜和/或内壁膜可进一步含有塑化剂。在实施方式中，外壁膜和/或内壁膜可进一步含有表面活性剂。在实施方式中，外壁膜和/或内壁膜可进一步含有厌恶剂。

[0020] 本公开的另一方面提供了界定内部小袋体积的本公开的水溶性小包装。本公开的一个方面为界定内部小袋体积的水溶性小包装，该小包装包括至少两个水溶性膜。膜可包括本文所述的树脂、塑化剂及其他成分及特性中的任一种。在含有仅两个彼此密封且界定其之间的体积的膜的实施方式中，一个膜可具有下文描述的第一/外壁膜的特性，且另一膜可具有下文描述的第二/内壁膜的特性。至少两个水溶性膜的膜将包括聚乙烯醇共聚物，该聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。在一种类型的实施方式中，两个膜都将包括聚乙烯醇共聚物，该聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。包括有包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的水溶性膜使用密封溶液溶剂密封至另一膜，该密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂，如本文进一步描述。密封溶液任选地基本上由或由水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂组成，如本文进一步描述。

[0021] 密封溶液表面活性剂可为一种或多种聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺(非离子型)、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子型)、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱及磺基甜菜碱(两性离子型)。其他适合的表面活性剂包括磺基丁二酸钠二辛酯、丙三醇及丙二醇的乳酰化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酰酯、烷基硫酸钠、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯65、聚山梨醇酯80、卵磷脂、丙三醇及丙二醇的乙酰化脂肪酸酯及脂肪酸的乙酰化酯及其组合。在实施方式中，表面活性剂选自由以下组成的组中：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合，例如聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇。

[0022] 本公开的另一方面为制备水溶性小袋的方法，其包括溶剂密封第一水溶性膜至第二水溶性膜。膜中的至少一个包括聚乙烯醇共聚物，所述聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。在一种类型的实施方式中，两个膜都将包括聚乙烯醇共聚物，所述聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂，如本文进一步描述。密封溶液任选地基本上由或由水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂组成，如本文进一步描述。

[0023] 该方法中使用的密封溶液表面活性剂可为一种或多种聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺(非离子型)、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子型)、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱及磺基甜菜碱(两性离子型)。其他适合的表面活性剂包括磺基丁二酸钠二辛酯、丙三醇及丙二醇的乳酰化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酰酯、烷基硫酸钠、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯65、聚山梨醇酯80、卵磷脂、丙三醇及丙二醇的乙酰化脂肪酸酯及脂肪酸的乙酰化酯及其组合。在实施

方式中，表面活性剂选自由以下组成的组中：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合，例如聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇。

[0024] 在实施方式中，小包装进一步包括含于内部小袋体积中的组合物。任选地，含于内部小袋体积中的组合物为液体组合物。任选地，液体组合物包括选自由以下组成的组中的非家用组合物：农业用组合物、航空用组合物、食品及营养组合物、工业用组合物、家畜用组合物、海洋用组合物、医用组合物、商业用组合物、军事及准军事用组合物、办公室用组合物、及休闲及公园用组合物、宠物用组合物、水处理组合物及其组合。

[0025] 在实施方式中，含于内部小袋体积中的组合物可为液体，且小包装可具有至少30秒的延迟释放时间，如由本文所述的液体释放测试所测量。在实施方式中，含于内部小袋体积中的组合物可为液体，且如由本文所述的小袋强度测试所测量，小包装可具有大于200N的压缩。在实施方式中，含于内部小袋体积中的组合物可为液体，且如由小袋强度测试所测量，小包装可具有小于2000N(诸如200N与2000N的间)的压缩。

[0026] 如本文所用的“包括”意谓在实施本公开时，可结合采用各种组分、成分或步骤。因此，术语“包括”涵盖较限制性术语“基本上由……组成”及“由……组成”。本发明组合物可包括、基本上由或由本文中所公开的任何必要和任选的要素组成。例如，热成型小包装可“基本上由”本文所描述的膜“组成”以使用其热成型特性，同时包括非热成型膜(例如，封盖部分)及任选的膜上标记(例如由喷墨印刷)。在不存在本文非特定公开的任何要素或步骤的情况下，可适当地实施本文所说明性公开的发明。

[0027] 本文所提及的所有百分比、份数及比率视具体情况而定基于膜组合物的总干重或本发明的小包装内容物组合物的总重量，且除非另外规定，否则所有测量在约25℃下进行。除非另外规定，否则所有所述重量在其涉及所列成分时都基于活性含量，且因此不包括可包括于市售材料中的载剂或副产品。

[0028] 本文所阐述的所有范围包括范围的所有可能子集及这种子集范围的任何组合。除非另外陈述，否则默认范围包括所陈述的端点。当提供值的范围时，应理解，该范围的上限与下限之间的各中间值及该所述范围内的任何其他陈述值或中间值涵盖于本公开内。这些较小范围的上限及下限可独立地包括于较小范围内且也涵盖于本公开内，在所陈述范围内受到任何特定排他性限制。当所陈述的范围包括界限值中的一个或两个时，排除那些所包括的界限值中的一个或两个的范围也预期为本公开的一部分。

[0029] 明确考虑，对于本文所述的任何数值(例如作为所述主题的参数或与所述主题相关的范围的部分)，组成部分说明书的替代方案为围绕特定数值的功能等效范围(例如，对于公开为“40mm”的尺寸，考虑替代实施方式为“约40mm”)。

[0030] 如本文所用，术语小包装及小袋应视为可互换的。在某些实施方式中，术语小包装及小袋分别用以指使用膜制备的容器及较佳具有材料密封其中的充分密封容器，例如，以测量配量传递系统的形式。密封小袋可由任何适合的方法制备，包括诸如热封及溶剂密封的这种方法及特征。

[0031] 如本文所用且除非另外规定，否则术语“wt.％”及“wt％”意欲指所鉴别的要素的组合物基于整个膜((适当时)包括膜中的残留水分)的重量的“干”(无水)份数，或(适当时)基于密封于小袋内的整个组合物的重量的份数。

[0032] 如本文所用且除非另外规定，否则术语“PHR”(“phr”)意欲指所鉴别的要素的组合物呈水溶性膜中每一百份水溶性聚合物树脂(除非另外规定，否则不论PVOH或其他聚合物树脂)的份数。

[0033] 膜可由任何适合的方法制备，包括溶液浇铸方法。膜可用以由任何适合的方法形成容器(小袋)，包括垂直成形、填充及密封(VFFS)或热成型。膜可由任何适合的方法密封，包括例如溶剂密封或膜层的热封，例如围绕容器边缘。例如，小袋可用于对待传递至大体积水中的材料进行配量。

[0034] 除非另外陈述，否则考虑膜、小袋及制备及使用的相关方法包括有包括下文进一步描述的其他任选地存在的要素、特征及步骤中的一种或多种的任何组合的实施方式(包括实施例及附图中显示的那些)。

[0035] 在任何实施方式中，水溶性小袋可在由密封外壁膜至内壁膜所形成的隔室界定的内部体积中含有(封装)组合物。组合物可选自液体、固体或其组合。如本文所用，“液体”包括自由流动液体，以及糊状物、凝胶、泡沫及慕斯(mouss)。液体的非限制性例子包括农业用组合物、汽车用组合物、航空用组合物、食品及营养组合物、工业用组合物、家畜用组合物、海洋用组合物、医用组合物、商业用组合物、军事及准军事用组合物、办公室用组合物、及休闲及公园用组合物、宠物用组合物、水处理组合物，包括适用于任何这种用途的清洁及清洁剂组合物。气体(例如悬浮气泡)或固体(例如粒子)可包括于液体内。如本文所用的“固体”包括但不限于粉末、聚结物及其混合物。固体的非限制性例子包括：颗粒、微胶囊、珠粒、面条及珠光球。固体组合物可提供技术益处，包括但不限于洗涤中益处、预处理益处和/或美观效果。

[0036] 水溶性膜

[0037] 本文所述的膜及相关小袋包括两个或多于两个水溶性膜。在一个方面中，两个或多于两个水溶性膜为PVOH膜--各自包括聚乙烯醇(PVOH)或经改性的聚乙烯醇树脂。在实施方式中，该两个或多于两个水溶性膜可各自包括有包括PVOH共聚物(该PVOH共聚物包括阴离子单体单元)及一种或多种PVOH均聚物的聚乙烯醇树脂掺混物。膜可具有任何适合的厚度，且约76微米(μm)的膜厚度为典型的及尤其考虑的。考虑的其他值及范围包括约5μm至约200μm范围内，或约20μm至约100μm范围内，或约40μm至约90μm，或约50μm至80μm，或约60μm至65μm的值，例如65μm、76μm或88μm。不期望受理论束缚，认为内壁膜的厚度影响液体小袋组合物从一个隔室迁移至另一隔室。当内壁膜在环境下过薄时，液体组合物可穿过内分隔壁从一个隔室迁移至另一隔室。随着内壁膜厚度增加，膜提供对液体组合物迁移的较佳阻障。在实施方式中，内膜具有至少75微米的厚度。外壁厚度可受选择用于制备水溶性小袋的制造方法影响。如果选择热成型用于制备水溶性小袋，则外壁膜的厚度可为约30μm、约35μm、约40μm、约45μm、约50μm或约55μm。

[0038] PVOH树脂

[0039] 聚乙烯醇为通常由聚乙酸乙烯酯的醇解制备的合成树脂，该醇解通常称为水解或皂化。几乎所有乙酸酯基转化为醇基的完全水解的PVOH为氢键结牢固、高度结晶的聚合物，其仅溶解于大于约140℉(约60℃)的热水中。如果在聚乙酸乙烯酯水解后使足够数目的乙酸酯基残留，即PVOH聚合物部分水解，则聚合物氢键结较弱、结晶度较低，且一般可溶于低于约50℉(约10℃)的冷水中。因而，部分水解聚合物为乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物，也即

PVOH共聚物，但通常称为PVOH。

[0040] 如本文所用，术语“均聚物”一般包括具有单一类型的单体重复单元的聚合物(例如由或主要由单一单体重复单元组成的聚合物链)。对于PVOH的特定情况，取决于水解度，术语“均聚物”(或“PVOH均聚物”或“PVOH聚合物”)进一步包括具有乙烯醇单体单元及乙酸乙烯酯单体单元的分布的共聚物(例如由或主要由乙烯醇及乙酸乙烯酯单体单元组成的聚合物链)。在100％水解的限制性情形下，PVOH均聚物可包括仅具有乙烯醇单元的真实均聚物。

[0041] 基于PVOH的水溶性聚合物膜可经受溶解度特性的变化。本领域技术人员已知共聚(乙酸乙烯酯乙烯醇)聚合物中的乙酸酯基可由酸性或碱性水解而水解。随着水解度提高，由PVOH均聚物树脂制备的聚合物组合物将具有增加的机械强度，但在较低温度下具有降低的溶解度(例如需要热水温度用于完全溶解)。因此，PVOH均聚物树脂暴露于碱性环境(例如由洗衣漂白添加剂产生)可将树脂从快速且完全溶解于给定水性环境(例如冷水介质)中的树脂转化为缓慢和/或不完全溶解于水性环境中的树脂，潜在地在洗涤循环结束时产生未溶解聚合物残留物。此为仅基于由商业PVOH均聚物树脂代表的乙酸乙烯酯/醇共聚物的膜的应用中的固有弱点。

[0042] 具有侧接羧基的PVOH共聚物树脂(诸如，例如乙烯醇/水解丙烯酸甲酯钠盐树脂)可在相邻侧接羧基与醇基之间形成内酯环，因此降低PVOH共聚物树脂的水溶性。在存在强碱(诸如洗衣漂白添加剂)的情况下，内酯环可在相对温暖(环境)及高湿度条件下在数周内打开(例如经由内酯开环反应，以形成具有增加的水溶性的对应侧接羧基及醇基)。因此，与PVOH均聚物膜的情况下观测的效果相反，认为该PVOH共聚物膜可归因于储存期间膜与小袋内部的碱性组合物之间的化学相互作用而变得更加可溶。因此，随着其老化，小包装可变得愈加易于在热洗涤循环(标称40℃)期间过早溶解，且归因于漂白剂的存在及所得pH影响可转而减少特定洗衣活性剂的功效。

[0043] 在实施方式中，外壁水溶性膜和/或内壁可溶性膜中的至少一个包括部分或完全水解PVOH共聚物，该PVOH共聚物包括阴离子单体单元、乙烯醇单体单元及任选地存在的乙酸乙烯酯单体单元。在实施方式中，阴离子单体单元包括顺丁烯二酸衍生的单体。顺丁烯二酸衍生的单体可为以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐(例如，钠盐、钾盐或其他碱金属盐)、前述的酯(例如，甲酯、乙酯或其他C_1-C_4或C_6烷基酯)及其组合(例如，多种类型的阴离子单体或相同阴离子单体的等效形式)。例如，顺丁烯二酸衍生的单体可包括一种或多种顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯及其碱金属盐(例如，钠盐)。类似地，阴离子单体可包括以下中的一种或多种：顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯及其碱金属盐(例如，钠盐)。

[0044] 在配制用于给定应用的适合的小包装时(例如，用于处理大量水的小袋装组合物制品)，必须考虑多个因素。这些因素包括：(1)小袋强度，其中较高小袋强度转译为可耐受较高压缩力但可导致密封问题的较坚固小袋；(2)膜黏性，其中较高黏性值宜提供较大膜密封性及小袋缝隙处小袋失效的较低可能性；然而，改良的密封性通常在损失最终产品的小袋强度的情况下得到；及(3)溶解残留物，其中较低残留物值宜减小当小袋暴露于侵袭性条件时(例如，低水及冷水条件)残留膜保留的可能性。通常，水溶性聚合物树脂(不论PVOH或

其他)可具有关于这些因素中的一些的适合的特性,但其可具有关于这些因素中其他的不良特性。因此,将需要提供一种水溶性膜,其中多个(如果不是全部的话)这些因素在膜中具有有利特性。

[0045] 考虑这些因素,本发明包括包括外壁(所述外壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜)及内壁(该内壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜)的水溶性小袋,外壁膜密封至内壁膜。在实施方式中,外壁膜及内壁膜可包括聚乙烯醇(PVOH)树脂或聚乙烯醇树脂掺混物及任选地存在的一种或多种额外组分,包括塑化剂、填充剂、表面活性剂及其他添加剂,如下文更详细地描述。任选地,外壁膜和/或内壁膜中的每一个的特征可为不含或实质上不含其他合成水溶性聚合物。如本文所用,"实质上不含"意谓PVOH树脂或树脂掺混物构成所述水溶性膜中的合成水溶性聚合物的总量的至少95wt.%、至少97wt.%、至少98%或至少99wt.%。在外壁膜和/或内壁膜实质上不含其他合成水溶性聚合物的实施方式中,膜可任选地包括天然聚合物(例如,淀粉、蛋白质及瓜尔豆胶)和/或半合成聚合物(例如,淀粉衍生物及纤维素衍生物)。在其他方面中,水溶性膜可包括一种或多种其他水溶性聚合物。例如,水溶性膜可包括有包括第三PVOH聚合物、第四PVOH聚合物、第五PVOH聚合物等(例如,一种或多种其他PVOH均聚物或PVOH共聚物,具有或不具有阴离子单体单元)的PVOH树脂掺混物。例如,水溶性膜可包括除PVOH聚合物以外(例如,除PVOH均聚物或PVOH共聚物以外,具有或不具有阴离子单体单元)的至少第三(或第四、第五等)水溶性聚合物,例如,水溶性淀粉或改性淀粉。

[0046] PVOH聚合物的黏度(μ)由使用具有UL适配器的Brookfield LV型黏度计,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附件E Brookfield测试方法中所描述测量新制溶液来测定。国际惯例为在20℃下表明4%聚乙烯醇水溶液的黏度。除非另外规定,否则本文以厘泊(cP)为单位指定的所有黏度都应理解为指代20℃下4%聚乙烯醇水溶液的黏度。类似地,当树脂描述为具有(或不具有)特定黏度时,除非另外规定,否则所指定的黏度意欲为本身具有相应分子量分布的树脂的平均黏度。

[0047] 当外膜和/或内膜的PVOH树脂为PVOH树脂掺混物时,外和/或内水溶性膜可基于加权对数平均黏度$(\overline{\mu})$选择。包括两种或多于两种PVOH聚合物的PVOH树脂的$\overline{\mu}$由式$\overline{\mu}=e^{\sum W_i \cdot \ln \mu_i}$计算,其中$\mu_1$为各别PVOH聚合物的黏度。

[0048] 为了参考,外水溶性膜包括表示为在20℃下具有第一4%溶液黏度$(\overline{\mu}_1)$的第一PVOH树脂或树脂掺混物,且内水溶性膜包括表示为在20℃下具有第二4%溶液黏度$(\overline{\mu}_2)$的第二PVOH树脂或树脂掺混物。在各种实施方式中,第一黏度$\overline{\mu}_1$可在约14.5cP至约25cP,或约14.5cP至约21cP,或约15.5cP至约20cP的范围内,例如,约14.5cP、约15cP、约16cP、约16.5cP、约17cP、约17.5cP、约18cP、约18.5cP、约19cP、约19.5cP、约20cP、约21cP、约22cP、约23cP、约24cP或约25cP。可选地或另外,第二黏度$\overline{\mu}_2$可在约12cP至约14.5cP范围内,例如约12cP、约12.5cP、约13cP、约13.5cP或约14.5cP。本领域熟知,PVOH树脂的黏度与PVOH树脂的重量平均分子量$(\overline{M}w)$相关,且黏度常用作$\overline{M}_w$的指标。

[0049] PVOH树脂的水解度(D.H.或DH)可为至少80%、84%或85%且至多约99.7%、98%、

96％或80％，例如在约84％至约90％，或85％至88％或86.5％的范围内、或在85％至99.7％、约88％至98％、或90％至96％的范围内，例如90％、91％、92％、93％、94％、95％或96％，或在约87至93的范围内。如本文所用，水解度表示为乙酸乙烯酯单元转化为乙烯醇单元的摩尔百分比。

[0050] 此外，当PVOH树脂为PVOH树脂掺混物时，期望选择算术加权平均水解度$(\overline{H^o})$在约80％与约99.7％之间、约85％与约98％之间、或约87％与约93％之间、或约96％与98％之间的PVOH树脂掺混物，例如，约85％、或约86％、或约87％、或约87.5％、或约88％或约88.5％、或约89％、或约89.5％、或约90％、或约91％、或约92％、或约93％、或约94％、或约95％、或约96％、或约96.5％、或约97％、或约97.5％或约98％。例如，包括两种或多于两种PVOH聚合物的PVOH树脂的$\overline{H^o}$由式$\overline{H^o}=\sum(Wi\cdot H_i)$计算，其中$W_i$为各自PVOH聚合物的重量百分比且$H_i$为各自水解度。

[0051] 构成水溶性小包装的水溶性膜可包括PVOH共聚物，该PVOH共聚物可为包括乙烯醇单体单元、乙酸乙烯酯单体单元(也即，当未完全水解时)及单一类型阴离子单体单元(例如，其中单一类型单体单元可包括阴离子单体单元的等效酸形式、盐形式及任选地酯形式)的PVOH三元共聚物。在一些方面中，PVOH共聚物可包括两种或多于两种类型的阴离子单体单元。可用于PVOH共聚物的阴离子单体单元的大体类别包括对应于单羧酸乙烯基单体、其酯及酸酐、具有可聚合双键的二羧酸单体、其酯及酸酐及前述任一种的碱金属盐的乙烯基聚合单元。适合的阴离子单体单元的例子包括对应于乙烯基阴离子单体的乙烯基聚合单元，所述乙烯基阴离子单体包括乙烯基乙酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、反丁烯二酸单烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、反丁烯二酸酐、衣康酸、衣康酸单烷基酯、衣康酸二烷基酯、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸单烷基酯、柠康酸二烷基酯、柠康酸酐、中康酸、中康酸单烷基酯、中康酸二烷基酯、中康酸酐、戊烯二酸、戊烯二酸单烷基酯、戊烯二酸二烷基酯、戊烯二酸酐、丙烯酸烷基酯、烷基丙烯酸烷基酯、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

[0052] 在实施方式中，阴离子单体单元选自由以下组成的组中：乙烯基乙酸、丙烯酸烷基酯、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、反丁烯二酸单烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、反丁烯二酸单甲酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸酐、衣康酸、衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸单烷基酯、柠康酸二烷基酯、柠康酸酐、中康酸、中康酸单烷基酯、中康酸二烷基酯、中康酸酐、戊烯二酸、戊烯二酸单烷基酯、戊烯二酸二烷基酯、戊烯二酸酐、乙烯基磺酸、烷基磺酸、亚乙基二磺酸、2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸2-磺乙基酯、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

[0053] 在一种类型的实施方式中，PVOH为羧基改性的共聚物。在另一方面中，PVOH可经二羧基型单体改性。在这些实施方式的一个类别中，两个羰基的α碳都与不饱和键连接(例如，顺丁烯二酸、反丁烯二酸)。在这些实施方式的另一类别中，两个羰基的α碳都与不饱和键连接，且不饱和键进一步经例如甲基分支取代(例如，柠康酸、中康酸)。在这些实施方式的另一类别中，一个羰基的β碳及另一羰基的α碳与不饱和键连接(例如，衣康酸、顺戊烯二酸、反

戊烯二酸)。预期提供烷基羧基的单体。尤其预期顺丁烯二酸类型(例如,顺丁烯二酸、顺丁烯二酸二烷基酯(包括顺丁烯二酸二甲酯)、顺丁烯二酸单烷基酯(包括顺丁烯二酸单甲酯)或顺丁烯二酸酐)共聚单体。在实施方式中,阴离子单体单元选自由以下组成的组中:顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐及其组合。

[0054] 当PVOH树脂包括包括阴离子单体的PVOH共聚物时,PVOH共聚物中一种或多种阴离子单体单元的并入含量不受特定限制。在实施方式中,该一种或多种阴离子单体单元以约1mol.%至10mol.%、或1.5mol.%至约8mol.%、或约2mol.%至约6mol.%、或约3mol.%至约5mol.%、或约1mol.%至约4mol.%范围内的量存在于PVOH共聚物中(例如,在各种实施方式中至少1.0mol.%、1.5mol.%、2.0mol.%、2.5mol.%、3.0mol.%、3.5mol.%或4.0mol.%和/或至多约3.0mol.%、4.0mol.%、4.5mol.%、5.0mol.%、6.0mol.%、8.0mol.%或10mol.%)。

[0055] 包括阴离子单体的PVOH共聚物也可由共聚物中存在的侧接阴离子基团的含量表征。PVOH共聚物中侧接阴离子基团的含量不受特定限制。在实施方式中,侧接阴离子基团以约1%至20%、或1.5%至8%、或2%至12%、或2%至10%范围内、或至少2.5%、或至少3%、或至少3.5%,例如2%、3%、6%或8%的量存在于PVOH共聚物中。

[0056] 水溶性膜可含有至少约50wt.%、55wt.%、60wt.%、65wt.%、70wt.%、75wt.%、80wt.%、85wt.%或90wt.%和/或至多约60wt.%、70wt.%、80wt.%、90wt.%、95wt.%或99wt.%的PVOH树脂或树脂掺混物。在实施方式中,外壁膜包括聚乙烯醇均聚物与包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的掺混物。基于膜(掺混物)中聚乙烯醇(也即,均聚物及共聚物)的总重量,第一/外壁掺混物可以约30wt.%至约100wt.%(或约30wt.%至约70wt.%、约30wt.%至约65wt.%、或约30wt.%至约50wt.%、或约30wt.%至约40wt.%、或约65wt.%至约99wt.%、或大于65wt.%至99wt.%、或70wt.%至99wt.%)范围内的量包括有包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物。基于膜(掺混物)中聚乙烯醇的总重量,外壁掺混物可进一步包括0至70重量%(或1wt.%至35wt.%、或1wt.%至小于35wt.%、或1wt.%至30wt.%、或约30wt.%至约70wt.%、或约35wt.%至约70wt.%、或约50wt.%至约70wt.%、或约60wt.%至约70wt.%)的聚乙烯醇均聚物。在实施方式中,内壁膜包括聚乙烯醇均聚物与包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的掺混物。基于膜(掺混物)中聚乙烯醇(也即,均聚物及共聚物)的总重量,第二/内壁掺混物可以约30wt.%至约100wt.%(或约30wt.%至约70wt.%、约30wt.%至约65wt.%、或约30wt.%至约50wt.%、或约30wt.%至约40wt.%、或约65wt.%至约99wt.%、或大于65wt.%至99wt.%、或70wt.%至99wt.%)范围内的量包括有包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物。基于膜(掺混物)中聚乙烯醇的总重量,内壁掺混物可进一步包括0至70重量%(或1wt.%至35wt.%、或1wt.%至小于35wt.%、或1wt.%至30wt.%、或约30wt.%至约70wt.%、或约35wt.%至约70wt.%、或约50wt.%至约70wt.%、或约60wt.%至约70wt.%)的聚乙烯醇均聚物。在实施方式中,PVOH共聚物及PVOH均聚物的前述重量百分比可替代地或另外相对于膜中总水溶性聚合物含量(PVOH或其他)。

[0057] 在水溶性膜的另一方面中,针对内壁膜选择PVOH树脂或树脂掺混物使得所得水溶性膜及由其制备的小袋具有保持的或改良的溶解度,同时提供具有良好密封性的多隔室小袋。具体而言,内壁水溶性膜具有特性,其中(a)如由溶解腔室测试(Dissolution Chamber

Test)(下文描述)所测量,水溶性膜的残留物值为约52wt.%或小于52wt.%、约50wt.%或小于50wt.%、或约48wt.%或小于48wt.%。在一些实施方式中,内壁水溶性膜具有特性,其中(b1)构成膜的水溶性树脂(或树脂掺混物)的黏度(或对数加权平均黏度)在12cP至14.5cP范围内,如上文所述。在一些实施方式中,内水溶性膜具有特性,其中(c)如由黏性PA测试(下文描述)所测量,水溶性膜的黏性值为至少约1500g/s、或至少约1800g/s、或至少约2000g/s。在各种实施方式中,水溶性膜具有特性(a)及特性(b)、特性(a)及特性(c)、特性(b)及特性(c)或特性(a)及特性(b)及特性(c)。

[0058] 在水溶性膜的另一方面中,针对外壁膜选择PVOH树脂或树脂掺混物使得所得水溶性膜及由其制备的小袋具有保持的或改良的溶解度,同时提供具有良好小袋强度的多隔室小袋。具体而言,外壁水溶性膜具有特性,其中(a)如由溶解腔室测试(下文描述)所测量,水溶性膜的残留物值为约52wt.%或小于52wt.%、约50wt.%或小于50wt.%、或约48wt.%或小于48wt.%。在一些实施方式中,外壁水溶性膜具有特性,其中(b2)构成膜的水溶性树脂(或树脂掺混物)的黏度(或对数加权平均黏度)在14.5cP至23cP范围内,如上文所述。在一些实施方式中,外水溶性膜具有特性,其中(d)当外壁水溶性膜配制成单隔室小袋时,如由小袋强度测试(下文描述)所测定,小袋强度为至少200N。在各种实施方式中,水溶性膜具有特性(a)及特性(b2)、特性(a)及特性(d)、特性(b2)及特性(d)或特性(a)及特性(b2)及特性(d)。

[0059] 根据本公开的PVOH树脂掺混物出乎意料地使得水溶性膜的配方具有所需物理及化学性质的组合,即使在包括于树脂掺混物中的PVOH均聚物或共聚物单独地就物理或化学性质中的一个或多个而言缺乏时也如此。例如,掺混物中的各PVOH均聚物或共聚物可具有特定性质的至少一个非所需特点,但并入掺混物的水溶性膜达成各PVOH均聚物或共聚物的特定性质的所需特点。

[0060] 其他水溶性聚合物

[0061] 除第一及第二PVOH共聚物以外供使用的其他水溶性聚合物可包括但不限于乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物(有时称作PVOH均聚物)、聚丙烯酸酯、水溶性丙烯酸酯共聚物、聚乙烯吡咯啶酮、聚乙烯亚胺、普鲁兰(pullulan),水溶性天然聚合物,包括但不限于瓜尔豆胶、阿拉伯胶、三仙胶、角叉菜胶及淀粉,水溶性聚合物衍生物,包括但不限于改性淀粉、乙氧基化淀粉、羟乙基化淀粉及羟丙基化淀粉,前述的共聚物及前述任一种的组合。又其他水溶性聚合物可包括聚氧化烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及其盐、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸及其盐、聚胺基酸、聚酰胺、明胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素及其盐、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糊精、聚甲基丙烯酸酯及前述任一种的组合。这种水溶性聚合物(PVOH或其他)可商购自各种来源。

[0062] 水溶性膜可含有其他助剂及处理剂,诸如但不限于塑化剂、塑化剂相容剂、表面活性剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、抗结块剂、抗氧化剂、防黏剂、消泡剂、纳米粒子,诸如分层硅酸盐型纳米黏土(例如钠蒙脱石(sodium montmorillonite))、漂白剂(例如偏亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠或其他)、厌恶剂,诸如苦味剂(例如地那铵盐(denatonium salt),诸如地那铵苯甲酸盐、地那铵醣及氯化地那铵;蔗糖八乙酸酯;奎宁(quinine);类黄酮,诸如槲皮素(quercetin)及柚皮素(naringen);及苦木苦味素(quassinoid),诸如苦木素(quassin)及马钱子碱(brucine))及辛味剂(例如辣椒碱、胡椒碱、异硫氰酸烯丙酯及树

脂氟瑞辛(resinferatoxin))及其他功能成分,其呈适合于其预期目的的量。包括塑化剂的实施方式为较佳的。单独或共同地,这种试剂的量可为至多约50wt.%、20wt%、15wt%、10wt%、5wt.%、4wt%和/或至少0.01wt.%、0.1wt%、1wt%或5wt%。

[0063] 塑化剂

[0064] 塑化剂为液体、固体或半固体,其添加至材料(通常树脂或弹性体),使该材料更软、更具可挠性(由降低聚合物的玻璃转移温度)且更易于处理。聚合物可替代地由化学改性聚合物或单体而内部塑化。另外或在可选方案中,聚合物可由添加适合的塑化剂而外部塑化。

[0065] 塑化剂可包括但不限于丙三醇、二甘油、山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、四乙二醇、丙二醇、MW至多为400的聚乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、聚醚多元醇、山梨糖醇、2-甲基-1,3-丙二醇(MPDiol®)、乙醇胺及其混合物。较佳塑化剂为丙三醇、山梨糖醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷或其组合。塑化剂的总量基于总膜重量可在约10wt.%至约45wt.%、或约15wt.%至约35wt.%、或约20wt.%至约30wt.%、或约20wt.%至约45wt.%范围内,例如约25wt.%。在实施方式中,水溶性膜中的塑化剂的量基于水溶性膜中每100份总水溶性聚合物(PHR)的份数表示且存在例如至少30PHR或至少35PHR。例如,塑化剂的总量可为至多40PHR或45PHR或50PHR。例如,塑化剂的总量可在30-50PHR、约32.5PHR至约42.5PHR、或35-45PHR、或35-40PHR、或大于30PHR及小于45PHR、或40PHR至50PHR范围内。塑化剂的总量可为34或37.5PHR。

[0066] 可使用丙三醇、三羟甲基丙烷及山梨糖醇的组合。任选地,丙三醇可以约5wt%至约30wt%、或5wt%至约20wt%,例如约13wt%的量使用。任选地,三羟甲基丙烷可以约1wt.%至约20wt.%、或约3wt.%至约10wt.%、或约1wt.%至约5wt.%,例如3wt.%或6wt.%的量使用。任选地,山梨糖醇可以约1wt%至约20wt%、或约2wt%至约18wt%、或约5wt.%至约15wt.%、或约8wt.%至约13wt.%,例如约10wt%的量使用。在一特定实施方式中,塑化剂的特定量可基于所需膜可挠性及水溶性膜的可加工性特征而选择。在低塑化剂含量下,膜可变脆、难以加工或易于断裂。在较高塑化剂含量下,膜可过软、薄弱或针对所需用途难以处理。

[0067] 表面活性剂

[0068] 用于水溶性膜中的表面活性剂为本领域熟知的。任选地,包括表面活性剂以有助于树脂溶液在浇铸之后分散。适合的表面活性剂可包括非离子、阳离子、阴离子及两性离子类别。适合的表面活性剂包括但不限于聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺(非离子型)、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子型)、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱及磺基甜菜碱(两性离子型)。其他适合的表面活性剂包括磺基丁二酸钠二辛酯、丙三醇及丙二醇的乳酰化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酰酯、烷基硫酸钠、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯65、聚山梨醇酯80、卵磷脂、丙三醇及丙二醇的乙酰化脂肪酸酯及脂肪酸的乙酰化酯及其组合。在实施方式中,表面活性剂选自由以下组成的组中:聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合。

[0069] 在各种实施方式中,水溶性膜中的表面活性剂的量在约0.1wt%至约8.0wt%、或

约1.0wt％至约7.0wt％、或约3wt％至约7wt％、或约5wt％至约7wt％范围内。在实施方式中，水溶性膜中的表面活性剂的量基于水溶性膜中每100份总水溶性聚合物(phr)的份数表示，且以约0.5phr至约12phr、约1.0phr至约11.0phr、约3.0phr至约10.5phr或约1.0phr至约2.0phr范围内存在。

[0070] 适合的润滑剂/脱模剂可包括(但不限于)脂肪酸及其盐、脂肪醇、脂肪酯、脂肪胺、脂肪胺乙酸酯及脂肪酰胺。较佳润滑剂/脱模剂为脂肪酸、脂肪酸盐及脂肪胺乙酸酯。在一种类型的实施方式中，水溶性膜中的润滑剂/脱模剂的量在约0.02wt％至约1.5wt％、任选地约0.1wt％至约1wt％范围内。

[0071] 适合的填充剂/增量剂/抗结块剂/防黏剂包括但不限于淀粉、改性淀粉、交联聚乙烯吡咯啶酮、交联纤维素、微晶纤维素、二氧化硅、金属氧化物、碳酸钙、滑石、云母、硬脂酸及其金属盐，例如硬脂酸镁。较佳材料为淀粉、改性淀粉及二氧化硅。在一种类型的实施方式中，水溶性膜中的填充剂/增量剂/抗结块剂/防黏剂的量可例如在约1wt.％至约6wt.％、或约1wt.％至约4wt.％、或约2wt.％至约4wt.％、或约1phr至约6phr、或约1phr至约4phr、或约2phr至约4phr范围内。

[0072] 抗结块剂(例如，SiO_2和/或硬脂酸))在膜中的存在量可为至少0.1PHR、或至少0.5PHR、或至少1PHR、或在约0.1至5.0PHR、或约0.1至约3.0PHR、或约0.4至1.0PHR、或约0.5至约0.9PHR、或约0.5至约2PHR、或约0.5至约1.5PHR、或0.1至1.2PHR、或0.1至4PHR范围内，例如0.5PHR、0.6PHR、0.7PHR、0.8PHR或0.9PHR。

[0073] 如果抗结块剂为SiO_2粒子，则抗结块剂的适合中值粒径包括在约3或约4微米至约11微米、或约4至约8微米、或约5至约6微米范围内的中值尺寸，例如5、6、7、8或8微米。适合的SiO_2为经设计以用于水性系统的未经处理的合成非晶二氧化硅。

[0074] 水溶性膜可进一步具有如由卡尔费歇尔滴定(Karl Fischer titration)所测量的至少4wt.％，例如在约4至约10wt.％范围内的残留水分含量。

[0075] 制备膜的方法

[0076] 实施方式的一个预期类别的特征在于水溶性小包装的水溶性膜由例如溶剂浇铸形成。PVOH的溶剂浇铸方法为本领域所熟知的。例如，在成膜方法中，聚乙烯醇聚合物及二级添加剂溶解于溶剂(典型地水)中，计量于表面上，使其实质上干燥(或强制干燥)以形成铸造膜，且随后将所得铸造膜自浇铸表面移除。该方法可分批进行，且以连续方法进行较为有效。

[0077] 在聚乙烯醇连续膜的形成中，常规惯例为将方案的溶液计量于移动浇铸表面上，例如连续移动金属鼓或带，使得溶剂实质上从液体移除，由此形成自撑式铸造膜，且随后将所得铸造膜自浇铸表面剥离。

[0078] 任选地，水溶性膜可为由一个层或复数个相同层组成的自支撑膜。

[0079] 小袋

[0080] 本文公开的膜适用于产生小袋，以在其中容纳组合物。小袋组合物可呈任何形式，诸如粉末、凝胶、糊状物、液体、锭状物或其任何组合。膜也适用于任何其中需要改良的湿式处理及低冷水残留物的其他应用。

[0081] 本文所述的外壁膜及内壁膜可用以制备具有两个或多于两个隔室的水溶性小袋，且可与其他聚合材料的其他膜组合使用。如本领域已知，其他膜可例如由将相同或不同聚

合材料浇铸、吹塑模制、挤压或吹塑挤压为一个层或多个层(层制品)而获得。实施方式的一个预期类别的特征在于小袋的至少两个膜为铸造膜。在一种类型的实施方式中,适用作其他膜的聚合物、共聚物或其衍生物选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啶酮、聚氧化烯、聚丙烯酸、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸及盐、聚胺基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、顺丁烯二酸/丙烯酸的共聚物、包括淀粉及明胶的多醣、诸如黄原胶及角叉菜胶的天然胶状物。例如,聚合物可选自聚丙烯酸酯及水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糊精、聚甲基丙烯酸酯及其组合,或选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物及羟丙基甲基纤维素(HPMC)及其组合。实施方式的一个预期类别的特征在于如上文所描述,小包装材料中的聚合物(例如上文所描述的PVOH共聚物)含量为至少60%。

[0082] 本发明的小袋可包括至少两个密封隔室。水溶性小袋可由以下形成:两个外壁膜在表面处密封至内壁膜的不同侧面,诸如内壁膜的第一侧面(表面)及第二侧面(表面),以形成两个隔室,各隔室具有界定的内部体积。密封隔室界定能够封装组合物的内部体积。因此,"密封隔室"涵盖其中外膜包括排气孔的密封隔室,例如,在隔室封装排气的固体的实施方式中。在实施方式中,外壁膜中的一种或两种包括上文所述的PVOH膜。在实施方式中,内壁膜包括上文所述的PVOH膜。膜界定至少两个内部小袋容器体积,所述体积容纳用于释放至水性环境中的任何所需组合物。组合物不受特定限制,例如包括本文所述的多种组合物中的任一种。在包括多个隔室的实施方式中,各隔室可含有相同和/或不同组合物。组合物转而可呈任何适合的形式,包括但不限于液体、固体及其组合(例如,悬浮于液体中的固体)。在实施方式中,小袋包括第一、第二及第三隔室,所述隔室中的每一个分别含有不同的第一、第二及第三组合物。

[0083] 多隔室小袋的隔室可具有相同或不同尺寸和/或体积。在实施方式中,第三和/或后续隔室叠加于第一或第二隔室中的一个上。在一个实施方式中,第三隔室可叠加于第二隔室上,第二隔室转而叠加于第一隔室上,呈夹心配置。然而,同样也设想任选地第三及后续隔室可由在多个位置(表面)将外壁膜密封至内壁膜而呈并排关系连接,以产生两个或多于两个并排的界定的内部体积。

[0084] 隔室的几何结构可相同或不同。在实施方式中,任选地第三及后续隔室各自具有与第一及第二隔室相比不同的几何结构及形状。在这些实施方式中,任选地第三及后续隔室以在第一或第二隔室上的设计而配置。该设计可为装饰性、教导性或说明性的,例如说明概念或指令和/或用以指示产品来源。

[0085] 本发明的小袋可包括一或多个不同膜。在多隔室实施方式中,小包装可由一或多个膜制成,使得任何给定小包装隔室可包括由单个膜或多个具有不同组成的膜制成的壁。在一个实施方式中,多隔室小袋包括至少三个壁:外上壁;外下壁;及分隔壁。外上壁及外下壁一般为相对的且形成小袋的外部。内壁分隔小袋且沿密封线固定至一般相对的外壁。分隔壁将多隔室小袋的内部分隔成至少第一隔室及第二隔室。

[0086] 小袋及小包装可使用任何适合的设备及方法制成。可使膜潮湿和/或加热以增加其延展性。该方法也可涉及使用真空来将膜吸至适合模具中。在膜处于表面的水平部分上后,将膜吸至模具中的真空可施加约0.2至约5秒、或约0.3秒至约3秒、或约0.5至约1.5秒。例如,此真空可为提供在10毫巴至1000毫巴范围内或在100毫巴至600毫巴范围内的负压的

真空。

[0087] 可在其中制备小包装的模具可视小袋的所需尺寸而定，具有任何形状、长度、宽度及深度。如果需要，则也可随模具改变尺寸及形状。例如，最终小袋的体积可为约5ml至约300ml、或约10至150ml、或约20至约100ml，且相应地调整模具尺寸。

[0088] 在一个实施方式中，小包装包括第一及第二密封隔室。第二隔室与第一密封隔室一般呈叠加关系，使得第二密封隔室及第一密封隔室共享小袋内部的分隔壁。

[0089] 在实施方式中，第一隔室及第二隔室可各自含有组合物。第一组合物及第二组合物选自以下组合中的一种：液体、液体；液体、粉末；粉末、粉末；及粉末、液体。在实施方式中，第一及第二组合物中的至少一种可为液体。在实施方式中，第一及第二组合物两者都可为液体。第一及第二组合物可相同或不同。

[0090] 在一些实施方式中，组合物可选自以下的组中：液体轻负载及液体重负载液体清洁剂组合物、粉末状清洁剂组合物、用于手洗和/或机器洗涤的餐盘清洁剂；硬表面清洁组合物、织物增强剂、常用于洗衣的清洁剂凝胶、及漂白及洗衣添加剂、洗发剂及沐浴露。农业用组合物、汽车用组合物、航空用组合物、食品及营养组合物、工业用组合物、家畜用组合物、海洋用组合物、医用组合物、商业用组合物、军事及准军事用组合物、办公室用组合物、及休闲及公园用组合物、宠物用组合物、水处理组合物，包括适用于任何这种用途的清洁及清洁剂组合物。

[0091] 塑形、密封及热成型

[0092] 可热成型膜为可由施加热及力成形的膜。

[0093] 如本领域已知，使膜热成型为加热膜，使其成形(例如在模具中)，且随后使膜冷却，因此膜将保持其形状(例如模具的形状)的方法。可使用任何适合的方式施加热量。例如，可由以下直接加热膜：在将膜馈入至表面上之前或当膜处于表面上时，使膜通过加热组件下方或通过热空气。可选地，可例如由加热表面或将热对象施加至膜上而对膜进行间接加热。在实施方式中，膜使用红外光加热。膜可加热至约50至约150℃、约50至约120℃、约60至约130℃、约70至约120℃或约60至约90℃范围内的温度。热成型可由以下方法中的任何一个或多个进行：在模具上方手动覆盖热软化膜，或将软化膜压力感应成形至模具(例如真空成形)，或将具有精确已知温度的新压出片材自动高速索引至成形及修整台中，或自动置放、插入和/或气动拉伸及使膜加压成形。

[0094] 可选地，可由任何适合的方法将膜润湿，例如在将膜馈入表面上之前或在表面上时，由将润湿剂(包括水、膜组合物、用于膜组合物的塑化剂的溶液或前述的任何组合)喷洒至膜上进行直接润湿；或由润湿表面或由将湿对象施加至膜上进行间接润湿。

[0095] 在膜已加热和/或润湿之后，可将其吸入恰当模具中，较佳使用真空。模制膜的填充可由利用任何适合的方式来实现。在实施方式中，最佳方法将视产品形式及所需填充速度而定。在实施方式中，模制膜由线内填充技术填充。随后使用第二膜，由任何适合的方法封闭经填充的敞口小包装，形成小袋。此可在水平位置中且在连续恒速运动中完成。封闭可由以下完成：将第二膜，较佳水溶性膜连续地馈入敞口小包装上方且至敞口小包装上，且随后较佳地将第一及第二膜密封在一起，典型地在模具之间的区域中且因此介于小包装之间。

[0096] 可采用密封小包装和/或其各自隔室的任何适合的方法。所述方法的非限制性例

子包括热封、溶剂焊接、溶剂或湿式密封及其组合。典型地，仅形成密封件的区域用热或溶剂处理。可由任何方法施加热或溶剂，典型地对封闭材料施加，且典型地仅对待形成密封件的区域施加。如果使用溶剂或湿式密封或焊接，则也施加热可为较佳的。较佳湿式或溶剂密封/焊接方法包括由例如将溶剂喷洒或印刷至介于模具之间的区域上而将溶剂选择性地涂覆至介于模具之间的区域上或封闭材料上，且随后在这些区域上施加压力，以形成密封件。例如，可使用如上文所述的密封辊及带(任选地也提供热)。

[0097] 在实施方式中，内膜由溶剂密封密封至外膜。密封溶液一般为水溶液。在实施方式中，密封溶液包括水。在实施方式中，密封溶液包括水且进一步包括一种或多种二醇和/或乙二醇，诸如1,2-乙二醇(乙二醇)、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇(四亚甲基二醇)、1,5-戊二醇(五亚甲基二醇)、1,6-己二醇(六亚甲基二醇)、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、各种聚乙二醇(例如，二乙二醇、三乙二醇)及其组合。在实施方式中，密封溶液包括赤藻糖醇(erythritol)、苏糖醇(threitol)、阿拉伯糖醇、木糖醇、核糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇、半乳糖醇、海藻糖醇、艾杜糖醇、肌醇、庚七醇(volemitol)、异麦芽糖(isomal)、麦芽糖醇、乳糖醇。在实施方式中，密封溶液包括表面活性剂。适合的表面活性剂包括本文先前公开的表面活性剂。

[0098] 密封溶液可以适合于黏附内膜及外膜的任何量施加至内膜的表面区域。如本文所用，术语“涂布重量”指涂覆至膜的密封溶液以每平方尺的膜的溶液的克的量。一般而言，当密封溶剂的涂布重量过低时，膜并不充分黏附，且小袋在缝隙处失效的风险增加。此外，当密封溶剂的涂布重量过高时，溶剂自表面区域迁移的风险增加，增加可在小袋侧面中形成蚀刻孔的可能性。涂布重量窗系指可涂覆至给定膜同时维持良好黏着力且避免形成蚀刻孔的涂布重量范围。宽涂布重量窗是合乎需要的，因为较宽窗提供在宽范围操作下的稳固密封。适合的涂布重量窗为至少约3g/m^2，或至少约4g/m^2，或至少约5g/m^{2}或至少约6g/m^2。

[0099] 可由切割器件切割所形成的小袋。切割可使用任何适合的方法完成。也以连续方式进行切割可为较佳的，且较佳以恒定速度且较佳同时处于水平位置切割。切割器件例如可为尖锐对象或热对象或激光器，由此在后两种情况下，该热对象或激光器“燃烧”穿过膜/密封区域。

[0100] 在实施方式中，小袋可根据包括以下步骤的方法制备：a)任选地使用加热和/或真空，在第一成型机上使用第一膜形成第一隔室；b)用第一组合物填充第一隔室；c)助于第二膜封闭第一隔室，由此形成第一闭合小袋隔室；d)任选地使用加热及真空在第二成型机上使第二膜变形，以制备第二模制隔室；d)填充第二隔室；及e)使用第一闭合小袋隔室的第二膜侧面密封第二隔室。适合的方法可发现于美国专利申请公开第2013/0240388A1号，其全文以引用的方式并入本文中。

[0101] 在实施方式中，第二和/或第三隔室可在独立步骤中制备且随后与第一隔室组合，如美国专利申请公开第2014/345064A1号或美国专利申请公开第2009/312220A1号中所描述。

[0102] 应了解，通过使用恰当进料台，可能制造并入有多种不同或独特组合物和/或不同或独特粉末、液体、凝胶或糊状组合物的多隔室小袋。

[0103] 在实施方式中，膜和/或小袋用适合的材料(诸如活性剂、润滑剂、厌恶剂或其混合物)喷洒或涂粉。在实施方式中，膜和/或小袋例如由油墨和/或活性剂印刷。

[0104] 小袋内容物

[0105] 本发明制品(例如呈小袋或小包装形式)可含有各种组合物,例如非家用护理组合物。多隔室小袋可在各独立隔室中含有相同或不同组合物。组合物接近水溶性膜。组合物可距膜小于约10cm、或小于约5cm或小于约1cm。典型地组合物邻接于膜或与膜接触。膜可呈小袋或隔室形式,其中含有组合物。

[0106] 可采用小袋的内膜以保持含有不兼容成分的组合物物理上分离或与彼此分隔。认为该分隔可延长所述成分的使用寿命和/或降低其物理不稳定性。另外或可选地,该分隔可提供美观效益,如美国专利申请第8,835,372号中所描述。

[0107] 织物或家用护理组合物包括织物处理、硬表面、空气护理、汽车护理、洗碗、织物调节及软化、洗衣清洁、洗衣及冲洗添加剂和/或护理、硬表面清洁和/或处理,及用于消费品或机构用途的其他清洁。非家用护理组合物用于其他用途。

[0108] 其他适用的组合物(例如,非家用护理组合物)的非限制性例子包括农业用组合物、航空用组合物、食品及营养组合物、工业用组合物、家畜用组合物、海洋用组合物、医用组合物、商业用组合物、军事及准军事用组合物、办公室用组合物、及休闲及公园用组合物、宠物用组合物、水处理组合物,包括适用于任何这种用途的清洁及清洁剂组合物,同时排除织物及家用护理组合物。用于本发明小袋中的组合物可呈液体、固体或粉末形式。液体组合物可包括固体。固体可包括粉末或聚结物,诸如微胶囊、珠粒、面条或一种或多种珠光球或其混合物。该固体单元可由洗涤或呈预处理、延迟或依序释放组分形式提供技术效益;另外或可选地,其可提供美观效应。

[0109] 预期一种类型的实施方式将包括如本文所述的制品,该制品具有含织物护理或家用护理组合物的密封隔室、包括聚乙烯醇均聚物与阴离子聚乙烯醇共聚物的掺混物的膜,且第一水溶性膜及第二水溶性膜二者皆包括掺混物,所述掺混物包括65wt.%或大于65wt.%的阴离子聚乙烯醇共聚物。

[0110] 考虑实施方式的另一种类型将包括如本文所述的制品,该制品具有含织物养护或家用护理组合物的密封隔室、包括至少两种阴离子聚乙烯醇共聚物的掺混物的膜,且则第一水溶性膜及第二水溶性膜二者皆包括至少两种阴离子聚乙烯醇共聚物的掺混物。

[0111] 由本文所述的膜囊封的组合物视诸如配制的成分及组合物的目的的因素而定可具有任何适合的黏度。在一个实施方式中,组合物在20s^{-1}的剪切速率及20℃的温度下具有100至3,000cP、可选地300至2,000cP、可选地500至1,000cP的高剪切黏度值,及在1s^{-1}的剪切速率及20℃的温度下500to100,000cP、可选地1000至10,000cP、可选地1,300至5,000cP的低剪切黏度值。测量黏度的方法在本领域已知。根据本发明,黏度测量使用旋转流变计(例如TA instruments AR550)进行。仪器包括具有约50-60μm间隙的40mm2°或1°锥形夹具用于等向性液体,或具有1000μm间隙的40mm平坦钢板用于含有液体的粒子。测量使用含有调节步骤、峰值保持及连续匀变步骤的流动程序进行。调节步骤涉及将测量温度设定于20℃,在10s^{-1}剪切速率下预剪切10秒,及在所选择温度下平衡60秒。峰值保持涉及在20℃下施加0.05s^{-1}的剪切率持续3min,每隔10秒进行取样。连续匀变步骤在20℃下以0.1至1200s^{-1}的剪切速率进行,持续3min,以获得完整流量剖面。

[0112] 如上文所述,组合物可为非家用护理组合物。例如,非家用护理组合物可选自农业用组合物、航空用组合物、食品及营养组合物、工业用组合物、家畜用组合物、海洋用组合

物、医用组合物、商业用组合物、军事及准军事用组合物、办公室用组合物、及休闲及公园用组合物、宠物用组合物、水处理组合物，包括适用于任何这种用途的清洁及清洁剂组合物，同时排除织物及家用护理组合物

[0113] 在一种类型的实施方式中，组合物可包括农用化学品，例如一种或多种杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、农药、杀壁虫剂、拒斥剂(repellant)、引诱剂、脱叶剂(defoliament)、植物生长调节剂、肥料、杀菌剂、微量营养素及痕量元素。适合的农用化学品及次要试剂描述于美国专利第6,204,223号及第4,681,228号及EP 0989803 A1中。例如，适合的除草剂包括巴拉割(paraquat)盐(例如，巴拉割二氯化物或巴拉割双(甲基硫酸盐))、敌草快(diquat)盐(例如，敌草快二溴化物或敌草快海藻酸盐)，及草甘膦(glyphosate)或其盐或酯(诸如草甘膦异丙铵、草甘膦倍半钠或草甘膦三甲基硫(也称为草硫膦(sulfosate)))。不兼容的成对作物保护化学品可用于独立腔室中，例如，如美国专利第5,558,228号中所描述。可使用的不兼容的成对作物保护化学品包括(例如)免速隆(bensulfuron methyl)及草达灭(molinate)；2,4-D及噻吩磺隆(thifensulfuron methyl)；2,4-D及2-[[[[N-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲胺基]羰基]胺基]-磺酰基]苯甲酸甲酯；2,4-D及甲磺隆(metsulfuron methyl)；锰乃浦(maneb)或锌锰乃浦(mancozeb)及免赖得(benomyl)；草甘膦及甲磺隆；泰灭宁(tralomethrin)及任何有机磷酸盐(诸如亚素灵(monocrotophos)或大灭松(dimethoate))；溴苯腈及N-[[4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-胺基]羰基]-3-(乙磺酰基)-2-吡啶-磺酰胺；溴苯腈及2-[[[[(4-甲基-6-甲氧基)-1,3,5-三嗪-2-基)胺基]羰基]胺基]磺酰基]-苯甲酸甲酯；溴苯腈及2-[[[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲胺基]羰基]胺基]-磺酰基]苯甲酸甲酯。在另一相关类型的实施方式中，组合物可包括一种或多种种子，任选地连同土壤，且进一步任选地连同选自覆盖物、沙、泥炭藓、水冻胶晶体及肥料的一种或多种额外组分，例如包括描述于美国专利第8,333,033号中的实施方式的类型。

[0114] 在另一类型的实施方式中，组合物为水处理剂。这种试剂包括侵袭性氧化化学品，例如，如美国专利申请公开第2014/0110301号及美国专利第8,728,593号中所描述。例如，消毒剂可包括次氯酸盐，诸如次氯酸钠、次氯酸钙及次氯酸锂；氯化异氰尿酸酯，诸如二氯异三聚氰酸(也称为“二氯”或二氯-s-三嗪三酮、1,3-二氯-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)及三氯异三聚氰酸(也称为“三氯”或1,3,5-三氯-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)。也考虑消毒化合物的盐及水合物。例如，二氯异三聚氰酸可作为二氯异氰尿酸钠、二氯异氰尿酸钠二水合物提供，以及其他。含有溴的消毒剂也可适用于单位剂量封装应用中，诸如1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲(DBDMH)、2,2-二溴-3-氮基丙酰胺(DBNPA)、二溴氰基乙酸酰胺、1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙内酰脲；及2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇，以及其他。氧化剂可为描述于美国专利第7,476,325号中的氧化剂，例如过氧硫酸氢钾。组合物可为pH调节化学品，例如如美国专利申请公开第2008/0185347号中所描述，且可包括例如酸性组分及碱性组分，使得组合物当与水接触时发泡，且调节水pH。适合的成分包括碳酸氢钠、硫酸氢钠、氢氧化钾、胺基磺酸、有机羧酸、磺酸及磷酸二氢钾。例如，缓冲液掺混物可包括硼酸、碳酸钠、乙醇酸及单过氧硫酸过硫酸氢钾。

[0115] 水处理剂可为或可包括絮凝剂，例如如美国专利申请公开第2014/0124454号中所描述。絮凝剂可包括聚合物絮凝剂，例如聚丙烯酰胺、聚丙烯酰胺共聚物(诸如氯化二烯丙基二甲基铵(DADMAC)、二甲胺基乙基丙烯酸酯(DMAEA)、二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯

(DMAEM)、氯化3-甲基酰胺丙基三甲基铵(MAPTAC)或丙烯酸的丙烯酰胺共聚物);阳离子聚丙烯酰胺;阴离子聚丙烯酰胺;中性聚丙烯酰胺;聚胺;聚乙烯胺;聚乙烯亚胺;氯化聚二甲基二烯丙基铵;聚氧乙烯;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯啶酮;聚丙烯酸;聚磷酸;聚苯乙烯磺酸;或其任何组合。絮凝剂可选自聚葡萄胺糖乙酸盐、聚葡萄胺糖乳酸盐、聚葡萄胺糖己二酸盐、聚葡萄胺糖麸胺酸盐、聚葡萄胺糖丁二酸盐、聚葡萄胺糖苹果酸盐、聚葡萄胺糖柠檬酸盐、聚葡萄胺糖反丁烯二酸盐、聚葡萄胺糖盐酸盐及其组合。水处理组合物可包括磷酸盐移除物质,例如选自锆化合物、稀土镧系盐、铝化合物、铁化合物或其任何组合中的一种或多种。

[0116] 组合物可为水垢移除组合物,例如柠檬酸或顺丁烯二酸或其硫酸盐,或其任何混合物,例如如美国专利申请第2006/0172910号中所描述。

[0117] 考虑用于本文所述的小包装中的各种其他类型的组合物,其包括颗粒(例如绒羽),例如如US RE29059 E中所描述;超吸水性聚合物,例如如美国专利申请公开第2004/0144682及2006/0173430号中所描述;颜料及调色浆,例如如美国专利第3,580,390号及美国专利申请公开第2011/0054111号中所描述;硬焊焊剂(例如碱金属氟铝酸盐、碱金属氟硅酸盐及碱金属氟锌酸盐),例如如美国专利第8,163,104号中所描述;食品对象(例如,咖啡粉或汤粉),如美国专利申请公开第2007/0003719号中所描述;及伤口涂剂,例如如美国专利第4,466,431号中所描述。

[0118] 溶解腔室残留物测试

[0119] 由根据溶解腔室(Dissolution Chamber;DC)测试的未溶解残留物表征或待针对未溶解残留物进行测试的水溶性膜使用以下材料如下分析:

[0120] 1.烧杯(4000ml);

[0121] 2.不锈钢洗涤器(3.5”(88.9mm)OD,1.875”ID(47.6mm),0.125”(3.18mm)厚);

[0122] 3.苯乙烯-丁二烯橡胶垫圈(3.375”(85.7mm)OD,1.91”ID(48.5mm),0.125”厚(3.18mm));

[0123] 4.不锈钢筛网(3.0”(76.2mm)OD,200×200网格,0.0021”(0.053mm)丝网OD,304SS不锈钢丝布);

[0124] 5.温度计(0℃至100℃,精确至+/-1℃);

[0125] 6.切割冲头(1.5”(38.1mm)直径);

[0126] 7.定时器(精确至最接近秒);

[0127] 8.逆渗透(RO)水;

[0128] 9.黏合夹(尺寸5号或等效);

[0129] 10.铝盘(2.0”(50.8mm)OD);及

[0130] 11.超声波发生器。

[0131] 对于待测试的各膜,使用切割冲头自76μm厚度的所选择测试膜切割三个测试试样。如果自由连续方法制得的膜网状物切割,则试样应切割自沿网状物的横向(也即垂直于纵向)均匀间隔开的网状区域。随后使用以下程序分析各测试试样:

[0132] 1.对膜试样称重且在整个测试中追踪试样。记录初始膜重量(F_o)。

[0133] 2.针对各试样对一组两个经声波处理、清洁及无水筛网称重且在整个测试中对其进行追踪。记录初始筛网重量(对于两个组合的筛网统称为S_o)。

[0134] 3.由在两个筛网、随后两个橡胶垫圈(在筛网与垫圈之间的各侧上一个垫圈)且随

后两个洗涤器的中心之间平坦地包夹膜试样而装配试样溶解腔室。

[0135] 4.由在洗涤器周围均匀间隔开的四个黏合夹固定溶解腔室总成，且所述夹远离筛网向后折叠。

[0136] 5.在实验室室温(72+/-3℉，22+/-2℃)下用1,500ml的RO水填充烧杯且记录室温。

[0137] 6.将定时器设定至5分钟的指定浸没时间。

[0138] 7.将溶解腔室总成置放于烧杯中且立即启动定时器，以大约45度进入角将溶解腔室总成插入水表面中。此进入角有助于自腔室移除气泡。溶解腔室总成放置于烧杯底部上，使得测试试样膜距底部约10mm水平地设置。溶解腔室总成的四个向后折叠的黏合夹适合于维持距烧杯底部约10mm膜间隙，然而，可使用任何其他等效支撑方式。

[0139] 8.在5分钟的指定浸没时间指定过去后，以大约45度角自烧杯缓慢移除溶解腔室总成。

[0140] 9.在铝盘上方水平地固定溶解腔室总成以捕获来自筛网的任何滴液，且谨慎地移除黏合夹、洗涤器及垫圈。切勿破开包夹的筛网。

[0141] 10.将包夹的筛网(也即筛网/残留未溶解膜/筛网)置放于铝盘上方且进入100℃下的烘箱中30分钟以干燥。

[0142] 11.对其中包括任何残留未溶解膜的干燥组的包夹筛网进行称重。在首次自烧杯移除溶解腔室总成时及在干燥期间测量在盘中捕获及回收自(例如由刮擦)盘的任何干燥膜滴液且与此干燥筛网重量相加。记录最终包夹的筛网重量(统称为S_f，包括干燥膜滴液)。

[0143] 12.计算膜试样残留的残留物％(“DC残留物”)：DC残留物％＝100*((S_f-S_o)/F_o)。

[0144] 13.由将包夹的筛网浸泡于RO水的烧杯中约20分钟对其进行清洁。随后，将其拆开且在超声波发生器(开启且用RO水填充)中进行最终冲洗至少5分钟或直至筛网上不可见残留物。

[0145] 根据本公开的水溶性膜的适合状态由具有约76微米厚度、具有约46wt.％或小于46wt.％或约48wt.％或小于48wt.％、或约50wt.％或小于50wt.％、或约52wt.％或小于52wt.％的DC残留物值的膜标示，如由DC测试所测量。一般而言，需要较低DC残留物值以减小在侵袭性条件下(例如，在低水条件和/或冷水条件下)使用之后残留膜保留的可能性。在各种实施方式中，水溶性膜具有至少1、2、5、10、12、15、25、30或35wt.％和/或至多约15、20、30、40、45、48、50或52wt.％的DC残留物值；(例如，约5wt.％至约52wt.％、或约12wt.％至约50wt.％、或约25wt.％至约48wt.％、或约10wt.％至约46wt.％、或约20wt.％至约46wt.％、或约25wt.％至约46wt.％)。

[0146] 溶解及崩解测试(MSTM 205)

[0147] 膜可由根据本领域已知的方法，MonoSol测试方法205(MSTM 205)的溶解时间及崩解时间表征或针对所述时间进行测试。参见，例如美国专利第7,022,656号。

[0148] 装置及材料：

[0149] 600mL烧杯

[0150] 磁性搅拌器(Labline型号1250或等效物)

[0151] 磁性搅拌棒(5cm)

[0152] 温度计(0至100℃±1℃)

[0153] 模板，不锈钢(3.8cm×3.2cm)

[0154] 定时器(0-300秒,精确至最接近的秒)

[0155] Polaroid 35mm滑动夹(或等效物)

[0156] MonoSol 35mm滑动夹固持器(或等效物)

[0157] 蒸馏水

[0158] 对于待测试的各膜,使用模板自膜样品切割三个测试试样(也即,3.8cm×3.2cm试样)。如果自膜网状物切割,则试样应切割自沿网状物的横向均匀间隔开的网状区域。随后使用以下程序分析各测试试样。

[0159] 将各试样锁定于独立的35mm滑动夹中。

[0160] 用500mL蒸馏水填充烧杯。用温度计测量水温,且必要时,加热或冷却水以将温度维持在20℃(约68℉)。

[0161] 标记水柱高度。将磁性搅拌器置放于固持器底座上。将烧杯置放于磁性搅拌器上,添加磁性搅拌棒至烧杯,开启搅拌器,且调整搅拌速度直至产生漩涡,该漩涡为水柱的大约五分之一高度。标记漩涡深度。

[0162] 将35mm滑动夹固定于35mm滑动夹固持器的鳄鱼夹中,使得滑动夹的长端平行于水表面。固持器的深度调整器应设定为当夹具下降时,夹具的末端将低于水表面0.6cm。滑动夹短侧中的一个应紧邻烧杯侧,且另一短侧应直接设置于搅拌棒的中心上方,使得膜表面垂直于水的流动。

[0163] 在一个运动中,将所固定的滑块及夹具降低至水中且启动定时器。当膜裂开时发生崩解。当所有可见膜自滑动夹释放时,使滑块自水中升起,同时继续监视溶液中未溶解的膜片段。当所有膜片段不再可见且溶液变透明时发生溶解。

[0164] 结果应包括以下:完整样品鉴别;各自及平均崩解及溶解时间;及样品测试时的水温。

[0165] 膜崩解时间(I)及膜溶解时间(S)可分别使用下文显示的等式1及等式2中的指数算法相对于标准物或参考膜厚度校正。

[0166] $I_{校正}=I_{测量}\times(参考厚度/测量厚度)^{2.0}$[1]

[0167] $S_{校正}=S_{测量}\times(参考厚度/测量厚度)^{2.0}$[2]

[0168] 根据本发明的76微米厚度的水溶性膜的适合状态由300秒或小于300秒、或约250秒或小于250秒、或约200秒或小于200秒、或约150秒或小于150秒、或约100秒或小于100秒、或约90秒或小于90秒、或约80秒或小于80秒、或约70秒或小于70秒的溶解时间标示,如由MSTM-205所测量。

[0169] 一般而言,水溶性膜的溶解度与水溶性树脂的分子量及水溶性树脂的结晶度成反比关系。因此,如果树脂具有较低水解度(也即,较多残留乙酸酯基)(例如,在约75至93、约80至93、约84至93、约85至93或约87至93范围内),和/或包括提供不可水解侧基(该侧基可中断聚合物链的定序排列)的共聚单体,则包括高分子量PVOH树脂的膜可具有充足溶解度。本领域普通技术人员也将认识到对于水溶性树脂的特定分子量,配制的填充物随着提高塑化剂含量将变得更加可溶,且随着降低塑化剂含量变得较不可溶。

[0170] 拉伸强度测试及模数测试

[0171] 如下分析水溶性膜,根据拉伸强度(TS)测试,由拉伸强度表征膜或测试其拉伸强度,且根据模数(MOD)测试,由模数(或拉伸应力)表征膜或测试其模数(或拉伸应力)。程序

包括在10％伸长率下根据ASTM D 882(“薄塑料压片的拉伸特性的标准测试方法(Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting)”)或等效方法测定拉伸强度及测定模数。使用INSTRON拉伸测试装置(型号5544拉伸测试器或等效物)收集膜资料。对于各测量,(在适用情况下)沿纵向(machine direction;MD)测试最少三个测试试样,各自用可靠的切割工具切割以确保尺寸稳定性及再现性。在23℃±2.0℃及35％±5％相对湿度的标准实验室氛围中进行测试。对于拉伸强度或模数测定,制备具有75μm厚度的单膜薄片的1”宽(2.54cm)样品。随后将样品转移至INSTRON拉伸测试机进行测试,同时使在35％相对湿度环境中的暴露降到最少。根据制造商说明,准备配备有500N测力计且经校准的拉伸测试机。安装恰当的夹具及表面(INSTRON夹具,具有型号2702-032表面,其经橡胶涂布且25mm宽,或等效物)。将样品安装至拉伸测试机中且进行分析,以测定100％模数(也即达成100％膜伸长率所需的应力)及拉伸强度(也即使膜断裂所需的应力)。

[0172] 根据本发明的水溶性膜的适合状态由至少约27MPa的TS值标示,如由TS测试在35％RH下测量。一般而言,需要较高TS值,因为当膜为密封件的限制或最弱组件时,所述值对应于较坚固的小袋密封件。在各种实施方式中,水溶性膜具有至少约27、28、29、30、31、32、33、34、35或36MPa和/或至多约35、38、40、45、或50MPa(例如,约27MPa至约48MPa或约30MPa至约38MPa)的TS值。可选地或另外,适合的TS值范围的上限可为仅具有PVOH树脂掺混物中的PVOH聚合物及PVOH共聚物的单一PVOH聚合物或PVOH共聚物的对应水溶性膜(例如,具有较高TS值的对应单树脂膜)的TS值。

[0173] 根据本公开的水溶性膜的适合状态由至少约20N/mm^2的MOD值标示,如由MOD测试在35％RH下测量。一般而言,需要较高MOD值,因为其对应于具有较大硬度及在生产期间或在最终消费品包装中负载在彼此顶部上时变形及彼此黏着的较低可能性的小袋。此外,10％伸长率下的MOD值对应于膜在与液体小袋内容物接触时维持硬度而非变松及下垂的能力。具体而言,具有较高MOD值的膜对应于当与包括低分子量多元醇的液体小袋内容物接触时更不可能软化及呈现松弛及下垂形态的小袋。在各种实施方式中,水溶性膜的MOD值为至少约20、21、22、23、24、25或27N/mm^2和/或至多约24、25、27、28、29或30N/mm^2(例如,约20N/mm^2至约30N/mm^2、或约20N/mm^2至约28N/mm^2、或约22N/mm^2至约25N/mm^2)。可选地或另外,适合的MOD值范围的上限可为仅具有PVOH树脂掺混物中的PVOH聚合物及PVOH共聚物的单一PVOH聚合物或PVOH共聚物的对应水溶性膜(例如,具有较高MOD值的对应单树脂膜)的MOD值。

[0174] 液体释放测试

[0175] 由根据液体释放测试的延迟溶解度表征或待针对延迟溶解度进行测试的水溶性膜和/或小袋使用以下材料如下分析:

[0176] • 2L烧杯及1.2升去离子(DI)水

[0177] • 待测试的水溶性小袋;膜厚度为88μm;小袋在38℃下预处理两周。

[0178] • 温度计

[0179] • 线笼

[0180] • 定时器

[0181] 在进行实验之前,确保有足够的DI水可用以重复实验五次,且确保线笼及烧杯洁净及干燥。

[0182] 线框笼为经塑料涂布的无锐边缘的笼(4”×3.5”×2.5”),或等效物。线规格应为

约1.25mm,且线应具有0.5平方英寸(1.27cm)的开口尺寸。具有测试小袋30的笼28的示例性影像显示在图1中。

[0183] 为针对测试进行设置,谨慎地将水溶性小袋置放于笼中,同时不使小袋在笼上刮擦,且给予小袋移动的自由空间。勿使小袋与线笼紧密黏合,同时仍确保小袋固定且将不会自笼跑出。小袋在笼中的定向应使得允许小袋的天然浮力(如果存在的话)(也即小袋将漂浮至顶部的侧面应朝向顶部置放)。如果小袋对称,则小袋的定向总体上无关紧要。

[0184] 随后,用1200毫升的20℃DI水填充2L烧杯。

[0185] 随后,使具有封装小袋的线框笼下降至水中。确保笼距烧杯底部1英寸(2.54cm)。确保在所有侧面上完全浸没小袋。确保笼稳定且将不会移动,且一旦小袋下降至水中便启动定时器。笼相对于烧杯中水的位置可由任何适合的方式调节及保持,例如由使用固定于烧杯上方的夹具,及与笼顶部连接的棒。夹具可接合棒以固定笼的位置,且夹具上的张力可降低,以便使笼下降至水中。可使用其他摩擦接合方式替代夹具,例如具有固定螺杆的套环,如图2中所示(图中未示固定螺杆)。图2显示静置于支架40上的烧杯30,支架固持棒50用于将笼10(图中未示)下降至烧杯30中,棒50能够由使用具有(例如由摩擦或由与棒50中的孔(图中未示)接合)接合棒50的固定螺杆(图中未示)的套环60而保持固定垂直位置。

[0186] 液体内容物释放定义为液体离开浸没的小袋的第一视觉证明。

[0187] 使用定时器记录液体内容物何时释放至周围水中(释放时间),且停止点为45秒。

[0188] 将给予各小袋合格或不合格级别。如果可溶性小袋保留其液体30秒或长于30秒,则获得合格级别。如果可溶性小袋未保留其液体至少30秒,则获得不合格级别。

[0189] 针对所测试的各膜用新DI水及新水溶性小袋重复此方法五次。

[0190] 除非另外报导,否则针对各膜样品类型测试总共5个小袋。

[0191] 压缩测试测量-小袋强度测试

[0192] 由根据小袋强度测试,水溶性囊在60%RH下抵抗最小200N的机械压缩强度的能力表征或待针对该能力进行测试的水溶性膜和/或小袋使用以下材料如下分析:

[0193] Instron型号5544(或等效物)

[0194] 待测试的水溶性小袋或囊,膜厚度为76μm;小袋在23±1℃下及60±4%相对湿度下预调节至少24小时。

[0195] 拉链型袋

[0196] 两个平坦板(顶板:10KN最大负荷T1223-1022/底板:100KN最大负荷T489-74)

[0197] 测力计(静态负荷±2kN,最大轴扭矩20Nm,螺栓扭矩25Nm,及重量1.2kg)

[0198] 标记物

[0199] 艾伦扳手(Allen wrench)(6mm)

[0200] 检测小袋泄漏且随后置放于拉链式袋(各侧上大约57微米厚)中。密封袋子,其中内部极少空气。用样品名称及数字标记袋。

[0201] 开启用于压缩测试的方法。匀变速度应为4mm/s。

[0202] 以凹穴侧向下谨慎地将样品置放于两个板之间,确保小袋在底板中心上。移动袋内的囊远离任何边缘。

[0203] 按启动以进行测试。随着两个板会合,小袋将破裂。记录压缩强度及小袋上破裂出现的位置。针对所有样品重复此方法。

[0204] 根据本发明的水溶性膜的适合状态由至少约200N及小于约2000N的压缩值标示，如由小袋强度测试所测量。在实施方式中，外壁膜的特征在于当形成为单隔室小袋，根据小袋强度测试密封、调节及测试时小袋强度为至少约200N。在实施方式中，包括外壁膜及内壁膜(其中外壁膜密封至内壁膜)的水溶性小袋的特征在于小袋强度为至少约200N。

[0205] 一般而言，水溶性膜的小袋强度与水溶性树脂的分子量及水溶性树脂的结晶度相关。因此，如果树脂具有较高水解度(也即，较少残留乙酸酯基)，和/或包括极少至不具有含不可水解侧基(该侧基可中断聚合物链的定序排列)的共聚单体，则包括低分子量PVOH树脂的膜可具有充足强度。本领域普通技术人员也将认识到对于水溶性树脂的特定分子量，配制的膜随着提高塑化剂含量将具有较低强度，且随着降低塑化剂含量具有较高强度。

[0206] 黏性PA测试

[0207] 由根据黏性峰面积(PA)测试的黏着力(或黏性)表征或待针对该黏着力进行测试的水溶性膜如下分析。黏性测试值为黏性(黏着力)测试的曲线下的正向面积。正向面积类似或等效于黏着力功。在成形8周内测试膜。膜储存在周围条件下直至测试。也可测定老化膜的黏性且称为老化黏着力(AA或2W-PA)值。为了老化，能够生成最少三个测试试样的膜样品首先由置放于具有极小顶部空间的箔层制品小袋中而调节且热封闭合。小袋置放于35℃烘箱中14天。在14天后，移出小袋且使其冷却至室温。较高黏性和/或AA值为有利的且表示密封强度。

[0208] 测试使用装配有糊剂坚固性钻机(pasta firmness rig)及用于施加水的顶置探针喷枪(BADGER 200-3或等效物)的Stable Microsystems(XT+规格)质构分析仪或等效物来进行。测试由以下标准黏性方法参数进行：涂布重量0.02g，凝固时间5秒，密封力50kg，密封时间15秒及固化时间10秒。由切割两个14cm×9cm的膜片，且随后使用双面胶带将一个层固定至糊剂坚固性钻机(下部平台)且将一个层固定至上部探针(由谨慎地消除任何潜在的起皱)在受控条件(21℃，35％RH)下制备样品。随后根据以下程序测试三个试样重复：

[0209] 1.将喷枪置放于下部平台上方20.5cm处；

[0210] 2.喷洒水以便在下部膜层的中心处施加0.02g；

[0211] 3.使上部探针下降直至合并膜层且施加50kg压力15s，其中施加水与合并之间的时间设定在5s；

[0212] 4.释放压力且维持接触10s(松弛力在100g处)；

[0213] 5.以12mm/s的恒定速度使上部探针升高返回；及

[0214] 6.将‘正向面积’记录为膜试样的黏着力功。

[0215] 根据本公开的水溶性膜的适合状态由至少约1500、1800、或2000g/s和/或至多约3000、4500、6000、8000、10,000、15,000或20,000g/s的新鲜样品的黏性值标示。高于较低临限位准(例如，在也由上限界定的范围内)，膜呈现改良的密封强度。因此，在实施方式中，内膜的黏性值为至少1500，如由黏性PA测试所测量。

[0216] 一般而言，水溶性膜的黏性及因此密封性与水溶性树脂的分子量成反比关系。因此，较低分子量PVOH树脂，例如具有约12至约14.5cP范围内的黏度，可提供具有可接受的黏性值的膜。此外，黏性与PVOH树脂的水解度及结晶度成反比关系。

[0217] 泄漏测试

[0218] 视觉上对封装液体组合物的小袋进行泄漏检测。对于各实例形成200个小袋，(除

非另外提及，否则)使用16g/m^{2}密封溶液以形成密封隔室。小袋用液体填充至约80％内部体积。视觉检测的结果记录为具有可见泄漏的小袋的原始数目。

[0219] 根据本公开的水溶性膜及小袋可依据以下实施例而得到较佳理解，所述实例仅意欲说明水溶性膜且不意欲以任何方式限制其范围。

[0220] 本发明的特定预期实施方式在本文中描述于以下编号段落中。这些实施方式在本质上意欲为说明性的且不意欲为限制性的。

[0221] 1.一种包括至少两个密封隔室的水溶性小袋，该小袋包括

[0222] 外壁，该外壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜；

[0223] 及内壁，该内壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜；

[0224] 外壁膜密封至内壁膜；

[0225] 外壁膜的特征在于：

[0226] 根据MonoSol测试方法MSTM-205，对于厚度为约76微米的外壁膜在水中在20℃的温度下溶解时间为300秒或小于300秒；

[0227] 外壁膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP范围内；及

[0228] 如由根据小袋强度测试密封及测试的外壁膜所测量，小袋强度为至少200N；及

[0229] 内壁膜的特征在于：

[0230] 根据MonoSol测试方法MSTM-205，对于厚度为约76微米的内壁膜在水中在20℃的温度下溶解时间为300秒或小于300秒；

[0231] 内膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在12cP至14.5cP的范围内；及

[0232] 对于根据黏性PA测试所测试的内膜，黏性值为至少1500g/s。

[0233] 2.如段落1的水溶性小袋，其中外壁膜的水溶性树脂包括聚乙烯醇或其共聚物。

[0234] 3.如段落1或段落2的水溶性小袋，其中内壁膜的水溶性树脂包括聚乙烯醇或其共聚物。

[0235] 4.如段落1至3中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜的水溶性树脂包括聚乙烯醇均聚物与包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的掺混物。

[0236] 5.如段落4的水溶性小袋，其中基于膜中聚乙烯醇的总重量，掺混物包括30重量百分比至100重量百分比的包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物及0重量百分比至70重量百分比的聚乙烯醇均聚物。

[0237] 6.如段落5的水溶性小袋，其中基于膜中聚乙烯醇的总重量，掺混物包括30重量百分比至70重量百分比，或30重量百分比至65重量百分比，或30重量百分比至50重量百分比的包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物。

[0238] 7.如段落1至6中任一项的水溶性小袋，其中内壁膜的水溶性树脂包括一种或多种聚乙烯醇均聚物与包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的掺混物。

[0239] 8.如段落7的水溶性小袋，其中基于膜中聚乙烯醇的总重量，掺混物包括30重量百分比至100重量百分比的包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物及0重量百分比至70重量百分比的一种或多种聚乙烯醇均聚物。

[0240] 9.如段落8的水溶性小袋，其中基于膜中聚乙烯醇的总重量，掺混物包括30重量百分比至70重量百分比，或30重量百分比至65重量百分比，或30重量百分比至50重量百分比的包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物。

[0241] 10.如段落4至9中任一项的水溶性小袋，其中阴离子单体单元选自由以下组成的组中：乙烯基乙酸、丙烯酸烷基酯、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、反丁烯二酸单烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、反丁烯二酸单甲酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸酐、衣康酸、衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸单烷基酯、柠康酸二烷基酯、柠康酸酐、中康酸、中康酸单烷基酯、中康酸二烷基酯、中康酸酐、戊烯二酸、戊烯二酸单烷基酯、戊烯二酸二烷基酯、戊烯二酸酐、乙烯基磺酸、烷基磺酸、亚乙基二磺酸、2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸2-磺乙酯、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

[0242] 11.如段落10的水溶性小袋，其中阴离子单体单元包括以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐及其组合。

[0243] 12.如段落11的水溶性小袋，其中顺丁烯二酸选自由以下组成的组中：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及其组合。

[0244] 13.如段落4至12中任一项的水溶性小袋，其中聚乙烯醇共聚物包括2mol％至8mol％的阴离子单体单元，或1mol％至4mol％的阴离子单体单元。

[0245] 14.如段落2至13中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜的水溶性树脂包括87至93范围内的水解度，或如果使用聚乙烯醇树脂的掺混物，则算术加权平均水解度在87至93范围内。

[0246] 15.如段落3至14中任一项的水溶性小袋，其中内壁膜的水溶性树脂包括87至93的范围内的水解度，或如果使用聚乙烯醇树脂的掺混物，则算术加权平均水解度在87至93的范围内。

[0247] 16.如段落1至15中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜的水溶性树脂或树脂掺混物在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至21cP的范围内。

[0248] 17.如段落16的水溶性小袋，其中外壁膜的水溶性树脂或树脂掺混物在20℃下的4％溶液黏度在15.5cP至20cP的范围内。

[0249] 18.如段落1至17中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜各自的特征在于如由根据小袋强度测试密封、调节及测试的外壁膜所测量，小袋强度小于2000N。

[0250] 19.如段落1至18中任一项的水溶性小袋，其中如由小袋强度测试所测量，小袋具有至少200N的小袋强度。

[0251] 20.如段落1至19中任一项的水溶性小袋，其中内壁膜的厚度至少为75微米。

[0252] 21.如段落1至20中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜进一步包括塑化剂。

[0253] 22.如段落1至21中任一项的水溶性小袋，其中内壁膜进一步包括塑化剂。

[0254] 23.如段落21或段落22的水溶性小袋，其中塑化剂选自由以下组成的组中：丙三醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇及其组合。

[0255] 24.如段落1至23中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜进一步包括表面活性剂。

[0256] 25.如段落1至24中任一项的水溶性小袋，其中内壁膜进一步包括表面活性剂。

[0257] 26.如段落24或段落25的水溶性小袋，其中表面活性剂选自由以下组成的组中：聚

氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合。

[0258] 27.如段落1至25中任一项的水溶性小袋，其中外壁膜进一步包括厌恶剂。

[0259] 28.如段落1至27中任一项的水溶性小袋，其中内壁膜进一步包括厌恶剂。

[0260] 29.如段落1至28中任一项的水溶性小袋，其中对于非热成型膜，外壁膜中的每一个的厚度与内壁膜的厚度的不同不大于10％。

[0261] 30.如段落1至29中任一项的水溶性小袋，其中组合物封装于小袋中。

[0262] 31.如段落30的水溶性小袋，其中组合物为液体。

[0263] 32.如段落31的水溶性小袋，其中液体组合物包括选自由以下组成的组中的组合物：农业用组合物、航空用组合物、食品及营养组合物、工业用组合物、家畜用组合物、海洋用组合物、医用组合物、商业用组合物、军事及准军事用组合物、办公室用组合物、及休闲及公园用组合物、宠物用组合物、水处理组合物及其组合。

[0264] 33.如段落1至32中任一项的水溶性小袋，其中外壁水溶性树脂与内壁水溶性树脂并不相同。

[0265] 34.一种水溶性小袋，其包括

[0266] 至少两个外壁，该至少两个外壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜；

[0267] 及至少一个内壁，该至少一个内壁包括有包括水溶性树脂的水溶性膜；该至少一个内壁具有第一侧面及第二侧面及其之间的厚度；

[0268] 该至少两个外壁膜密封至该至少一个内壁膜以形成隔室，其中该至少两个外壁膜不密封至该至少一个内壁的同一侧面，使得形成至少两个隔室；

[0269] 外壁膜的特征在于

[0270] 根据MonoSol测试方法MSTM-205，对于厚度为约76微米的外壁膜，在水中在20℃的温度下溶解时间为300秒或小于300秒；

[0271] 外壁膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP范围内；及

[0272] 如由根据小袋强度测试密封及测试的外壁膜所测量，小袋强度为至少200N；及

[0273] 内壁膜的特征在于：

[0274] 根据MonoSol测试方法MSTM-205，对于厚度为约76微米的内壁膜，在水中在20℃的温度下溶解时间为300秒或小于300秒；

[0275] 内膜的水溶性树脂在20℃下的4％溶液黏度在12cP至14.5cP范围内；及

[0276] 对于根据黏性PA测试所测试的内膜，黏性值为至少1500g/s。

[0277] 35.一种界定内部小袋体积的水溶性小袋，该小袋包括至少两个水溶性膜，其中该至少两个水溶性膜的膜包括有包括聚乙烯醇共聚物的聚乙烯醇树脂，该聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合，且其中包括有包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物的水溶性膜使用密封溶液密封至另一膜，该密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂。

[0278] 36.如段落35的水溶性小袋，其中表面活性剂为选自以下的一种或多种：聚氧乙烯

化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺(非离子型)、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子型)、胺氧化物、N-烷基甜菜碱及磺基甜菜碱(两性离子型)、磺基丁二酸钠二辛酯、丙三醇及丙二醇的乳酰化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酰酯、烷基硫酸钠、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯65、聚山梨醇酯80、卵磷脂、丙三醇及丙二醇的乙酰化脂肪酸酯及脂肪酸的乙酰化酯，

[0279] 37.如段落36的水溶性小袋，其中表面活性剂为选自以下的一种或多种：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合。

[0280] 38.如段落35的水溶性小袋，其中两个膜都包括有包括聚乙烯醇共聚物的聚乙烯醇树脂，该聚乙烯醇共聚物包括阴离子单体单元，任选地以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

[0281] 39.如前述段落35至38中任一项的小袋，其中一种或两种包括共聚物的聚乙烯醇树脂在20℃下的4％溶液黏度在12cP至25cP范围内。

[0282] 40.如段落39的小袋，其中树脂在20℃下的4％溶液黏度在14.5cP至25cP范围内。

[0283] 41.如前述段落35至40中任一项的小袋，其中膜中的一种或两种为进一步包括聚乙烯醇均聚物树脂的共聚物树脂的掺混物。

[0284] 42.如段落41的小袋，其中基于膜中聚乙烯醇的总重量，一个或两个膜中的掺混物包括30重量百分比至100重量百分比的包括阴离子单体单元的聚乙烯醇共聚物及0重量百分比至70重量百分比的聚乙烯醇均聚物。

[0285] 43.如前述段落35至42中任一项的小袋，其中一个或两个膜中的阴离子单体单元选自由以下组成的组中：乙烯基乙酸、丙烯酸烷基酯、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、反丁烯二酸单烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、反丁烯二酸单甲酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸酐、衣康酸、衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸单烷基酯、柠康酸二烷基酯、柠康酸酐、中康酸、中康酸单烷基酯、中康酸二烷基酯、中康酸酐、戊烯二酸、戊烯二酸单烷基酯、戊烯二酸二烷基酯、戊烯二酸酐、乙烯基磺酸、烷基磺酸、亚乙基二磺酸、2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸2-磺乙酯、前述的碱金属盐、前述的酯及前述的组合。

[0286] 44.如段落43的小袋，其中一个或两个膜中的阴离子单体单元包括以下中的一种或多种：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单烷基酯、顺丁烯二酸二烷基酯、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐及其组合。

[0287] 45.如段落44的小袋，其中一个或两个膜中的阴离子单体单元选自由以下组成的组中：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸酐、前述的碱金属盐、前述的酯及其组合。

[0288] 46.如段落45的小袋，其中其中基于膜中聚乙烯醇的总重量，一个或两个膜中的掺混物包括至少65重量百分比的包括阴离子单体的聚乙烯醇共聚物。

[0289] 47.如前述段落35至46中任一项的小袋，其中一个或两个膜中的聚乙烯醇共聚物包括2mol％至8mol％的阴离子单体单元，或1mol％至4mol％的阴离子单体单元。

[0290] 48.如前述段落35至47中任一项的小袋，其中水溶性树脂的水解度在87至93范围内，或如果使用聚乙烯醇树脂的掺混物，则算术加权平均水解度在87至93范围内。

[0291] 49.如前述段落35至48中任一项的小袋，其中一个或两个阴离子共聚物膜的特征在于如由根据小袋强度测试密封、调节及测试的膜所测量，小袋强度小于2000N。

[0292] 50.如前述段落35至49中任一项的小袋，其中如由小袋强度测试测量，小袋的小袋强度为至少200N。

[0293] 51.如前述段落中任一项的小袋，其中一个或两个包括共聚物的膜进一步包括塑化剂。

[0294] 52.如段落51的小袋，其中塑化剂选自由以下组成的组中：丙三醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇及其组合。

[0295] 53.如前述段落35至52中任一项的小袋，其中一个或两个包括共聚物的膜进一步包括表面活性剂。

[0296] 54.如段落53的小袋，其中表面活性剂选自由以下组成的组中：聚氧乙烯化聚氧丙烯二醇、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、叔炔属二醇及链烷醇酰胺、聚氧乙烯化胺、季铵盐及季铵化聚氧乙烯化胺、及胺氧化物、N-烷基甜菜碱、磺基甜菜碱及其组合。

[0297] 55.如前述段落35至65中任一项的小袋，其中至少一个膜进一步包括厌恶剂。

[0298] 56.如前述段落35至55中任一项的小袋，其中对于根据黏性PA测试所测试的膜，一个或两个包括共聚物的膜的黏性值为至少1500g/s。

[0299] 57.一种制备如前述段落35至56中任一项的水溶性小袋的方法，其包括用密封溶液将两个水溶性膜彼此溶剂密封，该密封溶液包括水、一种或多种二醇和/或乙二醇及表面活性剂。

[0300] 实施例

[0301] 实施例1

[0302] 制备包括PVOH均聚物与包括阴离子单体单元的PVOH共聚物的掺混物的水溶性膜。PVOH均聚物及PVOH共聚物描述于下文表1中。

[0303]

表 1	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	60%	40%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性 (4 mol%)	--
黏度(cP)	21.8	16	19.3
水解度	87.4	89.1	88.1

[0304] 膜配方进一步包括约42phr塑化剂、约7phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、抗结块剂、漂白剂及厌恶剂，量总计小于约9phr。

[0305] 制备约75微米厚度的水溶性膜。根据MonoSol测试方法MSTM-205测试膜的溶解时间，且根据上文所述的黏性测试来测试膜的黏性值。由实施例1的膜制备小袋，使用16g/m^2涂布重量的密封溶液以将膜密封在一起。根据上文所述的小袋强度测试及泄漏测试对小袋进行测试。结果显示于下文表2中。

[0306]

表 2	溶解时间	黏性值	小袋强度	泄漏	DC 残留物(%)
实施例 1	＜300 秒	1800 g/s	355 N	200 个小袋中 80 个泄漏	46

[0307] 实施例1的膜包括具有14.5cP至25cP范围内的对数平均黏度且展现可接受的溶解度、46％的DC残留物的树脂掺混物，且由其制备的小袋显示大于200N的小袋强度。因此，实施例1展现根据本发明的外膜。然而，由实施例1的膜制成的小袋展现不可接受的泄漏，表明密封性差。

[0308] 实施例2

[0309] 制备包括PVOH均聚物与包括阴离子单体单元的PVOH共聚物的掺混物的水溶性膜。PVOH均聚物及PVOH共聚物描述于下文表3中。

[0310]

表 3	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性 (4 mol%)	--
黏度(cP)	11.8	16	12.9
水解度	87.9	89.1	88.3

[0311] 膜配方进一步包括约40phr塑化剂、约6.5phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、抗结块剂及漂白剂，量总计小于约6.5phr。

[0312] 膜及小袋如在实施例1中制备。根据MonoSol测试方法MSTM-205测试实施例2的膜的溶解时间，且根据上文所述的黏性测试来测试膜的黏性值。根据上文所述的小袋强度测试及泄漏测试对实施例2的小袋进行测试。结果显示于下文表4中。

[0313]

表 4	溶解时间	黏性值	小袋强度	泄漏	DC 残留物
实施例 2	＜300 秒	2250 g/s	224 N	200 个小袋中 0 个泄漏	48%

[0314] 实施例2的膜包括具有12cP至14.5cP范围内的对数平均黏度且展现可接受的溶解度、具有48％的DC残留物且具有大于1500g/s的黏性值的树脂掺混物。因此，实施例2表明根据本公开的内膜具有改良的密封特性。然而，认为实施例2的小袋强度低。

[0315] 实施例3

[0316] 制备具有如下文表5中所描述的内膜及外膜的水溶性小袋。内膜及外膜各自进一步包括约40-42phr塑化剂、约6.5-7phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、抗结块剂及漂白剂，量总计小于约6.5-9phr。

[0317]

表 5: 外膜	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	60%	40%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	21.8	16	19.3
水解度	87.4	89.1	88.1
内膜			
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--

[0318]

黏度(cP)	11.8	16	12.9
水解度	87.9	89.1	88.3

[0319] 膜根据实施例1制备。由实施例3的膜制备小袋，使用16g/m^{2}涂布重量的密封溶液以将膜密封在一起。小袋由顶部外膜、内膜及底部外膜形成，各膜形状近似矩形，且膜呈分层定向且在膜边缘密封。顶部外膜密封至内膜的第一侧面，产生含有上文所述的液体的界定的第一内部体积。底部外膜密封至内膜的第二侧面，产生含有上文所述的液体的界定的第二内部体积。根据上文所述的小袋强度测试及泄漏测试对小袋进行测试。结果显示于下文表6中。

[0320]

表6	小袋强度	泄漏
实施例3	320N	200个小袋中0个泄漏

[0321] 因此，实施例3展现包括本公开的外壁膜及本公开的内壁膜的本公开的双隔室小袋。

[0322] 实施例4

[0323] 具有单隔室的水溶性小袋由实施例1及实施例2的膜制备，且制备多隔室小袋，具有实施例3的内膜及外膜。小袋如在实施例1中制备，但涂布重量改变。根据上文所述的泄漏测试对小袋进行测试。结果显示于下文表7中。

[0324]

表 7	13 g/m^2	16 g/m^2	19 g/m^2
实施例 1 的小袋	200 个小袋中 70 个泄漏	200 个小袋中 80 个泄漏	200 个小袋中 100 个泄漏
实施例 2 的小袋	200 个小袋中 0 个泄漏	200 个小袋中 0 个泄漏	200 个小袋中 0 个泄漏
实施例 3 的小袋	200 个小袋中 0 个泄漏	200 个小袋中 0 个泄漏	200 个小袋中 1 个泄漏

[0325] 因此，实施例4展现根据本发明的多隔室小袋与由外壁膜制备的小袋相比展现改良的抗泄漏，且可以使得涂布重量窗口为至少6g/m^{2}而制备。

[0326] 实施例5

[0327] 制备具有如下文表8中所描述的内膜及外膜的水溶性小袋。内膜及外膜各自进一步包括约38-40phr塑化剂、约7phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、抗结块剂及漂白剂，量总计小于约9phr。

[0328]

表 8: 外膜	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	17.2	16	16.8
水解度	87.6	89.1	88.1
内膜			
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	11.8	16	12.9
水解度	87.9	89.1	88.3

[0329] 膜及小袋根据实施例1制备。当实施例5的外膜形成为单隔室小袋，根据小袋强度测试密封、调节及测试时，具有379N的小袋强度。外壁膜另外具有52的DC残留物值。根据上文所述的小袋强度测试及泄漏测试对实施例5的多组分小袋进行测试。结果显示于下文表9中。

[0330]

表9	小袋强度	泄漏
实施例3	337N	200个小袋中0个泄漏

[0331] 因此，实施例5展现了本公开的双隔室小袋。

[0332] 实施例6

[0333] 制备具有如下文表10中所描述的内膜及外膜的水溶性小袋。内膜及外膜各自进一步包括约38phr塑化剂、约6-7phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、苦味剂、抗结块剂及漂白剂，量总计小于约6-7phr。

[0334]

表 10: 外膜	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	17.2	16	16.7
水解度	88.1	89.1	87.6
内膜			
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	13.4	16	14.1
水解度	86.9	89.1	87.6

[0335] 膜及小袋根据实施例1制备。当实施例6的外膜形成为单隔室小袋，且根据小袋强度测试来测试时，具有560N的小袋强度。实施例6的内壁膜具有1508g/s的黏性值，如由黏性PA测试所测定。

[0336] 因此，实施例6展现了本公开的双隔室小袋。

[0337] 实施例7

[0338] 制备具有如下文表11中所描述的内膜及外膜的水溶性小袋。内膜及外膜各自进一步包括约38phr塑化剂、约6-7phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、苦味剂、抗结块剂及漂白剂，量总计小于约6-7phr。

[0339]

表 11: 外膜	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	60%	40%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	23.7	16	20.3
水解度	87.2	89.1	88.6
内膜			
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	13.4	16	14.1
水解度	86.9	89.1	87.6

[0340] 膜及小袋根据实施例1制备。当实施例7的外膜形成为单隔室小袋，且根据小袋强

度测试来测试时，具有560N的小袋强度。实施例7的内壁膜具有1508g/s的黏性值，如由黏性PA测试所测定。

[0341] 因此，实施例7展现了本公开的双隔室小袋。

[0342] 实施例8

[0343] 制备具有如下文表12中所描述的内膜及外膜的水溶性小袋。内膜及外膜各自进一步包括约38phr塑化剂、约6-7phr表面活性剂及少量处理助剂，例如填充剂、消泡剂、抗结块剂及漂白剂，量总计小于约6-7phr。

[0344]

表 12: 外膜	PVOH 均聚物	PVOH 共聚物	掺混物
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	60%	40%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	21.8	16	19.3
水解度	87.4	89.1	88.1
内膜			
重量百分比，基于掺混物中总 PVOH	70%	30%	100%
阴离子改性(mol%)	--	顺丁烯二酸酯改性(4 mol%)	--
黏度(cP)	12.5	16	13.5
水解度	85.9	89.1	86.9

[0345] 膜及小袋根据实施例1制备。当实施例8的外膜形成为单隔室小袋，且根据小袋强度测试来测试时，具有355N的小袋强度。实施例8的内壁膜具有2630g/s的黏性值，如由黏性PA测试所测定。

[0346] 因此，实施例8展现了本公开的双隔室小袋。

[0347] 实施例9

[0348] 水溶性小袋由类似于上文实施例1至实施例8的那些膜的膜制备。第一膜由均聚物与4％顺丁烯二酸酯共聚物的塑化60％/40％掺混物制备，且第二膜由均聚物与4％顺丁烯二酸酯共聚物的塑化70％/30％掺混物制备。膜使用密封溶液彼此密封，该密封溶液具有水及塑化剂，无表面活性剂。初始小袋整合性良好。在储存的后，膜的间的密封强度衰减。

[0349] 比较水溶性小袋由相同的两个膜制备。两个膜使用密封溶液彼此密封，该密封溶液具有水、塑化剂及表面活性剂。初始小袋整合性良好。在储存的后，相对于用省略表面活性剂的溶液密封的膜的密封强度，膜的间的密封强度提高。

[0350] 给出前述描述仅为了清楚理解，且不应从其理解为不必要的限制，因为在本发明的范围内的修改可对本领域普通技术人员显而易见。

[0351] 本文所引用的所有专利、公开及参考文献在此以引用的方式全部并入本文中。在本发明与所并入的专利、公开及参考文献的间发生冲突的情况下，应以本发明为准。

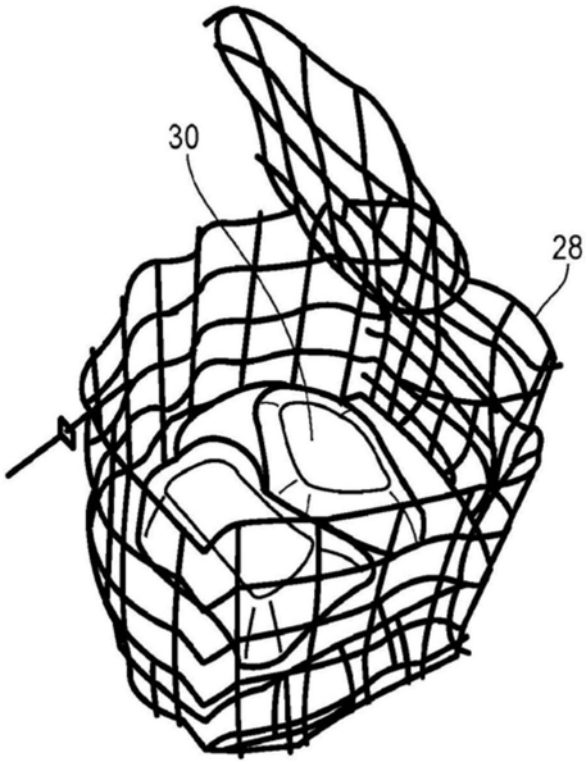


图1

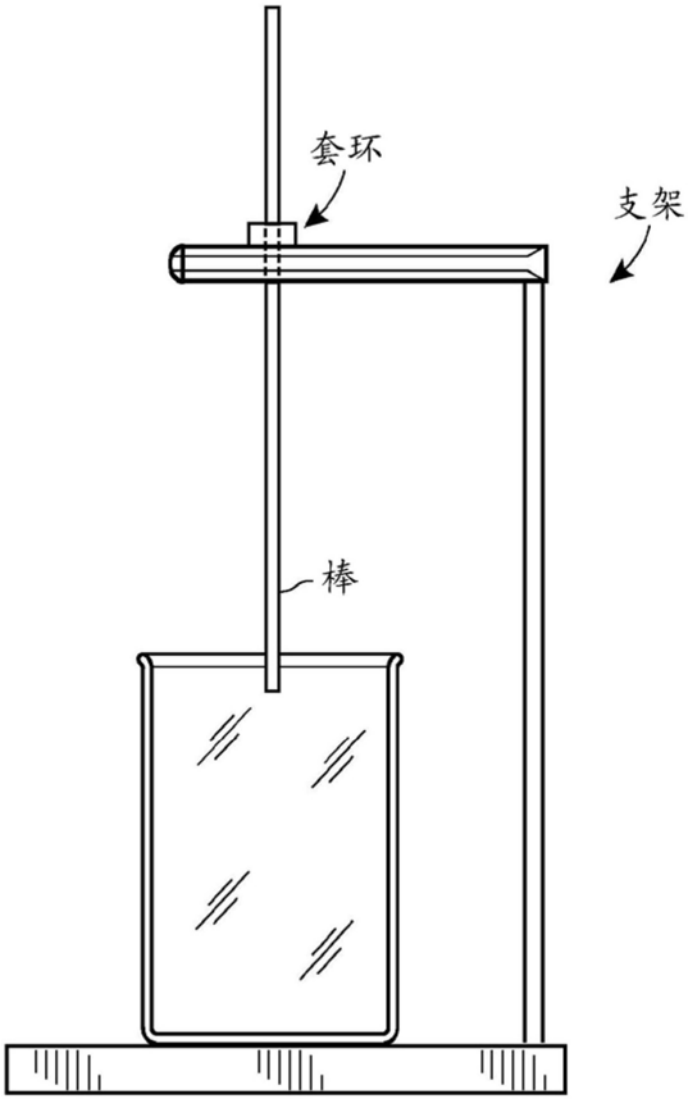


图2