



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112399985 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(21) 申请号 201980042398.6

大卫·M·李

(22) 申请日 2019.04.12

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

(30) 优先权数据

代理人 王东贤 朴圣洁

62/666,082 2018.05.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2020.12.23

C08J 5/18 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B65D 65/46 (2006.01)

PCT/US2019/027310 2019.04.12

C08K 5/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

G11D 17/04 (2006.01)

W02019/212722 EN 2019.11.07

(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 詹妮弗·L·奇尔德斯

理查德·高兹 P·布罗姆比二世

西见昭雄 浅田光则

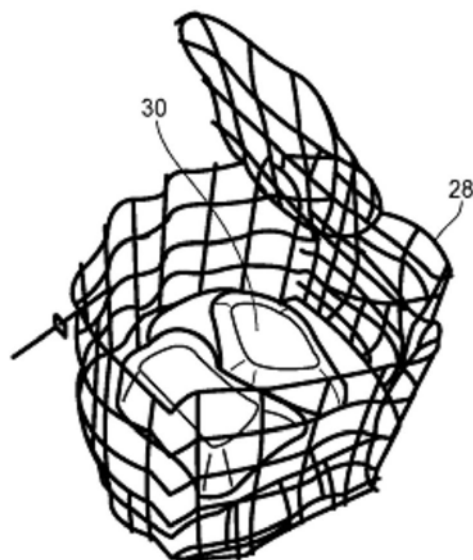
权利要求书3页 说明书45页 附图2页

(54) 发明名称

水溶性聚乙烯醇掺合物膜、相关方法和相关制品

(57) 摘要

本发明公开水溶性膜,所述水溶性膜包括聚乙烯醇(PVOH)树脂掺合物和任选地一种或多种额外组分,如塑化剂、填料、表面活性剂和其它添加剂。PVOH树脂掺合物包括第一共聚物和第二PVOH共聚物,所述第一共聚物包括第一阴离子单体单元并且所述第二PVOH共聚物包括第二阴离子单体单元。当所述PVOH共聚物以特定比例掺合和/或关于与物理和化学膜特性有关的各种标准选择时,由所述PVOH树脂掺合物形成的所得水溶性膜在与液体袋形物内含物接触时展现出维持的膜硬度和袋形物绷紧度(tautness),维持可接受的透明度特性和/或表现出可接受的带释放,而不会损害所述水溶性膜的最终溶解性。



1. 一种水溶性膜,其包含:

聚乙烯醇 (PVOH) 树脂掺合物,其包含:

第一PVOH共聚物,其包含第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元包含马来酸酐或马来酸酐的碱金属盐,其中所述第一阴离子单体单元以约1摩尔%与约3摩尔%之间的量存在于所述第一PVOH共聚物中;以及

第二PVOH共聚物,其包含第二阴离子单体单元,其中所述第二阴离子单体单元以约3摩尔%与10摩尔%之间的量存在于所述第二PVOH共聚物中;

其中以PVOH树脂掺合物的总重量计,所述第一PVOH共聚物以在约10重量%到约70重量%范围内的量提供于掺合物中,并且存在于所述第一PVOH共聚物中的第一阴离子单体单元的量不同于存在于所述第二PVOH共聚物中的第二阴离子单体单元的量。

2. 根据权利要求1所述的水溶性膜,其中所述第二阴离子单体选自以下组成的群组: 乙烯基乙酸、马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯、富马酸二烷基酯、富马酸酐、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、前述的碱金属盐、前述的酯和前述的组合。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的水溶性膜,其中所述第一和第二PVOH共聚物包含侧接基团,并且所述第一PVOH共聚物具有第一含量的侧接基团(a₁);并且所述第二PVOH共聚物具有第二含量的侧接基团(a₂);并且a₁与a₂之间的差异在约2摩尔%到约15摩尔%范围内。

4. 根据权利要求1到3中任一项所述的水溶性膜,其中所述第一PVOH共聚物以所述PVOH树脂掺合物的总重量的约10重量%到约40重量%范围内的量存在。

5. 根据权利要求1到4中任一项所述的水溶性膜,其中所述第二阴离子单体包含选自马来酸酐和马来酸酐的碱金属盐中的一种或多种的单体。

6. 根据权利要求1到3或5中任一项所述的水溶性膜,其中所述第二PVOH共聚物以所述膜中的总PVOH聚合物的约30重量%到约90重量%范围内的量存在。

7. 根据权利要求3到6中任一项所述的水溶性膜,其中所述第一和第二PVOH共聚物包含侧接基团,并且所述第一PVOH共聚物具有第一含量的侧接基团并且所述第二PVOH共聚物具有第二含量的侧接基团,并且其中所述第一侧接基团和所述第二侧接基团一起以在约8摩尔%到25摩尔%范围内的组合量存在。

8. 根据权利要求1到7中任一项所述的水溶性膜,其中所述第一PVOH共聚物为具有第一含量的阴离子单体并入(b₁)的马来酸酐共聚物,并且所述第二PVOH共聚物为具有第二含量的阴离子单体并入(b₂)的马来酸酐共聚物,其中b₁与b₂之间的所述差异在约1摩尔%到3摩尔%范围内。

9. 根据权利要求1到8中任一项所述的水溶性膜,其中所述第一PVOH共聚物在20℃下的4%溶液粘度在约4厘泊到约30厘泊范围内。

10. 根据权利要求1到9中任一项所述的水溶性膜,其中所述第二PVOH共聚物在20℃下的4%溶液粘度在约12厘泊到约30厘泊范围内。

11. 根据权利要求1到10中任一项所述的水溶性膜,其中所述水溶性膜具有如通过溶解

室测试所测量的约20重量%或更低的残留物值。

12. 根据权利要求1到11中任一项所述的水溶性膜,其中所述水溶性膜的结晶度为至少15%。

13. 根据权利要求1到12中任一项所述的水溶性膜,其中所述PVOH树脂掺合物基本上由所述第一PVOH共聚物和所述第二PVOH共聚物组成。

14. 根据权利要求1到12中任一项所述的水溶性膜,其中所述水溶性膜进一步包含除PVOH聚合物之外的至少第三水溶性聚合物。

15. 根据权利要求14所述的水溶性膜,其中所述第三水溶性聚合物选自以下中的一种或多种:聚乙烯亚胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧烷、聚丙烯酰胺、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、明胶、甲基纤维素、羧基甲基纤维素、羧基甲基纤维素盐、糊精、乙基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、麦芽糊精、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯胶、黄原胶、角叉菜胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐和前述中的任一种的共聚物。

16. 根据权利要求1到15中任一项所述的水溶性膜,其中所述第一PVOH共聚物和所述第二PVOH共聚物各自独立地具有在约75%到约99%范围内的水解程度。

17. 根据权利要求1到16中任一项所述的水溶性膜,其中所述水溶性膜进一步包含选自以下中的一种或多种的助剂:塑化剂、塑化剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填料、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去粘剂、消泡剂、纳米粒子、漂白剂和表面活性剂。

18. 根据权利要求1到17中任一项所述的水溶性膜,其进一步包含以30phr或更大的量的一种或多种塑化剂。

19. 根据权利要求1到17中任一项所述的水溶性膜,其进一步包含以低于30phr的量的的一种或多种塑化剂。

20. 根据权利要求1到19中任一项所述的水溶性膜,其包含分子量为92g/mol或更大的第一塑化剂和分子量为150g/mol或更大的第二塑化剂。

21. 根据权利要求20所述的水溶性膜,其进一步包含第三塑化剂。

22. 根据权利要求1到21中任一项所述的水溶性膜,其进一步包含至少2phr的量的填料。

23. 根据权利要求22所述的水溶性膜,其中所述填料包含填充剂、防粘连剂或其组合。

24. 根据权利要求3到23中任一项所述的水溶性膜,其中:

所述第一PVOH共聚物包含第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元选自马来酸酐单体和马来酸酐的碱金属盐中的一种或多种;

所述第一PVOH共聚物以所述PVOH树脂掺合物的所述总重量的约10重量%到约70重量%范围内的量存在;

所述第二PVOH共聚物包含第二阴离子单体单元,所述第二阴离子单体单元选自马来酸酐和马来酸酐的碱金属盐中的一种或多种;

所述第二PVOH共聚物以所述PVOH树脂掺合物的所述总重量的约30重量%到约90重量%范围内的量存在;

其中 a_1 与 a_2 之间的所述差异在约3摩尔%到约6摩尔%范围内;

a_1 在约3摩尔%到约6摩尔%范围内;

a_2 在约7摩尔%到约9摩尔%范围内;以及

所述第一侧接基团和所述第二侧接基团一起以在约10摩尔%到15摩尔%范围内的组合量存在。

25. 一种制品,其包含:

根据权利要求1到24中任一项所述的水溶性膜,其呈用以界定内部袋形物体积的袋形物形式。

26. 根据权利要求25所述的制品,其进一步包含所述内部袋形物体积中所含有的组合物。

27. 根据权利要求26所述的制品,其中所述组合物是液体组合物。

28. 根据权利要求27所述的制品,其中所述液体组合物是液体洗涤剂。

29. 根据权利要求27或权利要求28所述的制品,其中所述液体组合物包含低分子量多元醇。

30. 根据权利要求25到29中任一项所述的制品,其中所述内部袋形物体积中所含有的所述组合物是液体,并且所述制品具有如通过液体释放测试所测量的至少30秒的延迟释放时间。

水溶性聚乙烯醇掺合物膜、相关方法和相关制品

技术领域

[0001] 本公开大体上涉及水溶性膜和相关的袋(packet)。更确切地说,本公开涉及聚乙烯醇类水溶性膜,其包括聚乙烯醇(PVOH)树脂的掺合物并且可以用于与液体、固体或其组合接触,具有一种或多种益处,如在包封液体组合物(如低分子量多元醇)时,维持膜硬度和维持袋形物绷紧度(tautness),而不损害膜溶解性。

背景技术

[0002] 水溶性聚合膜常用作用于简化待递送材料的分散、倾注、溶解以及投配的包装材料。举例来说,由水溶性膜制成的袋形物通常用于包装家庭护理组合物,例如衣物和餐具洗涤剂。消费者可以将袋装组合物直接添加到混合容器中,混合容器例如桶、水槽或洗衣机。有利地是,这提供了精确的投配,同时为消费者消除测量组合物的需要。袋装组合物还可以减少将与从容器施配类似组合物,例如从瓶倾倒液体衣物洗涤剂有关的混乱。总之,可溶的预先测量的聚合膜袋形物为消费者在各种应用中的使用提供了便利。

[0003] 用于制造目前市售的袋形物的一些水溶性聚合膜与袋形物组分(例如洗涤剂)相互作用,这影响袋形物的特性,例如维持膜硬度的能力。举例来说,当袋形物与其中的内含物(如液体洗涤剂组合物中常用的液体溶剂和低分子量多元醇)接触时,袋形物可能随时间推移展现出膜软化。这种软化可能例如降低袋形物的绷紧度,并且赋予袋形物松弛和下垂的外观和手感。在另一类型的问题中,膜的透明度可能受到穿过膜迁移的袋形物组分的起霜效应(blooming effect)的影响。在另一类型的问题中,当与其中的内含物接触时,膜的溶解性可能随时间推移而降低,导致在洗涤之后残留非所需残留物。在另一类型的问题中,当与其中的内含物接触时,膜的机械特性可能随时间变化,导致膜的非所需硬化或膜的脆性增加。

[0004] 此外,2014年12月5日的第1297/2014号委员会条例(EU)为了适应技术和科学进步,修订了欧洲议会和理事会关于物质和混合物的分类、标签和包装的第1272/2008号条例(EC),以要求对含于可溶性包装中的单次使用剂量的液体消费者衣物洗涤剂的附加规定。在这些规定中,要求当将可溶性包装放入20℃的水中时,可溶性包装应保持其液体内含物至少30秒。自然地,膜此后必须崩解并且优选地完全溶解,以释放袋形物的内含物。

[0005] 因此,本领域中需要一种水溶性膜,所述水溶性膜是水溶性的并且可以形成用于固持液体组合物的包装,所述水溶性膜可以热成型或垂直成型填充,维持膜硬度并且保持绷紧,和/或维持可接受的透明度特性,而不会损害水溶性膜的最终溶解性。

发明内容

[0006] 本公开的一个方面提供一种水溶性膜,其包括聚乙烯醇(PVOH)树脂掺合物,所述聚乙烯醇树脂掺合物包括第一PVOH共聚物和第二PVOH共聚物,所述第一PVOH共聚物包括第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元包含马来酸酐或马来酸酐的碱金属盐,其中所述第一阴离子单体单元以约1摩尔%与约3摩尔%之间的量存在于所述第一PVOH共聚物

中,并且所述第二PVOH共聚物包括第二阴离子单体单元,其中所述第二阴离子单体单元以约3摩尔%与10摩尔%之间的量存在于所述第二PVOH共聚物中;存在于所述第一PVOH共聚物中的第一阴离子单体单元的量不同于存在于所述第二PVOH共聚物中的第二阴离子单体单元的量,并且任选地以PVOH树脂掺合物的总重量计,所述第一PVOH共聚物以在约10重量%到约70重量%范围内的量提供于掺合物中。

[0007] 本公开的另一方面提供一种制品,其包含呈用以界定内部袋形物体积的袋形物形式的本公开的水溶性膜,并且任选地在所述内部袋形物体积中包括液体组合物。

[0008] 通过阅读下面的具体实施方式,本领域的普通技术人员将清楚其它方面和优点。虽然膜、袋形物和其制造方法容许有多种形式的实施例,但下文的描述包括具体实施例,其中应理解,本公开是说明性的并且并不意图具体实施方式本发明限制于本文所述的具体实施例。

附图说明

[0009] 图1为用于本文所述的液体释放测试的线框笼(示出为顶部敞开,以更好地说明其中包含的水溶性袋形物)的图示。

[0010] 图2示出用于执行液体释放测试的设备,包括搁置在支架上的烧杯、固持用于将笼降低到烧杯中的棒的支架、可以通过具有固定螺钉(未示出)的套环固定的棒。

具体实施方式

[0011] 本公开的一个方面提供一种水溶性膜,其包括聚乙烯醇(PVOH)树脂掺合物,所述聚乙烯醇树脂掺合物包括第一PVOH共聚物和第二PVOH共聚物,所述第一PVOH共聚物包括第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元包含马来酸酐或马来酸酐的碱金属盐,其中所述第一阴离子单体单元以约1摩尔%与约3摩尔%之间的量存在于所述第一PVOH共聚物中,并且所述第二PVOH共聚物包括第二阴离子单体单元,其中所述第二阴离子单体单元以约3摩尔%与10摩尔%之间的量存在于所述第二PVOH共聚物中;其中以PVOH树脂掺合物的总重量计,所述第一PVOH共聚物以在约10重量%到约70重量%范围内的量提供于掺合物中,并且存在于所述第一PVOH共聚物中的第一阴离子单体单元的量不同于存在于所述第二PVOH共聚物中的第二阴离子单体单元的量。

[0012] 在实施例中,第一PVOH共聚物以PVOH树脂掺合物的总重量的约10重量%到约40重量%范围内的量存在。在实施例中,第二PVOH共聚物以PVOH树脂掺合物的总重量的约30重量%到约90重量%或约60重量%到约80重量%范围内的量存在。

[0013] 在本公开的实施例中,第一和第二PVOH共聚物包括由阴离子单体单元提供的侧接基团。如本文所用,侧接基团包括来自与乙烯基酯共聚的任何单体的侧接基团,并且不包括来自乙烯基酯的残余酯基或水解酯基。举例来说,来自乙酸乙烯酯与由水解残余乙酸酯基形成的羟基聚合的乙酸酯基不被视为侧接基团。在实施例中,所述第一PVOH共聚物具有第一含量的侧接基团(a_1)并且所述第二PVOH共聚物具有第二含量的侧接基团(a_2),其中 a_1 与 a_2 之间的差异为约2摩尔%到约15摩尔%。所述第一侧接基团和所述第二侧接基团可以一起在约8摩尔%到25摩尔%范围内的组合量存在。在实施例中,所述第一PVOH共聚物为具有第一含量的阴离子单体并入(b_1)的马来酸酐共聚物,所述第二PVOH共聚物为具有第二含

量的阴离子单体并入 (b₂) 的马来酸酐共聚物,其中b₁与b₂之间的差异为约2到3摩尔%。在实施例中,所述第一PVOH共聚物在20℃下的4%溶液粘度在约4厘泊到约30厘泊范围内。在实施例中,所述第二PVOH共聚物在20℃下的4%溶液粘度在约12厘泊到约30厘泊范围内。

[0014] 在实施例中,所述水溶性膜具有如通过溶解室测试 (Dissolution Chamber Test) 所测量的约20重量%或更低的残留物值 (“DC残留物”)。在实施例中,所述水溶性膜具有不大于比较膜的溶胀比值的60%的溶胀比值,所述比较膜为相同的但不同之处在于所述第二PVOH共聚物为唯一树脂并且所述比较膜中的所述第二PVOH共聚物的量等于本发明水溶性膜中树脂的总量。

[0015] 在实施例中,所述PVOH树脂掺合物基本上由所述第一PVOH共聚物和所述第二PVOH共聚物组成。在实施例中,所述水溶性膜进一步包含除PVOH聚合物之外的至少第三水溶性聚合物。在实施例中,所述第一PVOH共聚物和所述第二PVOH共聚物各自独立地具有在约75%到约99%范围内的水解程度。

[0016] 在实施例中,所述第一PVOH共聚物包括第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元选自马来酸酐单体和马来酸酐的碱金属盐中的一种或多种,所述第一PVOH共聚物以所述PVOH树脂掺合物的总重量的约10重量%到约70重量%范围内的量存在,所述第二PVOH共聚物包括第二阴离子单体单元,所述第二阴离子单体单元选自马来酸酐和马来酸酐的碱金属盐组成的群组,所述第二PVOH共聚物以所述PVOH树脂掺合物的总重量的约30重量%到约90重量%范围内的量存在,其中a₁与a₂之间的差异为约3摩尔%到约6摩尔%,a₁在约3摩尔%到约5摩尔%范围内,a₂在约7摩尔%到约9摩尔%范围内,并且所述第一侧接基团与所述第二侧接基团一起以在约2摩尔%到15摩尔%范围内的组合量存在。

[0017] 在实施例中,所述第一PVOH共聚物包含马来酸酐单体单元并且以所述PVOH树脂掺合物的总重量的约10重量%到约60重量%范围内的量存在,并且所述水溶性膜进一步包括至少30PHR的量的塑化剂。

[0018] 在实施例中,所述第一PVOH共聚物包含马来酸酐单体单元并且以所述PVOH树脂掺合物的总重量的约10重量%到约60重量%范围内的量存在,并且所述水溶性膜进一步包括摩尔质量大于或等于92g/mol的第一塑化剂和摩尔质量大于或等于150g/mol的第二塑化剂。任选地,水溶性膜可以进一步包含第三塑化剂。

[0019] 在实施例中,所述第一PVOH共聚物包含马来酸酐单体单元并且以所述PVOH树脂掺合物的总重量的约10重量%到约70重量%范围内的量存在,并且所述水溶性膜进一步包括至少2PHR的选自填充剂、防粘连剂或其组合的填料。

[0020] 本公开的另一方面提供一种制品,其包含呈用以界定内部袋形物体积的袋形物形式的本公开的水溶性膜。在实施例中,所述制品进一步包括内部袋形物体积中所含有的组合物。任选地,所述内部袋形物体积中所含有的所述组合物是液体组合物。任选地,所述液体组合物是液体洗涤剂。任选地,所述液体洗涤剂包括低分子量多元醇。任选地,所述内部袋形物体积中所含有的所述组合物是液体。

[0021] 在实施例中,所述内部袋形物体积中所含有的所述组合物是液体,并且所述制品具有如通过液体释放测试所测量的至少30秒的延迟释放时间。在实施例中,所述内部袋形物体积中所含有的所述组合物是液体,并且所述制品具有如通过压缩测试测量所测量的大于300N的抗压强度。在实施例中,所述内部袋形物体积中所含有的所述组合物是液体,并且

所述制品具有如通过压缩测试测量所测量的低于2000N的抗压强度。

[0022] 如本文所用,“包含”意指可以在实践本公开中共同使用各种组分、成分或步骤。因此,术语“包含”涵盖更具限制性的术语“主要由……组成”和“由……组成”。本发明组合物可以包含、基本上由或由本文公开的任何所需和任选的元素组成。例如,热成型袋可以“基本上由”本文所述的用于其热成型特性的膜“组成”,同时包括非热成型膜(例如,盖部),以及膜上的任选标记,例如通过喷墨印刷。在不存在非特定公开于本文中的任何要素或步骤的情况下,可以适当地实践本文所说明性地公开的本发明。

[0023] 所有百分比、份数和比率均基于膜组合物的总干重或本公开的袋内含物组合物的总重量,且除非另有规定,否则所有的测量均在约25℃下进行。除非另有规定,否则与所列成分有关的所有此类重量均以活性量计,且因此不包括可以包括在市售材料中的载剂或副产物。

[0024] 本文中所阐述的所有范围包括范围的所有可能子集和此类子集范围的任何组合。除非另外说明,否则默认范围包括陈述的端点。当提供值的范围时,应理解,所述范围的上限与下限之间的各中间值和所陈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和下限可以独立地包括在所述较小范围内并且也涵盖于本公开内,从属于在所陈述的范围内任何特定地排除的界限值。在所陈述的范围包括界限值中的一个或两个的情况下,排除那些所包括的界限值中的任一个或两个的范围也预期成为本公开的部分。

[0025] 明确地预期,对于本文所述的任何数值,例如作为所述的主题的参数或与所述的主题相关联的范围的一部分,形成描述的一部分的替代物是围绕特定数值的功能上等效范围(例如,对于公开为“40mm”的尺寸,预期的替代实施例是“约40mm”)。

[0026] 如本文所用,术语袋(packet)和袋形物(pouch)应被视为可互换的。在某些实施例中,术语袋(packet)和袋形物(pouch)分别用以指使用膜制成的容器和优选地具有在其中密封的材料的完全密封容器,例如以测得的剂量递送系统的形式。密封袋形物可以由任何合适的方法制成,包括此类过程和特征,例如热封、溶剂焊接和粘合剂密封(例如,使用水溶性粘合剂)。

[0027] 如本文所用且除非另外规定,否则术语“wt.%”和“wt%”旨在是指所识别元素的组成以整个膜的重量计的“干燥”(非水)份数,包括膜中的残余水分(当适用时)或以包封在袋形物内的整个组合物计的重量份数(当适用时)。

[0028] 如本文所用且除非另外规定,否则术语“PHR”(“phr”)打算是指在水溶性膜或用于制造膜的溶液中每一百份水溶性聚合物(除非另外规定,否则PVOH或其它聚合物树脂)的所鉴定元素的组成份数。

[0029] 膜可以通过任何适合的方法制造,包括溶液浇铸方法。所述膜可以用于通过任何合适的方法形成容器(袋形物),包括垂直成型、填充和密封(VFFS),或热成型。膜可以通过任何合适的方法密封,包括例如溶剂密封或膜层的热封,例如围绕容器的周边。例如,袋形物可以用于将待递送的材料投配到大量水中。

[0030] 除非另外说明,否则预期膜、袋形物以及相关的制造和使用方法以包括实施例,所述实施例包括下文进一步描述的另外任选元素、特征和步骤(包括在实例和图式中所示出的那些)中的一个或多个的任何组合。

[0031] 在任何实施例中,水溶性袋形物可以含有(包封)组合物。所述组合物可以选自液体、固体或其组合。如本文所用,“液体”包括自由流动的液体,以及糊剂、凝胶、泡沫和摩丝。液体的非限制性实例包括轻型和重型液体洗涤剂组合物、织物增强剂、通常用于衣物的洗涤剂凝胶、漂白以及衣物添加剂。液体的非限制性实例包括农业组合物、汽车组合物、航空组合物、食品和营养性组合物、工业组合物、家畜组合物、船舶组合物、医疗组合物、商业组合物、军事和准军事组合物、办公室组合物以及娱乐性和公园组合物、宠物组合物、水处理组合物,包括适用于任何此类用途的清洁和洗涤剂组合物。气体(例如悬浮气泡)或固体(例如粒子)可以包括于液体中。如本文所用,“固体”包括但不限于粉末、附聚物和其混合物。固体的非限制性实例包括:颗粒、微胶囊、珠粒、面条状物和珠光球。固体组合物可以提供包括但不限于洗涤中益处、预处理益处及/或美学效应的技术益处。

[0032] 在衣物中心实施例中的任一个中,组合物例如可以选自以下的群组:液体轻型和液体重型液体洗涤剂组合物、粉末状洗涤剂组合物、织物增强剂、通常用于衣物的洗涤剂凝胶以及漂白(例如有机或无机漂白)和衣物添加剂。

[0033] 水溶性膜

[0034] 本文所述的膜和相关的袋形物包含水溶性膜。在一个方面,水溶性膜包含聚乙烯醇(PVOH)树脂掺合物,所述聚乙烯醇树脂掺合物包含第一PVOH共聚物和第二PVOH共聚物,所述第一PVOH共聚物包含第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元选自丙烯酸烷基酯、烷基丙烯酸烷基酯、前述的水解碱金属盐和前述的组合组成的群组,并且所述第二PVOH共聚物包含第二阴离子单体单元。膜可以具有任何合适的厚度,并且膜厚度通常为且确切地说预期为约76微米(μm)。预期的其它值和范围包括在约5到约200 μm ,或在约20到约100 μm ,或约40到约90 μm ,或约50到80 μm ,或约60到65 μm 范围内的值,例如65 μm 、76 μm 或88 μm 。

[0035] PVOH树脂

[0036] 聚乙烯醇为通常通过聚乙酸乙烯酯的醇解制备的合成树脂,所述醇解通常称为水解或皂化。其中几乎所有乙酸酯基团均已转化成醇基团的完全水解的PVOH是仅在大于约140°F(约60°C)的热水中溶解的强氢键合的高结晶聚合物。如果允许在聚乙酸乙烯酯的水解,即部分水解PVOH聚合物之后保持足够数目个乙酸酯基团,那么聚合物为更弱氢键合,更少结晶且通常可溶于低于约50°F(约10°C)的冷水中。因而,部分水解的聚合物是乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物,即PVOH共聚物,但通常称为PVOH。

[0037] 确切地说,PVOH树脂将包括部分或完全水解的PVOH共聚物,其包括阴离子单体单元、乙烯醇单体单元和任选地乙酸乙烯酯单体单元。

[0038] 基于PVOH的水溶性聚合膜可以经历溶解度特性的变化。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团可以通过酸或碱水解进行水解。随着水解程度的增加,由PVOH均聚物树脂制成的聚合物组合物的机械强度将提高,但在较低温度下溶解度降低(例如,需要热水温度以实现完全溶解)。因此,PVOH均聚物树脂暴露于碱性环境(例如,由衣物漂白添加剂产生)可以将树脂从在给定水性环境(例如冷水介质)中快速并完全溶解的树脂转化为在水性环境中缓慢和/或不完全溶解的树脂,可能在洗涤循环结束时产生未溶解的聚合物残留物。这是以商业PVOH均聚物树脂为代表的仅基于乙酸乙烯酯/醇共聚物的膜的应用的固有缺点。

[0039] 具有侧接羧基的PVOH共聚物树脂,如乙烯醇/水解的丙烯酸甲酯钠盐树脂,可以在

相邻的侧接羧基与醇基团之间形成内酯环,从而降低PVOH共聚物树脂的水溶解性。在存在例如衣物漂白添加剂的强碱的情况下,内酯环可以在相对温暖(环境)和较高湿度条件下在数周的过程中打开(例如,经由内酯开环反应以形成具有增大的水溶解性的侧接羧基和醇基团)。因此,与用PVOH均聚物膜观察到的效果相反,认为此PVOH共聚物膜由于在存储期间膜与袋形物内的碱组合物之间的化学相互作用而变得更易溶解。因此,随着其老化,袋在热洗涤循环(标称40℃)期间日益倾向于过早溶解,并且可能由于漂白剂的存在和所得pH值影响继而降低某些衣物活性物质的功效。

[0040] 在为给定应用(例如用于洗涤操作的袋形物中组合物(composition-in-pouch)制品)配制适合的膜时,必须考虑多种因素。这些因素包括:(1)膜强度,其中当所述膜为密封件中的弱链时,较高强度合意地转化为较强袋形物密封件;(2)在暴露于液体之后的膜模量变化,其中模量的正变化合意地提供在配制成用以囊封液体组合物的袋形物时较低的软化、松弛和下垂的可能性和/或在生产期间或在最终消费者包装中在彼此之上负载时变形且粘附到其它膜;(3)暴露于液体溶液之后的膜溶胀比值,其中较低的所述溶胀比值合意地提供暴露于所述液体溶液之后较大的膜硬度、膜面积(长度×宽度)的较小变化以及在配制成用以囊封液体组合物的袋形物时较大的袋形物绷紧度和较低的软化、松弛和下垂的可能性;(4)溶解残留物,其中较低残留物值合意地减少在剧烈洗涤条件(例如,低水位(例如,在洗衣机过载中)和冷水洗涤条件)后残留的残留膜的可能性;(5)阴离子改性的程度和类型,其中聚合物中的某些改性合意地降低袋形物组分(如塑化剂)的起霜的风险和/或当将膜配制成用以囊封组合物的袋形物时膜的软化的风险;以及(6)膜结晶度,其中较低结晶度值合意地减少在剧烈洗涤条件之后残留的残留膜的可能性,且较高结晶度值合意地减少在配制成用以囊封液体组合物的袋形物时软化、松弛或下垂的可能性。通常,水溶性聚合物树脂(无论是PVOH还是其它)对于这些因素中的一些因素可能具有合适的特性,但是它们相对于这些因素中的其他因素可能具有较差的特性。因此,希望提供一种水溶性膜,其中许多(如果不是全部)这些因素在膜中具有有利特性。

[0041] 考虑这些因素,本公开包括一种水溶性膜,其包括聚乙烯醇(PVOH)树脂掺合物和任选地一种或多种额外组分,包括如下文更详细地描述的塑化剂、填料、表面活性剂和其它添加剂。PVOH树脂掺合物包括第一PVOH树脂和第二PVOH树脂,所述第一PVOH树脂为包括一种或多种类型的阴离子单体单元的PVOH共聚物(“第一PVOH共聚物”) (例如PVOH三元(或更高)共聚物),所述第二PVOH树脂为包括一种或多种类型的阴离子单体单元的PVOH共聚物(“第二PVOH共聚物”) (例如PVOH三元(或更高)共聚物)。在一些方面,PVOH树脂掺合物包括仅第一PVOH共聚物和第二PVOH共聚物(例如两种聚合物的二元掺合物)。或者或另外,PVOH树脂掺合物、水溶性膜或这两者可以表征为不含或基本上不含其它聚合物(例如,通常其它水溶性聚合物,尤其其它PVOH类聚合物或这两者)。如本文所用,“基本上不含”意指第一和第二PVOH共聚物占水溶性膜中水溶性聚合物的总量的至少95重量%、至少97重量%或至少99重量%。在其它方面,水溶性膜可以包括一种或多种额外水溶性聚合物。举例来说,PVOH树脂掺合物可以包括第三PVOH聚合物、第四PVOH聚合物、第五PVOH聚合物等(例如,具有或不具有阴离子单体单元的一种或多种额外PVOH均聚物或PVOH共聚物)。举例来说,水溶性膜可以包括除PVOH聚合物之外的至少第三(或第四、第五等)水溶性聚合物(例如,除具有或不具有阴离子单体单元的PVOH均聚物或PVOH共聚物之外)。

[0042] PVOH共聚物(例如第一PVOH共聚物、第二PVOH共聚物和树脂掺合物中的任何其它PVOH共聚物)可以是PVOH三元共聚物,其包括乙烯醇单体单元、乙酸乙烯酯单体单元(即,当不完全水解时)和单一类型的阴离子单体单元(例如,单一类型的单体单元可以包括等效酸形式、盐形式和任选地阴离子单体单元的酯形式的单体单元)。在一些方面,PVOH共聚物可以包括两种或更多种类型的阴离子单体单元。可以用于PVOH共聚物的阴离子单体单元的一般类别包括对应于单羧酸乙烯基单体、其酯和酸酐、具有可聚合双键的二羧酸单体、其酯和酸酐以及前述中的任一种的碱金属盐的乙烯基聚合单元。合适的阴离子单体单元的实例包括对应于包括以下的乙烯基阴离子单体的乙烯基聚合单元:乙烯基乙酸、马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯、富马酸二烷基酯、富马酸酐、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、前述的水解碱金属盐、前述的酯和前述的组合。

[0043] 在一种类型的实施例中,PVOH为羧基改性的共聚物。在另一方面,PVOH可以用二羧基型单体改性。在这些实施例的一类中,两个羧基的 α 碳与不饱和键(例如,马来酸、富马酸)连接。在这些实施例的另一类中,两个羧基的 α 碳与不饱和键连接,并且不饱和键进一步被例如甲基支链(例如,柠康酸、中康酸)取代。在这些实施例的另一类中,一个羧基的 β 碳和另一个羧基的 α 碳与不饱和键(例如,衣康酸、顺式-戊烯二酸、反式-戊烯二酸)连接。预期提供烷基羧基的单体。特别预期马来酸酯类型(例如马来酸二烷基酯或马来酸单烷基酯,包括马来酸单甲酯)共聚单体。

[0044] 在实施例中,所述第一PVOH共聚物包括第一阴离子单体单元,所述第一阴离子单体单元选自由马来酸酐、马来酸酐的碱金属盐和前述的组合组成的群组。在实施例中,所述第二PVOH共聚物包括第二阴离子单体,所述第二阴离子单体选自由马来酸酐、其碱金属盐和前述的组合组成的群组。

[0045] PVOH共聚物中的一种或多种阴离子单体单元的并入含量(即,PVOH共聚物的阴离子改性程度)不受特定限制。在实施例中,一种或多种阴离子单体单元以约1摩尔%或2摩尔%到约6摩尔%或10摩尔%范围内(例如,在各种实施例中,至少1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5或4.0摩尔%和/或至多约3.0、4.0、4.5、5.0、6.0、8.0或10摩尔%)的量存在于PVOH共聚物中。

[0046] PVOH共聚物还可以通过存在于共聚物中的侧接羧基的含量来表征。具有侧接羧基的PVOH共聚物树脂可以在相邻侧接羧基与醇基团之间形成内酯环。内酯环可以在苛性剂的存在下打开,如本领域中已知。含内酯的聚合物可以经苛性处理以使得所有内酯环打开或仅一些环打开。举例来说,内酯环形成于PVOH丙烯酸甲酯共聚物中并且可以经处理以使得例如70%的内酯环打开。因此,侧接基团的含量表示可以存在于共聚物中的侧接基团的最大量,基于并入共聚物中的侧接基团的含量,而不管那些侧接基团是游离的或呈内酯环形式,例如具有相邻醇基团。存在于共聚物中的侧接基团的含量可以或可以不对应于阴离子单体单元的并入含量。举例来说,如果丙烯酸甲酯以5摩尔%的含量并入到PVOH中,那么所得共聚物具有约5摩尔%的侧接基团,即使仅70%的内酯环打开(即3.5摩尔%)。另外,如果阴离子单体为二羧酸酯,如马来酸酐盐、酸或其酯,那么共聚物包括每阴离子单体单元并入

到共聚物中的两个侧接单元。

[0047] PV0H共聚物中侧接基团的含量不受特定限制。在实施例1中,侧接基团以约0.5摩尔%、1摩尔%、2摩尔%、2.5摩尔%或3摩尔%到约6摩尔%或10摩尔%范围内的量存在于PV0H共聚物中(在各种实施例中,例如至少0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5或5.0摩尔%和/或至多约3.0、4.0、4.5、5.0、6.0、7.0、8.0或10摩尔%)。PV0H树脂掺合物侧接基团($\bar{P}$)的算术加权平均量可以在约2摩尔%到约10摩尔%范围内。也就是说,第一侧接基团和第二侧接基团一起以在约2摩尔%到约10摩尔%、约2摩尔%到约15摩尔%、约3摩尔%到约9摩尔%、约4摩尔%到约15摩尔%或约5摩尔%到约15摩尔%范围内的组合量存在。侧接基团 $\bar{P}$ 的算术加权平均值由公式 $\bar{P} = \sum(W_i \cdot P_i)$ 计算,其中 W_i 为相应PV0H共聚物的重量百分比且 P_i 为所述PV0H共聚物中的相应摩尔%侧接基团。

[0048] 水溶性膜可以含有PV0H树脂掺合物的至少约50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%或90重量%和/或至多约60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%或99重量%。在实施例1中,第一PV0H共聚物以膜中总PV0H聚合物和PV0H共聚物(即,相对于PV0H树脂掺合物重量)的约10重量%到约70重量%(或约10重量%到约60重量%、约15重量%到约55重量%或约20重量%到约50wt%或约10重量%到约50重量%或约10重量%到约40重量%)范围内的量存在于水溶性膜中。举例来说,第一PV0H共聚物可以以膜中总PV0H聚合物和PV0H共聚物的至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%和/或至多约40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、70重量%或80重量%的量存在。在实施例1中,或者或另外,第一PV0H共聚物的前述浓度可以相对于膜、PV0H或其它中的总水溶性聚合物含量。

[0049] 在实施例1中,第二PV0H共聚物以膜中总PV0H聚合物和PV0H共聚物(即,相对于PV0H树脂掺合物重量)的约30重量%到约90重量%(或约40重量%到约90重量%、约65重量%到约85重量%或约20重量%到约80wt%或约50重量%到约90重量%或约60重量%到约90重量%)范围内的量存在于水溶性膜中。在另一方面,或者或另外,第二PV0H共聚物的前述浓度可以相对于膜、PV0H或其它中的总水溶性聚合物含量。在实施例1中,第一PV0H共聚物可以以膜中总PV0H聚合物和PV0H共聚物的至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%和/或至多约40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、70重量%或80重量%的量存在,并且第二PV0H共聚物可以以膜中总PV0H聚合物和PV0H共聚物的至少30重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%或65重量%和/或至多约60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%或90重量%的量存在。

[0050] 在水溶性膜的一个方面中,所述第一PV0H共聚物包括第一含量的阴离子单体单元的并入(即,第一含量的阴离子改性),并且所述第二PV0H共聚物包括第二含量的阴离子单体单元的并入(即,第二含量的阴离子改性)。应理解,在各种实施例中,第一含量的阴离子单体单元的并入不同于第二含量的阴离子单体单元的并入。出于参考目的,第一PV0H共聚物表示为具有第一含量的侧接基团(a_1)和第一含量的阴离子单体单元的并入(b_1),并且第二PV0H共聚物表示为具有第二含量的侧接基团(a_2)和第二含量的阴离子单体单元的并入

(b₂)。

[0051] 在这个方面的优化中,选择第一和第二PVOH共聚物以使得a₁与a₂之间的差异在约0.5摩尔%到约18摩尔%的范围(或约1摩尔%到约18摩尔%、约2摩尔%到约16摩尔%、约3摩尔%到14摩尔%、约4摩尔%到约10摩尔%、约4摩尔%到约8摩尔%、约3摩尔%到6摩尔%或约4摩尔%到约5摩尔%),并且其更一般可以是至少0.5、1、2或4摩尔%和/或至多约1、2、3、4、5、10、12、14、16或18摩尔%。单独地,第一PVOH共聚物的侧接基团(a₁)的含量可以在约2摩尔%到约6摩尔%范围内(或约3摩尔%到约6摩尔%、约3摩尔%到约5摩尔%、约3摩尔%到约4摩尔%、约4摩尔%到约6摩尔%或约2摩尔%、约2.5摩尔%、约3摩尔%、约3.5摩尔%、约4摩尔%、约4.5摩尔%、约5摩尔%、约5.5摩尔%或约6摩尔%)。或者或另外,第二PVOH共聚物的侧接基团(a₂)的含量可以在约6摩尔%到约20摩尔%范围内(或约6摩尔%到约16摩尔%、约6摩尔%到约10摩尔%或约7摩尔%到约9摩尔%或约6摩尔%、约6.5摩尔%、约7摩尔%、约7.5摩尔%、约8摩尔%、约8.5摩尔%、约9摩尔%、约9.5摩尔%、约10摩尔%、约10.5摩尔%、约11摩尔%、约11.5摩尔%或约12摩尔%)。

[0052] 在实施例中,选择第一和第二PVOH共聚物以使得b₁与b₂之间的差异在约0.2摩尔%到约9摩尔%的范围内(或约0.3摩尔%到约8摩尔%、约0.4摩尔%到约7摩尔%、约0.5摩尔%到约6摩尔%、约1摩尔%到约5摩尔%、约1.5摩尔%到约4摩尔%、约2摩尔%到约3摩尔%,例如至少0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0、2.25、2.5、2.75或3.0摩尔%和/或至多约2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、6.0、7.0、8.0或9.0摩尔%。单独地,第一含量的阴离子单体单元的并入(b₁)可以在第一PVOH共聚物中约1摩尔%到约3摩尔%范围内(或约1.5摩尔%到约3摩尔%、约1.5摩尔%到约2.5摩尔%或约1.5摩尔%到约2摩尔%,例如约1.75摩尔%)。或者或另外,第二含量的阴离子单体单元的并入(b₂)可以在第二PVOH共聚物中约3摩尔%到约10摩尔%范围内(或约3摩尔%到约8摩尔%、约3摩尔%到约5摩尔%、约3.5摩尔%到约4.5摩尔%,例如约4摩尔%)。

[0053] 本公开的水溶性膜中所包括的PVOH均聚物和PVOH共聚物的水解程度(DH)可以在约75%到约99%范围内(例如约79%到约92%、约88%到92%、约86.5%到约89%或约88%、90%、91%或92%的例如冷水溶性组合物;约90%到约99%、约92%到约99%、约95%到约99%、约98%、约99%或大于99%)。随着水解程度降低,由所述树脂制成的膜的机械强度将降低,但在低于约20℃的温度下的溶解加快。当水解程度增加时,由所述聚合物制成的膜在机械方面将变强并且热成型性将降低。可以选择PVOH的水解程度以使得聚合物的水溶解度为温度依赖性的,并且因此也影响由聚合物制成的膜的溶解度以及额外成分。在一个选择方案中,膜为冷水溶性的。对于不包括任何其它单体(例如,不与阴离子单体共聚)的共-聚(乙酸乙烯酯乙烯醇)聚合物,在低于10℃的温度下可溶于水中的冷水溶性膜可以包括水解程度在约75%到约90%范围内,或在约80%到约90%范围内,或在约85%到约90%范围内的PVOH。在另一选择方案中,膜为热水溶性的。对于不包括任何其它单体(例如,不与阴离子单体共聚)的共-聚(乙酸乙烯酯乙烯醇)聚合物,在至少约60℃的温度下可溶于水中的热水溶性膜可以包括水解程度为至少约98%的PVOH。

[0054] 树脂掺合物的水解程度还可以通过算术加权平均水解程度($\overline{H^o}$)来表征。举例来说, $\overline{H^o}$ 对于包含两种或更多种PVOH聚合物的PVOH树脂,由公式 $\overline{H^o} = \sum(w_i \cdot H_i)$ 其中w_i

为相应PVOH聚合物的重量百分比且 H_i 为相应水解程度来计算。

[0055] PVOH聚合物(μ)的粘度是通过使用具有UL转接器的Brookfield LV型粘度计,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附件E Brookfield测试方法中所述测量新制溶液来确定。国际惯例是声明20℃下的4%聚乙烯醇水溶液的粘度。除非另外规定,否则本文中以厘泊(cP)规定的所有粘度应理解为指4%聚乙烯醇水溶液在20℃下的粘度。类似地,当树脂被描述为具有(或不具有)特定粘度时,除非另有规定,否则意味着规定的粘度是树脂的平均粘度,其固有地具有对应的分子量分布。

[0056] 出于参考目的,第一PVOH共聚物表示为在20℃(μ_1)下具有第一4%溶液粘度,并且第二PVOH共聚物表示为在20℃(μ_2)下具有第二4%溶液粘度。在各种实施例中,第一粘度 μ_1 可以在约4厘泊到约30厘泊的范围内(例如,至少约4、8、10、12或16厘泊和/或至多约12、16、20、24或30厘泊,例如,约4厘泊到约24厘泊、约10厘泊到约16厘泊或约10厘泊到约20厘泊或约20厘泊到约26厘泊或约20厘泊到约30厘泊)。或者或另外,第二粘度 μ_2 可以在约4厘泊到约30厘泊的范围内(例如,至少约4、8、10、12或16厘泊和/或至多约12、16、20、24或30厘泊,例如,约12厘泊到约30厘泊、约10厘泊到约16厘泊或约10厘泊到约20厘泊或约20厘泊到约30厘泊)。当PVOH树脂掺合物包括选自PVOH聚合物和PVOH共聚物树脂的三种或更多种PVOH树脂时,前述粘度值可以单独地适用于每个PVOH聚合物或PVOH共聚物。本领域中所熟知,PVOH树脂的粘度与PVOH树脂的重量平均分子量($\overline{M}_w$)相关,且粘度常常用于代表 $\overline{M}_w$ 。因此,水溶性聚合物(包括第一PVOH共聚物和第二PVOH共聚物)的重量平均分子量可以例如在约30,000到约175,000,或约30,000到约100,000,或约55,000到约80,000范围内。当提及PVOH树脂掺合物的平均粘度时,使用加权的自然对数平均粘度($\overline{\mu}$)。对于包含两种或更多种PVOH聚合物的PVOH树脂 $\overline{\mu}$,由式 $\overline{\mu} = e^{\sum W_i \cdot \ln \mu_i}$ 其中 μ_i 为相应PVOH聚合物的粘度计算。

[0057] 在水溶性膜的另一个方面中,选择用于PVOH树脂掺合物的第一PVOH共聚物和第二PVOH共聚物,使得当与液体袋形物内含物接触时,所得水溶性膜具有维持的膜硬度和维持的袋形物绷紧度(例如,不大可能松弛和下垂),并且还优选维持或改进的溶解、残留物和机械特性。在一些实施例中,水溶性膜具有如下特性:(a)水溶性膜具有如通过溶解室测试(下文所述)所测量的约20重量%或更低、约25重量%或更低、约30重量%或更低、约35重量%或更低、约40重量%或更低、约45重量%或更低或约48重量%或更低(例如,在约1重量%到约20重量%、约3重量%到约20重量%、约5重量%到约25重量%、约12重量%到约48重量%、约25重量%到约48重量%、约10重量%到约45重量%、约20重量%到约45重量%或约25重量%到约40重量%的范围内)的残留物值。在一些实施例中,水溶性膜具有如下特性:(b)水溶性膜的结晶度值为如通过结晶度测试(下文所述)所测量的至少15%(例如,在约15%到约50%、约15%到约40%、约15%到约35%、约15%到约30%、约15%到约25%或约15%到约20%范围内)。在一些实施例中,水溶性膜具有如下特性:(c)水溶性膜对如通过目视检查袋形物材料的膜的不透明度相对于制成时的膜的不透明度所确定的起霜效应具有抗性。在一些实施例中,水溶性膜具有如下特性:(d)水溶性膜具有如通过膜溶胀测试(下文所述)所确定的溶胀比值,所述溶胀比值不大于包括仅第二PVOH共聚物的以相同方式制备的膜的溶胀比值的60%应了解,不需要符合(a)到(d)中的每一个特性,以提供在与液体袋

形物内含物接触时具有维持的膜硬度和维持的袋形物绷紧度(例如,不大可能松弛和下垂),并且优选地维持或改进的溶解、残留物和机械特性的水溶性膜。举例来说,具有低于15%的结晶度值的水溶性膜可以例如通过改变膜中所提供的塑化剂的类型和/或量来设计展现出维持的膜硬度和维持的袋形物绷紧度。在各种实施例中,水溶性膜具有特性(a)和(b)、(a)和(c)、(a)和(d)、(b)和(c)、(b)和(d)、(c)和(d)、(a)和(b)和(c)、(a)和(b)和(d)、(a)和(c)和(d)、(b)和(c)和(d)或(a)和(b)和(c)和(d)。一般来说,展现出前述特性的水溶性膜在暴露于液体组合物(例如,液体衣物洗涤剂)之前展现出特性且在暴露于液体组合物之后维持前述特性。如果在暴露于液体组合物之后特性的值在本文所公开的所述特性的范围内,那么本公开的水溶性膜在暴露于液体组合物之后“维持”特性。本公开的水溶性膜在暴露于液体组合物之后不需要维持所述膜在暴露于液体组合物之前所展现出的特性的精确相同值。举例来说,在一种类型的实施例中,暴露之后的特性可以在原始值的20%内,或在原始值的10%内,且对于特性仍在本文所公开的范围内。

[0058] 根据本公开的PVOH树脂掺合物出乎意料地允许配制具有所需物理和化学特性的组合的水溶性膜,甚至当包括于树脂掺合物中的PVOH共聚物相对于物理或化学特性中的一种或多种个别地缺乏时也是如此。举例来说,掺合物中的每一PVOH共聚物对于特定特性具有至少一种非所需特性,但并入掺合物的水溶性膜对于每一PVOH共聚物的特定特性实现所需特性。举例来说,PVOH树脂掺合物可以包括第一和第二PVOH共聚物,使得对应的第一PVOH共聚物水溶性膜具有特性(a)并且对应的第二PVOH共聚物水溶性膜不具有特性(a)。或者或另外,PVOH树脂掺合物可以包括第一和第二PVOH共聚物,使得对应的第一PVOH共聚物水溶性膜不具有特性(b);并且对应的第二PVOH共聚物水溶性膜具有特性(b)。或者或另外,PVOH树脂掺合物可以包括第一和第二PVOH共聚物,使得对应的第一PVOH共聚物水溶性膜不具有特性(c);并且对应的第二PVOH共聚物水溶性膜具有特性(c)。或者或另外,PVOH树脂掺合物可以包括第一和第二PVOH共聚物,使得对应的第一PVOH共聚物水溶性膜不具有特性(d);并且对应的第二PVOH共聚物水溶性膜具有特性(d)。对应PVOH共聚物表示含有仅第一PVOH共聚物或第二PVOH共聚物作为水溶性聚合物树脂,但另外包括具有相同厚度的相同类型和量的塑化剂和其它添加剂的水溶性膜。

[0059] 其他水溶性聚合物

[0060] 除第一和第二PVOH共聚物以外,用于使用的其它水溶性聚合物可以包括但不限于乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物(有时被称作PVOH均聚物);聚丙烯酸酯;水溶性丙烯酸酯共聚物;聚乙烯吡咯烷酮;聚乙烯亚胺;普鲁兰;水溶性天然聚合物,包括但不限于瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、角叉菜胶和淀粉;水溶性聚合物衍生物,包括但不限于改性淀粉、乙氧基化淀粉和羟基丙基化淀粉;前述的共聚物和前述中任一种的组合。其它水溶性聚合物可以包括聚环氧烷、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸和其盐、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸和其盐、聚氨基酸、聚酰胺、明胶、甲基纤维素、羧基甲基纤维素和其盐、糊精、乙基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、麦芽糊精、聚甲基丙烯酸酯,以及前述中的任一种的组合。此类水溶性聚合物,PVOH或其它,可商购自多种来源。

[0061] 在实施例中,所述PVOH树脂掺合物基本上由所述第一PVOH共聚物和所述第二PVOH共聚物组成。在实施例中,所述水溶性膜包含除PVOH聚合物之外的至少第三水溶性聚合物。

[0062] 水溶性膜可以含有其它助剂和处理剂,例如但不限于:塑化剂、塑化剂增容剂、表

面活性剂、润滑剂、脱模剂、填料、增量剂、交联剂、抗粘连剂、抗氧化剂、去粘剂、消泡剂(例如层状硅酸盐型纳米粘土(例如,钠蒙脱石)等纳米粒子)、漂白剂(例如,偏亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠或其它)、例如苦味剂(例如,地那铵盐,例如地那铵苯甲酸盐、地那铵糖和地那铵氯化物;蔗糖八乙酸酯;奎宁;类黄酮,例如槲皮素和柚皮素;以及类胡萝卜素,例如苦味素和马钱子碱)等厌恶剂(aversive agent)以及辛味剂(例如,辣椒碱、胡椒碱、异硫氰酸酯烯丙基和树脂氟瑞辛)和其它功能性成分,其量适合于其预期目的。包括塑化剂的实施例是优选的。单独或共同地,此类试剂的量可以是至多约50重量%、20重量%、15重量%、10重量%、5重量%、4重量%和/或至少0.01重量%、0.1重量%、1重量%或5重量%。

[0063] 塑化剂

[0064] 塑化剂是液体、固体或半固体,其添加到材料(通常为树脂或弹性体)中,使材料更软、更柔(通过降低聚合物的玻璃转变温度),且更易于处理。聚合物可以替代地通过对聚合物或单体进行化学改性而在内部增塑。另外或在替代方案中,聚合物可以通过添加合适的塑化剂而在外部塑化。水被认为是PVOH和其它聚合物的极有效的塑化剂;包括但不限于水溶性聚合物,然而,水的挥发性使其效用受到限制,因为聚合物膜需要对多种环境条件(包括较低和较高相对湿度)具有至少一些抗性(鲁棒性)。

[0065] 塑化剂可以包括但不限于丙三醇、二丙三醇、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、聚乙二醇(至多400MW)、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®)、乙醇胺和其混合物。优选的塑化剂为丙三醇、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。非水性塑化剂的总量可以在以总膜重量的约10重量%到约40重量%,或约15重量%到约35重量%,或约20重量%到约30重量%,例如约25重量%的范围内。可以使用丙三醇、二丙二醇和山梨糖醇的组合。任选地,丙三醇可以以约5重量%到约30重量%,或5重量%到约20重量%,例如约13重量%的量使用。任选地,二丙二醇可以以约1重量%到约20重量%,或约3重量%到约10重量%,例如6重量%的量使用。任选地,山梨糖醇可以以约1重量%到约20重量%,或约2重量%到约10重量%,例如约5重量%的量使用。可以基于水溶性膜的所需膜柔韧性和可加工性特征在特定实施例中选择塑化剂的特定量。在低塑化剂含量下,膜可能变脆,难以加工或易于破裂。在升高的塑化剂含量下,膜可能过软、脆弱,或难以处理用于所需用途。

[0066] 在一些实施例中,塑化剂可以包括丙三醇、山梨糖醇和三羟甲基丙烷。任选地,可以以大于或等于30phr或大于40phr的量包括塑化剂,例如在约30phr到约75phr、约30phr到约70phr、约30phr到约60phr、约30phr到约50phr或约30phr到约45phr范围内。

[0067] 在一些实施例中,塑化剂可以包括丙三醇、山梨糖醇和2-甲基-1,3-丙二醇。任选地,可以以低于30phr或低于25phr,例如在约5phr到约30phr、约10phr到约30phr、约15phr到约30phr、约5phr到约29phr、约5phr到约25phr、约10phr到约25phr或约15phr到约25phr范围内的量包括塑化剂。

[0068] 在一些实施例中,塑化剂可以包括分子量为92g/mol或更大的第一塑化剂和分子量为150g/mol或更大的第二塑化剂。举例来说,第一塑化剂可以具有在以下范围内的分子量:约92g/mol到约149g/mol、约92g/mol到约140g/mol、约92g/mol到约130g/mol、约92g/mol到约120g/mol、约92g/mol到约110g/mol或约92g/mol到约100g/mol,并且第二塑化剂可

以具有在以下范围内的分子量:约150g/mol到200g/mol,例如约150g/mol到约190g/mol、约160g/mol到约190g/mol、约170g/mol到约190g/mol或约180g/mol到约190g/mol。

[0069] 应理解,个别塑化剂的特征可能在于位于所定义的汉森区域(Hansen area)外的汉森溶解度参数(Hansen Solubility Parameter),但通过掺合塑化剂,所得组合或比率可能随后属于所定义的汉森区域内。因此,当多于一种塑化剂用于聚合物树脂时,将选择组合以使得其通过本文所述的汉森溶解度参数表征。

[0070] 材料的溶解度特征可以由三种个别力表征:色散力(δ_D)、极性力(δ_P)以及氢键力(δ_H)。个别力可以如等式1中所示组合成总内聚能值(δ_T):

$$[\text{0071}] \quad (\delta_T)^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2. \quad (1)$$

[0072] 除对于单一组分的代表性溶解性参数之外,汉森区域可以在汉森空间中定义为具有个别溶解性参数(δ_D)、(δ_P)和(δ_H)作为中心的球体,且半径RAD定义球体的范围。

[0073] 在另一个方面中,汉森区域定义可以进一步包括“核心”值。核心值定义球体的中心(由 δ_D 、 δ_P 和 δ_H 和RAD所定义)在一定意义上可以在 δ_D 、 δ_P 和 δ_H 方向(+或-)上移动以延伸汉森区域的程度。因此,核心值愈大,则汉森区域愈紧密地接近真正的球形区域。

[0074] 用于评估多个HSP值的计算可以使用市售软件包(例如HSPIP,获自汉森溶解度参数互联网网站,目前为第4版)进行。可以测试实验上的良好塑化剂和较差塑化剂,并且可以使用实验方式确定材料的HSP坐标 δ_D 、 δ_P 和 δ_H 。或者,可以使用Y-MB方法(包括于HSPIP软件中)计算个别HSP坐标 δ_D 、 δ_P 和 δ_H 。不管选择哪种方法用于HSP参数估算,一致法(consistent method)都适用于所关注的全部塑化剂和聚合组分。举例来说,共同塑化剂的HSP参数提供于下表中。

[0075]

名称	Plas	δ_D	δ_P	δ_H
丙二醇	PG	16.8	10.4	21.3
2甲基丙二醇	2M-1,3PD	17.1	9.4	20.7
二乙二醇	DEG	16.6	12	19
三羟甲基丙烷	TMP	17.1	9.9	21.1
二丙三醇	DG	17.4	11.9	26.6
二丙二醇	DPG	16.5	10.6	17.7
三乙二醇	TEG	16	12.5	18.6
丙三醇	GLY	17.4	11.3	27.2
聚乙二醇200	PEG200	16.4	9.4	15.3

[0076] 表面活性剂

[0077] 用于水溶性膜的表面活性剂是本领域中众所周知的。任选地,包括表面活性剂以有助于在浇铸时树脂溶液的分散。用于本公开的水溶性膜的合适的表面活性剂包括但不限于磺基丁二酸二烷基酯、丙三醇和丙二醇的乳酸化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酸酯、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、烷基聚乙二醇醚、卵磷脂、丙三醇和丙二醇的乙酰化脂肪酸酯、月桂基硫酸钠、脂肪酸的乙酰化酯、肉豆蔻基二甲胺氧化物、三甲基牛脂烷基氯化铵、季铵化合物、含有约8到24个碳原子的高级脂肪酸的碱金属盐、烷基硫酸盐、烷基聚乙氧基化物硫酸盐、烷基苯磺酸盐、单乙醇胺、月桂醇乙氧基化物、丙二醇、二乙二醇、其盐和前述中的任一种的组合。

[0078] 合适的表面活性剂可以包括非离子、阳离子、阴离子以及两性离子类别。适合的表面活性剂包括但不限于丙二醇、二乙二醇、单乙醇胺、聚氧乙烯化聚氧丙二醇、醇乙氧基化物、烷基苯酚乙氧基化物、叔炔二醇以及烷醇酰胺(非离子)、聚氧乙烯化胺、季铵盐以及季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子)、含有约8到24个碳原子的高级脂肪酸的碱金属盐、烷基硫酸盐、烷基聚乙氧基化硫酸盐和烷基苯磺酸盐(阴离子)以及胺氧化物、N-烷基甜菜碱以及磺基甜菜碱(两性离子)。其它适合的表面活性剂包括二丁酸二辛酯磺酸钠(dioctyl sodium sulfosuccinate)、丙三醇和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、丙三醇和丙二醇的乙酰化脂肪酸酯以及脂肪酸的乙酰化酯,以及其组合。在各种实施例中,水溶性膜中的表面活性剂的量在约0.1重量%到2.5重量%,任选地约1.0重量%到2.0重量%范围内。在实施例中,水溶性膜中表面活性剂的量以每100份总水溶性聚合物的份数(phr)表示于水溶性膜中,且以约0.5phr到约4phr、约0.75phr到约3.0phr、约1.0phr到约2.5phr、约1.0phr到约2.0phr或约1.5phr的范围存在。

[0079] 表面活性剂可以在亲水性/亲脂性平衡(HLB)方面表征。Griffin的方法描述于1954中(Griffin WC:“非离子表面活性剂的HLB值的计算(Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants),”Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5(1954): 259)并且在本领域中用于如下确定非离子表面活性剂的HLB值: $HLB = 20 \times M_h / M$,其中 M_h 为分子的亲水性部分的分子量,并且 M 为整个分子的分子量,得到按0到20的等级的HLB值。HLB值0对应于完全亲脂性/疏水性分子,且值20对应于完全亲水性/疏油性分子。

[0080] 已发现表面活性剂的掺合物对于包含选自由以下组成的群组的阴离子单体的水溶性膜是有利的:马来酸、马来酸酐、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯和其组合。因此,在本公开的一个方面中,第二PVOH共聚物包含选自由以下组成的群组的阴离子单体:马来酸、马来酸酐、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯和其组合,其中来自所述第一PVOH共聚物和所述第二PVOH共聚物的阴离子侧位基团的总量为至少约3摩尔%、至少约3.5摩尔%、至少约4.0摩尔%、至少约6摩尔%或至少约8摩尔%,并且水溶性膜进一步包含非离子表面活性剂、胺氧化物表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或其组合。在所述方面的优化中,非离子表面活性剂选自由以下组成的群组:聚氧乙烯化聚氧丙二醇、醇乙氧基化物、烷基苯酚乙氧基化物、叔炔二醇、烷醇酰胺和其组合。在优化中,胺氧化物表面活性剂选自由以下组成的群组:二甲基辛基胺氧化物、二甲基癸基胺氧化物、二甲基十二胺氧化物、二甲基十四胺氧化物、二甲基十六胺氧化物、二甲基十八胺氧化物和前述的组合。应了解,市售的胺氧化物表面活性剂可以是前述的掺合物,因为胺的来源可以包括各种链长度的胺的分布。因此,作为一实例,在一些实施例中,“二甲基十二胺氧化物”可以包括胺氧化物的分布,其中平均胺氧化物和/或胺氧化物的主要部分包含十二烷基链。在优化中,阴离子表面活性剂链可以包含二丁酸二辛酯磺酸钠。在精炼中,阳离子表面活性剂可以选自由以下组成的群组:聚氧乙烯化胺、季铵盐、季铵化聚氧乙烯化胺和其组合。在实施例中,水溶性膜中的组合表面活性剂的总量在约0.5phr到约4phr、约0.75phr到约3.0phr、约1.0phr到约2.5phr、约1.0phr到约2.0phr或约1.5phr的范围内。

[0081] 在所述方面的优化中,存在于水溶性膜中的表面活性剂中的每一者可以按以下范围内的量存在:约1重量%到约98重量%的表面活性剂的总量,或约10重量%到约80重

量%，或约15重量%到约70重量%，或约16重量%到约68重量%，或约17重量%到约42重量%，或约30重量%到约40重量%。

[0082] 适合润滑剂/脱模剂可以包括但不限于脂肪酸和其盐、脂肪醇、脂肪酯、脂肪胺、脂肪胺乙酸酯以及脂肪酰胺。优选润滑剂/脱模剂为脂肪酸、脂肪酸盐以及脂肪胺乙酸酯。在一种类型的实施例中，水溶性膜中的润滑剂/脱模剂的量在约0.02重量%到约1.5重量%，任选地约0.1重量%到约1重量%的范围内。

[0083] 填料可以包括于水溶性膜中且可以包括填充剂、增量剂、防粘连剂、去粘剂和其组合。适合的填料/填充剂/增量剂/防粘连剂/去粘剂包括但不限于淀粉、改性淀粉、交联聚乙烯吡咯烷酮、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、硬脂酸和其金属盐，例如硬脂酸镁。优选材料为淀粉、改性淀粉以及二氧化硅。在一种类型的实施例中，水溶性膜中的填料/增量剂/防粘连剂/去粘剂的量可以例如在约1重量%到约6重量%，或约1重量%到约4重量%，或约2重量%到约4重量%，或约1phr到约6phr，或约1phr到约4phr，或约2phr到约4phr范围内。

[0084] 在一些实施例中，水溶性膜可以包括2或更高phr（例如2phr到6phr或2phr到4phr）的填料。在一些实施例中，膜包括2或更高phr（例如2phr到6phr或2phr到4phr）的填料并且填料包含填充剂、防粘连剂或其组合。在不希望受理论束缚的情况下，认为包括2或更高phr（例如2phr到6phr或2phr到4phr）的填料可以适用于在以大于或等于30phr，例如在30phr到50phr范围内的量包括塑化剂时阻止塑化剂从膜渗漏或迁移。

[0085] 防粘连剂（例如SiO₂和/或硬脂酸）可以以至少0.1PHR、或至少0.5PHR、或至少1PHR，或在约0.1到5.0PHR或约0.1到约3.0PHR或约0.4到1.0PHR或约0.5到约0.9PHR或约0.5到约2PHR或约0.5到约1.5PHR或0.1到1.2PHR或0.1到2.7PHR范围内（例如0.5PHR、0.6PHR、0.7PHR、0.8PHR或0.9PHR）的量存在于膜中。

[0086] 抗粘连剂的合适的中值粒度包括在约3到约11微米、或约4微米到约11微米、或约4到约8微米、或约5到约6微米的范围内，例如5、6、7、8或9微米的中值大小。合适的SiO₂是设计用于水性系统中的未处理的合成非晶形氧化硅。

[0087] 如通过卡尔费歇尔滴定（Karl Fischer titration）所测量，水溶性膜可以另外具有至少4重量%，例如约4重量%到约10重量%范围内的残留水分含量。

[0088] 根据MonoSol测试方法MSTM-205，为了被认为是根据本公开的水溶性膜，在约1.5mil（约0.038mm）的厚度下的膜在20℃（68°F）的温度下在300秒或更短的时间内溶于水。

[0089] 制造膜的方法

[0090] 一个预期类别的实施例的特征在于通过溶剂浇铸形成水溶性膜。用于PVOH的溶剂浇铸的过程在本领域中众所周知。举例来说，在成膜过程中，聚乙烯醇聚合物和辅助添加剂溶解于通常是水的溶剂中，计量到表面上，使得基本上干燥（或强制干燥）以形成浇铸膜，且随后从浇铸表面去除所得浇铸膜。过程可以分批执行，并且在连续过程中更有效地执行。

[0091] 在形成连续的聚乙烯醇膜时，传统实践是计量到移动浇铸表面上的溶液，移动浇铸表面例如连续移动的金属筒或带，以使溶剂基本上从液体中去除，由此形成自立式浇铸膜，且随后从浇铸表面剥离所得的浇铸膜。

[0092] 任选地，水溶性膜可以是由单层或多个相似层组成的自立式膜。

[0093] 袋形物

[0094] 本文公开的膜可以用于制备袋形物以在其中含有组合物。袋形物组合物可以呈任何形式,例如粉末、凝胶、膏体、液体、片剂或其任何组合。膜还可以用于任何其它应用,其中需要改进的湿式处理和低冷水残留。膜形成袋形物的至少一个侧壁,任选地形成整个袋形物,且优选地形成至少一个侧壁的外表面。

[0095] 本文所述的膜还可以用于制造具有两个或多于两个隔室的袋,其由相同膜或与其他聚合材料的膜组合制成。另外膜可以例如通过对相同或不同聚合材料的浇铸、吹塑、挤塑或吹膜挤塑得到,如本领域中所已知。在一种类型的实施例中,适合用作额外的膜的聚合物、共聚物或其衍生物选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧烷、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、多羧酸和盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸/丙烯酸的共聚物、包括淀粉和明胶的多糖、天然胶如三仙胶和角叉菜胶。举例来说,聚合物可以选自聚丙烯酸酯和水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧基甲基纤维素钠、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯及其组合,或选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 及其组合。一个预期种类的实施例通过袋材料中的聚合物,例如上文所述的PVOH共聚物的含量来表征,所述含量如上文所述为至少60重量%,并且高达99重量%。

[0096] 本公开的袋形物可以包括至少一个密封隔室。因此,袋形物可以包含单个隔室或多个隔室。水溶性袋形物可以由接口处密封的两层水溶性聚合物膜形成,或由自身折叠和密封的单个膜形成。膜中的一个或两个包括上文所述的PVOH膜。膜界定内部袋形物容器体积,其含有用于释放到含水环境中的任何所需组合物。组合物不受具体限制,例如包括下文所述的多种组合物中的任一种。在包含多个隔室的实施例中,每个隔室可以含有相同和/或不同的组合物。相应地,组合物可以采用任何合适的形式,包括但不限于液体、固体和其组合(例如悬浮在液体中的固体)。在一些实施例中,袋形物包含第一、第二和第三隔室,其中的每一个分别含有不同的第一、第二和第三组合物。

[0097] 多隔室袋形物的隔室可以具有相同或不同的大小和/或体积。本发明多隔室袋形物的隔室可以按任何合适的方式分开或结合。在实施例中,第二和/或第三和/或后续隔室叠加在第一隔室上。在一个实施例中,第三隔室可以叠加在第二隔室上,所述第二隔室又以包夹配置叠加在第一隔室上。替代地,第二和第三隔室可以叠加在第一隔室上。然而,其还同等地设想第一、第二和任选地第三和后续隔室可以以并排关系附接到彼此。隔室可以包装成串,每一隔室可以通过穿孔线个别地分开。因此,最终用户可以个别地从串的剩余部分撕下每一隔室,例如以使用来自隔室的组合物预处理或后处理织物。在实施例中,第一隔室可以至少由第二隔室环绕,例如以轮胎和轮辋的配置,或以袋形物中袋形物的配置。

[0098] 在实施例中,多隔室袋形物包含三个隔室,其由大的第一隔室和两个较小的隔室组成。第二个和第三个较小的隔室叠加在第一个较大的隔室上。选择隔室的尺寸和几何形状,使得可实现这种布置。隔室的几何结构可以相同或不同。在实施例中,与第一隔室相比,第二隔室和任选的第三隔室各自具有不同的几何形状和形状。在这些实施例中,第二隔室和任选的第三隔室以一定设计布置在第一隔室上。所述设计可以是装饰性的、教育性的或说明性的,例如用以说明概念或指令,和/或用以指示产品的来源。在实施例中,第一隔室是最大隔室,其具有围绕周边密封的两个大面,且第二隔室较小,其覆盖第一隔室的一个面的

表面区域的小于约75%，或小于约50%。在其中存在第三隔室的实施例中，前述结构可以相同但第二和第三隔室覆盖第一隔室的一个面的表面区域的小于约60%，或小于约50%，或小于约45%。

[0099] 本公开的袋形物可以包含一个或多个不同膜。举例来说，在单个隔室实施例中，袋可以由自身折叠且在边缘处密封的一个壁，或替代地在边缘处密封在一起的两个壁制成。在多个隔室实施例中，袋可以由一个或多个膜制成，使得任何给定袋隔室可以包含由具有不同组合物的单个膜或多个膜制成的壁。在一个实施例中，多隔室袋形物包含至少三个壁：外上壁；外下壁；以及分隔壁。外上壁和外下壁大体上相对且形成袋形物的外部。分隔壁位于袋形物的内部并沿着密封线固定到大致相对的外壁上。分隔壁将多隔室袋形物的内部分离成至少第一隔室和第二隔室。

[0100] 可以使用任何合适的设备和方法制造袋形物和袋。举例来说，单个隔室袋形物可以使用本领域通常已知的垂直成型填充、水平成型填充或旋转鼓填充技术制成。这些工艺可以是连续的或间歇的。可以对膜进行润湿和/或加热以增加其延展性。方法还可以涉及使用真空以将膜抽吸到合适的模具中。当膜在表面的水平部分上时，将膜抽吸到模具中的真空可以施加约0.2至约5秒、或约0.3至约3、或约0.5至约1.5秒。例如，此真空可以使得其提供在10毫巴至1000毫巴范围内，或100毫巴至600毫巴范围内的负压。

[0101] 可以在其中制造包的模具可以取决于袋形物的所需尺寸而具有任何形状、长度、宽度和深度。如果需要，模具的尺寸和形状也可以彼此不同。举例来说，最终袋形物的容积可以是约5ml到约300ml，或约10到150ml，或约20到约100ml，且相应地调整模具大小。

[0102] 在一个实施例中，袋包含第一和第二密封隔室。第二隔室与第一密封隔室大体上呈叠加关系，使得第二密封隔室和第一密封隔室共享袋形物内部的分隔壁。

[0103] 在一个实施例中，包含第一和第二隔室的袋进一步包含第三密封隔室。第三密封隔室与第一密封隔室大体上呈叠加关系，使得第三密封隔室和第一密封隔室共享袋形物内部的分隔壁。

[0104] 在实施例中，第一组合物和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；以及粉末、液体。

[0105] 在一些实施例中，第一、第二和第三组合物选自以下组合中的一种：固体、液体、液体以及液体、液体、液体。

[0106] 在一个实施例中，单个隔室或多个密封隔室含有一种组合物。多个隔室可以各自含有相同或不同组合物。组合物选自液体、固体或其组合。

[0107] 在一个实施例中，组合物可以选自以下的群组：液体轻型和液体重型液体洗涤剂组合物、粉末洗涤剂组合物、用于洗手和/或机器洗涤的餐具洗涤剂；硬表面清洁组合物、织物增强剂、通常用于衣物的洗涤剂凝胶以及漂白和衣物添加剂、洗发剂和沐浴乳、农业组合物、汽车组合物、航空组合物、食品和营养性组合物、工业组合物、家畜组合物、船舶组合物、医疗组合物、商业组合物、军事和准军事组合物、办公室组合物和休闲和公园组合物、宠物组合物、水处理组合物，包括适用于任何此类用途的清洁和洗涤剂组合物。

[0108] 垂直成型、填充和密封

[0109] 一种常规自动化过程包括垂直成型、填充和密封 (VFFS) 过程。VFFS包括一种设备，例如将单片膜包裹在垂直定向的进料管周围的组装机。机器热封或以其他方式将膜的相对

边缘固定在一起以产生侧密封并形成膜的中空管。随后,机器热封或以其他方式产生底部密封,从而限定具有敞开顶部的容器部分,在敞开顶部处稍后将形成顶部密封。机器通过敞开顶端将规定量的可流动产品引入容器部分。一旦容器包括所需量的产品,机器就将膜推进到另一个热封装置,例如,以产生顶部密封。最后,机器将膜推进到切割器,切割器立即在顶部密封件的正上方切割膜以提供填充的包装。

[0110] 在操作期间,组装机使膜从辊前进以形成包装。因此,膜必须能够容易地推进通过机器且不粘附到机器组装件,或为脆性的,以便在处理期间断裂。

[0111] 塑形、密封和热成型

[0112] 可热成型的膜是可以通过施加热和力塑形的一种膜。一般来说,本公开的膜是可热成型的。

[0113] 如本领域中已知,热成型膜为加热膜,使其成形(例如在模具中),并且随后使膜冷却的过程,于是膜将保持其形状,例如模具的形状。可以使用任何合适的方式施加热。例如,可以通过以下步骤直接加热所述膜:在将膜馈入到表面上之前或当膜在表面上时,使膜穿过加热元素下方或通过热空气。替代地,可以例如通过加热表面或将热物件施加到膜上,对膜进行间接加热。在实施例,膜使用红外光加热。膜可以加热到在约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。热成型可以由以下工艺中的一个或多个执行:在模具上手动遮盖热软化的膜,或将软化的膜压塑到模具(例如,真空成型),或将具有准确已知温度的新挤出板自动高速分度到成型和修整台中,或者自动放置、插塞和/或气动拉伸和加压成型膜。

[0114] 替代地,可以通过任何合适的方式将膜润湿,例如在将膜馈入表面上之前或在表面上时,通过将润湿剂(包括水,膜组合物、用于膜组合物的塑化剂或上述的任何组合的溶液)喷洒到膜上进行直接润湿;或通过润湿表面或通过润湿物件施加到膜上进行间接润湿。

[0115] 膜已经加热和/或润湿之后,就可以将其抽入到适当模具中,优选使用真空。模制膜的填充可以通过利用任何合适方式实现。在实施例,最优选方法将视产品形式和所需填充速度而定。在实施例,模制膜通过在线填充技术填充。随后使用第二膜,通过任何合适方法封闭经填充的开口包,以形成袋形物。这可以在水平位置中并且使用连续恒定运动方式完成。封闭可以通过以下完成:将第二膜,优选水溶性膜连续地馈入开口包上方并且到开口包上并且随后优选将第一膜和第二膜密封在一起,通常在模具之间的区域中并且因此介于包之间。

[0116] 可以采用密封包和/或其个别隔室的任何合适方法。此类方式的非限制性实例包括热封、溶剂焊接、溶剂或湿式密封以及其组合。通常,仅形成密封件的区域用热或溶剂处理。可以通过任何方法施加热或溶剂,通常对封闭材料施加,且通常仅对打算形成密封件的区域施加。如果使用溶剂或湿式密封或焊接,那么优选的是也施加热。优选湿式或溶剂密封/焊接方法包括通过例如将溶剂喷洒或印刷到介于模具之间的区域上或封闭材料上而将溶剂选择性施加到这些区域上,并且随后在这些区域上施加压力,从而形成密封件。例如可以使用如上文所述的密封辊和带(任选地还提供热)。

[0117] 可以随后由切割装置切割形成的袋形物。可以使用任何适合方法完成切割。还可以以连续方式进行切割是优选的,并且优选以恒定速度并且优选同时处于水平位置。切割装置可以例如是尖锐物件,或热物件,或激光,由此在后面的状况中,热物件或激光‘烧’穿

过膜/密封区域。

[0118] 多隔室袋形物的不同隔室可以使用并排型式在一起,其中所得互接袋形物可以通过或不通过切割分开。或者,可以分开制造隔室。

[0119] 在实施例中,袋形物可以根据包含以下步骤的工艺制备:a)形成第一隔室(如上所述);b)在步骤(a)中形成的封闭隔室的一些或全部内形成凹槽,以产生叠置在所述第一隔室上方的第二模制隔室;c)借助于第三层膜填充和关闭所述第二隔室;d)密封第一、第二和第三膜;和e)切割膜以生产多隔室袋形物。步骤(b)中形成的凹槽可以通过对步骤(a)中制备的隔室施加真空来实现。

[0120] 在一些实施例中,第二和/或第三隔室可以在单独步骤中制造且随后与如第2014/345064 A1号美国专利申请公开或第2009/312220 A1号美国专利申请公开中所述的第一隔室组合。

[0121] 在实施例中,袋形物可以根据包含以下步骤的工艺制造:a)任选地使用热和/或真空,使用第一成型机器上的第一膜形成第一隔室;b)用第一组合物填充第一隔室;c)在第二成型机器上,任选地使用热和真空使第二膜变形,以制作第二模制隔室和任选地第三模制隔室;d)填充第二隔室和任选地第三隔室;e)使用第三膜密封第二隔室和任选地第三隔室;f)将密封的第二隔室和任选地第三隔室放置到第一隔室上;g)密封第一隔室、第二隔室和任选地第三隔室;以及h)切割膜以产生多隔室袋形物。

[0122] 可以基于其执行上述工艺的合适性来选择第一和第二成型机器。在实施例中,第一成型机器优选地是水平成型机器,且第二成型机器优选地是旋转鼓成型机器,其优选地定位于第一成型机器上方。

[0123] 应当理解,通过使用适当的进料站,有可能制造出并入有多种不同或独特组合物和/或不同或独特液体、凝胶或糊剂组合物的多隔室袋形物。

[0124] 在实施例中,膜和/或袋形物喷涂或撒布有合适的材料,例如活性剂、润滑剂、厌恶剂或其混合物。在实施例中,例如使用油墨和/或活性剂在膜和/或袋形物上进行印刷。

[0125] 袋形物内含物

[0126] 本发明制品(例如呈袋形物或袋形式)可以含有各种组合物,例如家庭护理组合物。多隔室袋形物可以在每个单独隔室中含有相同或不同组合物。组合物接近水溶性膜。组合物距离膜可以低于约10cm,或低于约5cm,或低于约1cm。通常,组合物邻近于膜或与膜接触。膜可以呈袋形物或隔室的形式,在袋形物或隔室中含有组合物。

[0127] 本公开的此特征可以用于保持含有不兼容成分(例如,漂白剂和酶)的组合物在物理上彼此分离或分隔。认为这类分隔可以延长这类成分的使用寿命和/或降低这类成分的物理不稳定性。另外或替代地,这类分隔可以提供如第8,835,372号美国专利中所述的美学益处。

[0128] 织物或家庭护理组合物包括织物处理、硬表面、空气护理、汽车护理、洗碟、织物调理和软化、衣物洗涤、衣物和冲洗添加剂和/或护理、硬表面清洁和/或处理,以及用于消费者或机构使用的其它清洁。非家庭护理组合物用于其它用途。

[0129] 适用组合物(例如,家庭护理组合物)包括轻型和重型液体洗涤剂组合物、硬表面清洁组合物、通常用于衣物的洗涤剂凝胶、漂白剂和衣物添加剂、织物增强剂组合物(例如织物软化剂)、洗发剂、沐浴露,和其它个人护理组合物。本发明袋形物中使用的组合物可以

呈液体、固体或粉末形式。液体组合物可以包含固体。固体可以包括粉末或聚结物,例如微胶囊、珠粒、面条状物或一个或多个珠光球或其混合物。此类固体成分可以通过洗涤或以预处理、延迟或依序释放组分形式提供技术效益;另外或替代地,其可以提供美学效应。

[0130] 其它适用组合物(例如,非家庭护理组合物)的非限制性实例包括农业组合物、航空组合物、食品和营养性组合物、工业组合物、家畜组合物、船舶组合物、医疗组合物、商业组合物、军事和准军事组合物、办公室组合物以及娱乐性和公园组合物、宠物组合物、水处理组合物,包括适用于任何此类用途的清洁和洗涤剂组合物,但不包括织物和家庭护理组合物。本发明袋形物中使用的组合物可以呈液体、固体或粉末形式。液体组合物可以包含固体。固体可以包括粉末或聚结物,例如微胶囊、珠粒、面条状物或一个或多个珠光球或其混合物。此类固体成分可以通过洗涤或以预处理、延迟或依序释放组分形式提供技术效益;另外或替代地,其可以提供美学效应。

[0131] 由本文所述的膜囊封的组合物可以取决于例如配制的成分和组合物的目的而具有任何合适的粘度。在一个实施例中,组合物在 20s^{-1} 的剪切率和 20°C 的温度下具有100到3,000厘泊,替代地300到2,000厘泊,替代地500到1,000厘泊的高剪切粘度值,且在 1s^{-1} 的剪切率和 20°C 的温度下具有500到100,000厘泊,替代地1000到10,000厘泊,替代地1,300到5,000厘泊的低剪切粘度值。测量粘度的方法为本领域已知的。根据本公开,使用旋转流变仪(例如TA仪器AR550)进行除PVOH聚合物溶液之外的组合物的剪切粘度测量。仪器包括对于各向同性液体具有大约 $50\text{--}60\mu\text{m}$ 的间隙的 40mm 2° 或 1° 锥形紧固件,或者对于含有液体的粒子具有 $1000\mu\text{m}$ 的间隙的 40mm 扁钢板。使用含有调理步骤、峰值保持和连续斜坡步骤的流程程序进行测量。调节步骤涉及将测量温度设定在 20°C ,在 10s^{-1} 的剪切率下预剪切10秒,且在所选温度下平衡60秒。峰值保持涉及在 20°C 下施加 0.05s^{-1} 的剪切速率达3min,每10s进行一次取样。在 20°C 下以 0.1 到 1200s^{-1} 的剪切速率执行连续斜变步骤达3min,以获得完整流动剖面。

[0132] 如上所述,组合物可以是非家庭护理组合物。组合物可以是非家庭护理组合物,例如选自以下的组合物:农业组合物、汽车组合物、航空组合物、食品和营养组合物(包括营养制品)、工业组合物、畜牧业组合物、海洋组合物、医药组合物、商业组合物、军用和准军用组合物、办公室组合物以及娱乐和公园组合物、宠物组合物,其包括适用于任何此类用途的清洁和洗涤剂组合物,但不包括织物和家庭护理组合物。

[0133] 在一种类型的实施例中,组合物可以包括农业化学品,例如一种或多种杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、农药、杀螨药(miticide)、驱虫剂、吸引剂、去叶剂、植物生长调节剂、肥料、杀菌剂、微量营养素和微量元素。适合的农用化学品和二级试剂描述于美国专利第6,204,223号和第4,681,228号和EP 0989803 A1号中。举例来说,适合的除草剂包括百草枯(paraquat)盐(例如对百草枯二氯化物或对百草枯双(甲基硫酸盐)、敌草快盐(例如敌草快二溴化物或敌草快海藻酸盐)和草甘膦或其盐或酯(如草甘膦异丙胺、草甘膦倍半钠(glyphosate trimesium)或草甘膦三甲基硫,也称为草硫膦)。不兼容的农作物保护化学品对可以在分开的室中使用,例如美国专利No.5,558,228中所述。可以使用的不兼容的作物保护化学品对包括例如苄嘧磺隆和禾草酸盐;2,4-D和噻吩磺隆;2,4-D和2-[[[N-4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲氨基]羰基]氨基]-磺酰基]苯甲酸甲酯;2,4-D和甲磺隆;maneb或代森锰锌和苯菌灵;草甘膦和甲磺隆;氯氰菊酯和任何有机磷酸酯,如久效磷或

乐果;溴苯腈和N-[[[4,6-二甲氧基嘧啶2-基)-氨基]羰基]-3-(乙基磺酰基)-2-吡啶-磺酰胺;溴苯腈和2-[[[[[4-甲基-6-甲氧基)-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]羰基]氨基]磺酰基]-苯甲酸甲酯;溴苯腈和2-[[[[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲氨基]羰基]氨基]-磺酰基]苯甲酸甲酯。在另一相关类型的实施例,组合可以包括一种或多种种子,任选地与土壤一起,并且还任选地与一种或多种选自覆盖物,沙子,泥炭苔,水果冻晶体和肥料的其他组分一起,例如,包括美国专利No.8,333,033中描述的实施例的类型。

[0134] 在另一类实施例中,所述组合是水处理剂。此类试剂包括侵蚀性氧化化学品,例如如美国专利申请公开号2014/0110301和美国专利号8,728,593中所述。例如,消毒剂可以包括次氯酸盐,例如次氯酸钠,次氯酸钙和次氯酸锂;氯化异氰尿酸酯,如二氯异氰尿酸(也称为“二氯”或二氯-s-三嗪三酮,1,3-二氯-1,3,5-三氮杂环丁烷-2,4,6-三酮)和三氯异氰尿酸(也称为作为“三氯”或1,3,5-三氯-1,3,5-三氮杂环己烷-2,4,6-三酮)。还考虑了消毒化合物的盐和水合物。例如,二氯异氰尿酸可以以二氯异氰尿酸钠,二氯异氰尿酸钠二水合物等提供。含溴消毒剂也适用于单位剂量包装应用,如1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲(DBDMH),2,2-二溴-3-次氨基丙酰胺(DBNPA),二溴氰基乙酸酰胺,1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙内酰脲和2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇等。氧化剂可以是美国专利No.7,476,325中描述的氧化剂,例如过氧单硫酸氢钾。该组合可以是pH调节化学品,例如如美国专利申请公开No.2008/0185347中所述,并且可以包括,例如,酸性组分和碱性组分,使得该组合在与水接触时是泡腾的,并且调节水的pH值。合适的成分包括碳酸氢钠,硫酸氢钠,氢氧化钾,氨基磺酸,有机羧酸,磺酸和磷酸二氢钾。缓冲混合物可以包括例如硼酸,碳酸钠,乙醇酸和过硫酸氢硫酸盐。

[0135] 水处理剂可以是或可以包括絮凝剂,例如如美国专利申请公开No.2014/0124454中所述。絮凝剂可以包括聚合物絮凝剂,例如聚丙烯酰胺,聚丙烯酰胺共聚物,例如二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC),二甲基氨基乙基丙烯酸酯(DMAEA),二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DMAEM),3-甲基酰胺丙基三甲基氯化铵(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;多胺;聚乙烯;聚乙烯亚胺;聚二甲基二烯丙基氯化铵;聚氧乙烯;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;聚丙烯酸;多磷酸;聚苯乙烯磺酸或其任何组合。絮凝剂可以选自乙酸壳聚糖,壳聚糖乳酸盐,壳聚糖己二酸盐,壳聚糖谷氨酸盐,壳聚糖琥珀酸盐,壳聚糖苹果酸盐,壳聚糖柠檬酸盐,壳聚糖富马酸盐,壳聚糖盐酸盐及其组合。水处理组合可以包括磷酸盐去除物质,例如选自锆化合物,稀土镧系元素盐,铝化合物,铁化合物或其任何组合中的一种或多种。

[0136] 组合可以是水垢去除组合,例如柠檬酸或马来酸或其硫酸盐,或其任何混合物,例如如美国专利申请案第2006/0172910号中所述。

[0137] 预期用于本文所述的袋的各种其它类型的组合,包括颗粒,例如羽毛,例如如US RE29059 E中所述;超吸收性聚合物,例如如美国专利申请公开案第2004/0144682号和第2006/0173430号中所述;颜料和调色漆(tinter),例如如美国专利第3,580,390号和美国专利申请公开案第2011/0054111号中所述;钎焊剂(例如,碱金属氟铝酸盐、碱金属氟硅酸盐和碱金属氟锌酸盐),例如如美国专利第8,163,104号中所述;食品(例如咖啡粉末或干燥汤),如美国专利申请公开案第2007/0003719号中所述;以及伤口敷料,例如如美国专利第4,466,431号中所述。

[0138] 在包含衣物、衣物添加剂和/或织物增强剂组合物的袋形物中,组合物可以包含以下非限制性成分列表中的一种或多种:织物护理有益剂;去污酶;沉积助剂;流变改性剂;助洗剂;漂白剂;漂白试剂;漂白剂前体;漂白增效剂;漂白催化剂;香料和/或香料微胶囊(参见例如US 5,137,646);香料负载的沸石;淀粉囊封的谐香剂;聚甘油酯;美白剂;珠光剂;酶稳定体系;清除剂包括阴离子染料的固定剂、阴离子表面活性剂的络合剂及其混合物;光学增亮剂或荧光剂;聚合物,包括但不限于去污聚合物和/或污垢悬浮液聚合物;分散剂;消泡剂;非水溶剂;脂肪酸;抑泡剂,例如硅酮抑泡剂(参见:美国公开号2003/0060390A1,第65-77页);阳离子淀粉(参见:US 2004/0204337 A1和US 2007/0219111 A1);浮渣分散剂(参见:US 2003/0126282 A1,第89-90页);实质性染料;调色染料(参见:US 2014/0162929 A1);着色剂;遮光剂;抗氧化剂;助水溶剂如甲苯磺酸盐、异丙苯磺酸盐和萘磺酸盐;颜色斑点;彩色珠粒、球体或挤出物;粘土软化剂;抗菌剂。这些成分中的任何一个或多个进一步描述于美国专利申请公开案第U.S.2010/305020 A1号、美国公开案第2003/0139312A1号和美国专利申请公开案第U.S.2011/0023240 A1号中。另外或替代地,组合物可以包含表面活性剂、季铵化合物,和/或溶剂系统。季铵化合物可以存在于例如织物软化剂的织物增强剂组合物中,且包含季铵阳离子,其是具有结构 NR_4^+ 的带正电多原子离子,其中R是烷基或芳基。

[0139] 表面活性剂

[0140] 洗涤剂组合物可以包含表面活性剂的约1重量%到80重量%。表面活性剂尤其优选地作为第一组合物的组分。优选地,第一组合物包含表面活性剂的约5重量%到50重量%。第二组合物和第三组合物可以包含0.1到99.9%含量的表面活性剂。

[0141] 所用的清洁剂表面活性剂可以是阴离子、非离子、两性离子、两性或阳离子类型的或可以包含这些类型的兼容混合物。更优选地,表面活性剂选自由以下组成的群组:阴离子、非离子、阳离子表面活性剂和其混合物。优选地,组合物基本上不含甜菜碱表面活性剂。本文适用的洗涤剂表面活性剂描述于第3,664,961号;第3,919,678号;第4,222,905号;以及第4,239,659号美国专利中。阴离子和非离子表面活性剂为优选的。

[0142] 适用阴离子表面活性剂本身可以是若干不同类型。举例来说,高级脂肪酸的水溶性盐,即“皂”为本文中的组合物中的适用阴离子表面活性剂。这包括碱金属皂,例如含有约8个到约24个碳原子,且优选约12个到约18个碳原子的高级脂肪酸的钠、钾、铵以及烷基铵盐。皂类可以通过脂肪和油的直接皂化或通过游离脂肪酸的中和而制成。尤其适用的为衍生自椰子油和动物脂的脂肪酸的混合物的钠盐和钾盐,即钠或钾动物脂和椰子皂。

[0143] 适用于本文的其它非皂阴离子表面活性剂包括有机硫酸反应产物的水溶性盐,优选碱金属盐和铵盐,在其分子结构中具有含有约10个到约20个碳原子的烷基以及磺酸或硫酸酯基。(术语“烷基”中包括酰基的烷基部分。)此组合成表面活性剂的实例包括:a)烷基硫酸钠、钾和铵,尤其是通过硫酸化高级醇($\text{C}_8\text{--C}_{18}$)获得的那些,如通过还原牛油或椰子油的甘油酯产生的那些;b)烷基聚乙氧基化硫酸钠、钾和铵盐,特别是其中烷基含有10至22个,优选12至18个碳原子的那些,并且其中聚乙氧基化物链含有1至15个,优选1至6个乙氧基化物部分;和c)烷基苯磺酸钠和钾,其中烷基含有约9至约15个碳原子,呈直链或支链配置,例如美国专利2,220,099和2,477,383中所述类型的那些。尤其有价值的是线性直链烷基苯磺酸酯,其中烷基中的平均碳原子数为约11到13,缩写为 $\text{C}_{11}\text{--C}_{13}$ LAS。

[0144] 优选非离子表面活性剂是公式 $\text{R}_1(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ 的那些,其中 R_1 是 $\text{C}_{10}\text{--C}_{16}$ 烷基或 $\text{C}_8\text{--C}_{12}$

烷基苯基,且n是3到约80。特别优选的是C₁₂-C₁₅醇的缩合产物,其每摩尔醇具有约5到约20摩尔的环氧乙烷,例如用每摩尔醇约6.5摩尔的环氧乙烷缩合的C₁₂-C₁₃醇。

[0145] 溶剂系统

[0146] 洗涤剂组合物中的溶剂系统可以是含有单独水或有机溶剂与水的混合物的溶剂系统。优选的有机溶剂包括1,2-丙二醇、乙醇、丙三醇、二丙二醇、甲基丙二醇和其混合物。还可以使用其它低级醇、低分子量多元醇、C₁-C₄烷醇胺,例如单乙醇胺和三乙醇胺。如本文所用,“低分子量多元醇”为具有超过两个羟基的分子,其分子量在50g/mol和1000g/mol、50g/mol到800g/mol或50g/mol到600g/mol范围内。溶剂系统可能不存在于例如本公开的无水固体洗涤剂实施例,但更通常以约0.1重量%到约98重量%,优选地至少约1重量%到约50重量%,更通常约5重量%到约25重量%范围内的含量存在。通常,本发明洗涤剂组合物,尤其当呈液体形式时,包含低于50重量%的水,优选地按组合物的重量计约0.1重量%到约20重量%的水,或更优选地约0.5重量%到约15重量%,或约3重量%到约12重量%的水。通常,本发明洗涤剂组合物,尤其当呈液体形式时,包含按组合物的重量计约5重量%到约20重量%或约10重量%到约15重量%丙三醇。通常,本发明洗涤剂组合物,尤其当呈液体形式时,包含低于30重量%丙二醇,例如按组合物重量计约0.1重量%到25重量%丙二醇、0.5重量%到20重量%丙二醇或5重量%到15重量%丙二醇。

[0147] 本文中的洗涤剂组合物通常可以通过将各成分混合在一起制备。如果使用珠光材料,那么其应在混合的后期加入。如果使用流变改性剂,那么优选首先形成预混物,其中流变改性剂分散在一部分水和任选最终用于构成洗涤剂组合物的其它成分中。此预混物以其形成结构化液体的方式形成。随后在搅拌预混物的同时,可以向此结构化预混物加入表面活性剂和必要的衣物辅助材料,以及水和任何任选的洗涤剂组合物辅助剂。

[0148] 洗涤剂组合物的pH可以是约2到约12、约4到约12、约5.5到约9.5、约6到约8.5或约6.5到约8.2。衣物洗涤剂组合物的pH可以是约6到约10,约6.5到约8.5,约7到约7.5,或约8到约10。自动餐具清洗组合物的pH可以是约8到约12。衣物洗涤剂添加剂组合物的pH可以是约4到约8。织物增强剂的pH可以是约2或4到约8,或约2到约4,或约2.5到约3.5,或约2.7到约3.3。

[0149] 洗涤剂的pH定义为20±2℃下洗涤剂的10% (重量/体积) 含水溶液的pH;对于固体和粉末洗涤剂,这定义为在20±2℃下洗涤剂的1% (重量/体积) 含水溶液的pH。能够测量pH到±0.01pH单位的任何仪表是合适的。猎户座(Orion) 仪表(Thermo Scientific, Clintonpark-Keppekouter, Ninovesteenweg 198, 9320 Erembodegem-Aalst, Belgium) 或同等产品是可接受的仪器。pH仪表应配备有合适的玻璃电极,其具有甘汞或银/氯化银参考。实例包括Mettler DB 115。电极应存储于制造商建议的电解质溶液中。

[0150] 洗涤剂的10% 含水溶液根据以下程序制备。使用能够准确地测量到±0.02克的天平对10±0.05克的样品进行称重。将样品转移到100mL量瓶中,用纯净水(去离子和/或蒸馏水是合适的,只要水的电导率<5μS/cm) 按体积稀释,并充分混合。将约50mL所得溶液倒入烧杯中,将温度调节至20±2℃并且根据pH计制造商的标准程序测量pH(遵循制造商的说明来另外设置和校准pH组件是至关重要的)。

[0151] 对于固体和粉末状洗涤剂,根据以下程序制备洗涤剂的1% 水溶液。使用能够准确地测量到±0.02克的天平对10±0.05克的样品进行称重。将样品转移到1000mL量瓶中,用

纯净水(去离子和/或蒸馏水是合适的,只要水的电导率 $<5\mu\text{S}/\text{cm}$)按体积稀释,并充分混合。将约50mL所得溶液倒入烧杯中,将温度调节至 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 并且根据pH计制造商的标准程序测量pH(遵循制造商的说明来另外设置和校准pH组件是至关重要的)。

[0152] 本领域中已知,当形成用以包封组合物的袋形物时,一些膜组分(例如,塑化剂)可以在一些情形下从膜迁移到包封的组合物中,并且另外或可替代地,包封的组合物的一些组分(例如,塑化剂、溶剂)可以迁移到膜中。在不希望受理论束缚的情况下,认为组分到膜中/膜外的此迁移可以导致膜溶胀值的变化。

[0153] 漂白剂

[0154] 无机和有机漂白剂是适合在本文中使用的清洁活性剂。无机漂白剂包括过氧化氢合物盐,例如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐。无机过氧化氢合物过水合物盐通常是碱金属盐。可以包括无机过水合物盐作为结晶固体而无需额外的保护。替代地,可以如本领域中已知的那样涂布盐。

[0155] 碱金属过碳酸盐,特别是过碳酸钠是用于本文所述的洗涤剂组合物的优选过水合物。过碳酸盐最优选以涂覆形式和/或囊封来并入产品中,这提供产品内稳定性。提供产品内稳定性的合适涂层材料包含水溶性碱金属硫酸盐和碳酸盐的混合盐。此类涂层与涂布工艺一起先前已经描述于GB 1,466,799和美国专利第3,975,280号;第4,075,116号;和第5,340,496号,其各自以引用的方式并入本文中。混合盐涂层材料与过碳酸盐的重量比处于1:99至1:9,并且优选1:49至1:19的范围内。优选地,混合盐具有硫酸钠和碳酸钠,其具有通式 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$,其中n为0.1到3,优选为0.3到1.0,更优选为0.2到0.5。提供产品内稳定性的另一种合适的涂布材料包含硅酸钠,其具有1.8:1到3.0:1,优选地1.8:1到2.4:1的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比率,和/或偏硅酸钠,优选地以按无机过水合物盐例如过氧单过硫酸钾的重量计2%到10%(通常为3%到5%)的 SiO_2 的水平施加。也可以有利地使用含有硅酸镁、硅酸盐和硼酸盐、硅酸盐和硼酸、蜡、油和脂肪皂的其它涂层。

[0156] 有机漂白剂可以包括含二酰基和四酰基过氧化物的有机过氧酸,尤其为二过氧十二烷醇酸、二过氧十四烷醇酸以及二过氧十六烷醇酸。过氧化二苯甲酰是本文中优选的有机过氧酸。二酰基过氧化物(尤其二苯甲酰基过氧化物)可以具有约0.1到约100微米、优选约0.5到约30微米、更优选约1到约10微米的重量平均直径的粒子形式存在。优选地,至少约25%到100%,更优选地至少约50%,甚至更优选地至少约75%,最优选地至少约90%的颗粒小于10微米,优选地小于6微米。

[0157] 其它有机漂白剂包括过氧酸,具体实例为烷基过氧酸和芳基过氧酸。优选代表为:(a) 过氧苯甲酸和其环取代衍生物,例如烷基过氧苯甲酸以及过氧基- α -萘甲酸和单过邻苯二甲酸镁;(b) 脂肪族或经取代的脂肪族过氧酸,例如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、 ϵ -苯二甲酰亚胺基过氧己酸[苯二甲酰亚胺基过氧己酸(PAP)]、邻羧基苯甲酰胺基过氧己酸、N-壬烯基酰胺基过己二酸以及N-壬烯基酰胺基过丁二酸酯;以及(c) 脂肪族和芳脂族过氧二羧酸,例如1,12-二过氧羧酸、1,9-二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧十三烷二酸、二过氧邻苯二甲酸、2-癸基二过氧丁烷-1,4-二元酸、N,N-对苯二甲酰基二(6-氨基过己酸)。

[0158] 漂白活化剂可以包括增强 60°C 和更低的温度下的清洁过程中的漂白作用的有机过酸前体。适用于本文中的漂白活化剂包括在过水解条件下得到优选具有1个到10个碳原子,具体来说2个到4个碳原子的脂肪族过氧羧酸和/或任选经取代的过苯甲酸的化合物。适

合物质携有具有指定碳原子数目的O-酰基和/或N-酰基和/或任选经取代的苯甲酰基。优选聚酰化的亚烷基二胺,特别是四乙酰基乙二胺(TAED),酰化的三嗪衍生物,特别是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT),酰化的甘脲,特别是四乙酰基甘脲(TAGU),N-酰基酰亚胺,特别是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI),酰化的苯酚磺酸酯,特别是正壬酰基-或异壬酰氧基苯磺酸酯(正-或异-NOBS),羧酸酐,特别是邻苯二甲酸酐,酰化的多元醇,特别是三乙酸甘油酯,乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃以及乙酰柠檬酸三乙酯(TEAC)。

[0159] 优选用于本文洗涤剂组合物的漂白催化剂包括锰三氮杂环壬烷和相关复合物(美国专利第4,246,612号和US 5,227,084);Co、Cu、Mn和Fe双吡啶胺和相关复合物(美国专利第5,114,611号);和五胺乙酸钴(III)和相关复合物(美国专利第4,810,410号)。适用于本文的漂白催化剂的完整描述可以见于美国专利第6,599,871号中,所述专利以引用的方式并入本文中。

[0160] 餐具清洗剂

[0161] 用于自动餐具洗涤剂的优选表面活性剂本身是低泡发或与其它组分(例如,抑泡剂)组合。在本文中优选使用的是较低和较高浊点非离子表面活性剂和其混合物,其包括非离子烷氧基化表面活性剂(尤其是从C₆-C₁₈伯醇衍生的乙氧基化物)、乙氧基化-丙氧基化醇(例如,Olin Corporation的**Poly-Tergent®** SLF18)、环氧封端聚(烷氧基化)醇(例如,Olin Corporation的**Poly-Tergent®** SLF18B-参看W0-A-94/22800)、醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂,和嵌段聚氧乙烯-聚氧丙烯的聚合化合物,例如BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan提供的**PLURONIC®**、**REVERSED PLURONIC®**和**TETRONIC®**;两性表面活性剂,例如C₁₂-C₂₀烷基胺氧化物(本文中使用的优选胺氧化物包括月桂基胺氧化物和十六烷基二甲基胺氧化物),和烷基两性羧酸表面活性剂,例如Miranol™ C2M;以及两性离子表面活性剂,例如甜菜碱和磺基甜菜碱;以及其混合物。适用于本文的表面活性剂公开于例如美国专利第3,929,678号和第4,259,217号、欧洲专利公开0414 549A1和PCT专利申请公开案W0 1994/007974 A1和W0 1994/007986 A1中。表面活性剂可以以洗涤剂组合物的约0.2重量%到约30重量%,更优选地约0.5重量%到约10重量%,最优选地约1重量%到约5重量%的含量存在于洗涤剂中。

[0162] 其它组合物和添加剂

[0163] 适用于本文所述的洗涤剂组合物的助洗剂包括水溶性助洗剂,包括柠檬酸盐、碳酸盐、硅酸盐以及聚磷酸盐,例如三聚磷酸钠和六水合三聚磷酸钠、三聚磷酸钾以及混合的三聚磷酸钠盐和三聚磷酸钾盐。

[0164] 适用于本文所述的洗涤剂组合物中的酶包括细菌和真菌纤维素酶,包括CAREZYME和CELLUZYME(Novo Nordisk A/S);过氧化酶;脂肪酶,包括AMANO-P(Amano Pharmaceutical Co.)、M1LIPASE和LIPOMAX(Gist-Brocades)以及LIPOLASE和LIPOLASE ULTRA(诺和(Novo));角质酶;蛋白酶,包括ESPERASE、ALCALASE、DURAZYM和SAVINASE(诺和),以及MAXATASE、MAXACAL、PROPERASE和MAXAPEM(Gist-Brocades);α以及β淀粉酶,包括PURAFFECTOX AM(Genencor)和TERMAMYL、BAN、FUNGAMYL、DURAMYL以及NATALASE(诺和);果胶酶;以及其混合物。酶可以在本文中按清洁组合物的重量计通常介于约0.0001%到约2%

纯酶范围内的水平的球粒、颗粒或共颗粒形式添加。

[0165] 适用于本文所述的洗涤剂组合物中的抑泡剂包括具有低浊点的非离子表面活性剂。如本文所用,“浊点”为非离子表面活性剂的熟知特性,其为表面活性剂随着温度增加变得较不可溶的结果,可观测到出现第二阶段的温度称为“浊点”。如本文所用,“低浊点”非离子表面活性剂定义为具有低于30℃、优选低于约20℃且甚至更优选低于约10℃且最优选低于约7.5℃的浊点的非离子表面活性剂系统成分。低浊点非离子表面活性剂可以包括非离子烷氧基化表面活性剂,尤其为衍生自伯醇的乙氧基化物,和聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯(P0/E0/P0)反向嵌段聚合物。另外,此类低浊点非离子表面活性剂可以包括例如乙氧基化-丙氧基化醇(例如BASF POLY-TERGENT SLF18)和环氧基封端聚(烷氧基化)醇(例如BASF POLY-TERGENT SLF18B系列的非离子剂,如例如US-A-5,576,281中所述)。

[0166] 其它适用于本文所述的洗涤剂组合物中的组分包括具有抗再沉积、防污或其它清洁性特性的清洁聚合物。用于本文的抗再沉积聚合物包括含有丙烯酸的聚合物,例如SOKALAN PA30、PA20、PA15、PA10以及SOKALAN CP10(巴斯夫有限公司(BASF GmbH))、ACUSOL 45N、480N、460N(罗门哈斯(Rohm and Haas))、丙烯酸/马来酸共聚物,例如SOKALAN CP5和丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物。其它合适的聚合物包括胺类聚合物,例如烷氧基化聚亚烷基胺(例如,PEI600 EO20和/或乙氧基硫酸化的六亚甲基二胺二甲基季铵化合物)。用于本文中的防污聚合物包括烷基和羟烷基纤维素(US-A-4,000,093)、聚氧乙烯、聚氧丙烯以及其共聚物,以及基于乙二醇、丙二醇以及其混合物的对苯二甲酸酯的非离子和阴离子聚合物。

[0167] 重金属螯合剂和晶体生长抑制剂也适用于洗涤剂中,例如二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸酯)、乙二胺四(亚甲基膦酸酯)己二胺四(亚甲基膦酸酯)、二膦酸乙二酯、羟基-亚乙基-1,1-二膦酸酯、次氨基三乙酸酯、乙二氨基四乙酸酯、乙二胺-N,N'-二丁二酸酯,其呈盐和游离酸形式。

[0168] 适用于本文所述的洗涤剂组合物中的还为腐蚀抑制剂,例如有机银涂布剂(尤其为石蜡,例如德国萨尔茨贝尔根的温特斯豪(Wintershall, Salzbergen, Germany)销售的WINOG 70)、含氮腐蚀抑制剂化合物(例如苯并三唑和苯并咪唑-参看GB-A-1137741)以及Mn(II)化合物,具体来说有机配位体的Mn(II)盐。

[0169] 用于本文中的洗涤剂组合物中的其它适合组分包括酶稳定剂,例如钙离子、硼酸以及丙二醇。

[0170] 适用于本文中的洗涤剂组合物中的其它适合组分包括保湿剂,例如如美国专利申请公开案第2015/0329807号中所述。

[0171] 适合的冲洗添加剂为本领域中已知的。用于餐具清洗的商业冲洗助剂通常为低发泡脂肪醇聚乙二醇/聚丙二醇醚、增溶剂(例如异丙苯磺酸酯)、有机酸(例如柠檬酸)以及溶剂(例如乙醇)的混合物。这类冲洗助剂的功能为影响水的界面张力,以此类方式使其能够呈薄连贯膜形式自冲洗表面排出,以使得在后续干燥方法之后无水滴、条痕或膜保留。欧洲专利0 197 434 B1描述含有混合醚作为表面活性剂的冲洗助剂。还预期例如织物软化剂等

的冲洗添加剂且适于囊封于根据本公开的膜中。

[0172] 用于测试本文所述的水溶性膜与液体衣物洗涤剂的兼容性的适合的液体衣物洗涤剂(LLD)描述于下表中:

[0173]	<u>LLD 一号</u>	<u>重量%</u>
	单乙醇胺	8-9%
	十二烷基苯磺酸	22-26%
[0174]	油酸	18-21%
	月桂醇乙氧基化物	22-26%
	丙二醇	8-11%
	二乙二醇	8-11%
	水	4-7%
[0175]	<u>LLD 二号</u>	<u>重量%</u>
	单乙醇胺	8-9%
	十二烷基苯磺酸	22-26%
	油酸	18-21%
	月桂醇乙氧基化物	22-26%
	丙二醇	5-7%
	二乙二醇	5-7%
	丙三醇	5-7
	水	4-8%

[0176] 使用方法

[0177] 本文所述的膜和制品,以及其中含有的组合物可以例如通过使基材与其中含有的膜、制品和/或组合物接触来用于处理基材,例如织物或硬表面。接触步骤可以手动或以自动机器进行,自动机器例如自动(顶部或前部装载的)衣物机器或自动餐具清洗机器。接触步骤可以在水存在下可以在高达约80℃,或高达约60℃,或高达约40℃,或高达约30℃或高达约20℃,或高达约15℃,或高达约10℃,或高达约5℃的温度下进行。如上所述,本发明的膜和由其制成的制品特别适用于冷水溶解,并且因此在冷水洗涤(例如,约1℃至约30℃,或约5℃至约20℃)中提供益处。接触步骤之后可以是多次漂洗循环或甚至为单次漂洗循环;因为膜具有良好的溶解性质,所以需要较少的水来溶解膜和/或释放其中所含的内含物。

[0178] 溶解室残留物测试

[0179] 使用以下材料如下分析根据溶解室(DC)测试通过表征或待测试未溶解残留物的水溶性膜:

[0180] 1.烧杯(4000ml);

[0181] 2.不锈钢垫圈(外径3.5”(88.9mm),内径1.875”(47.6mm),厚度0.125”(3.18mm));

[0182] 3.苯乙烯-丁二烯橡胶密封垫(外径(3.375”(85.7mm),内径1.91”(48.5mm),厚度0.125”(3.18mm));

[0183] 4.不锈钢筛网(外径3.0”(76.2mm),网目200×200,钢丝外径0.0021”(0.053mm),304SS不锈钢丝布);

[0184] 5.温度计(0℃到100℃,准确到+/-1℃);

[0185] 6.切割冲头(直径1.5”(38.1mm));

[0186] 7.计时器(准确到最近的秒);

[0187] 8.反渗透(RO)水;

[0188] 9.活页夹(大小5号或同等产品);

[0189] 10.铝盘(外径2.0”(50.8mm));以及

[0190] 11.超声仪。

[0191] 对于每一待测试的膜,使用切割冲头从厚度为76μm的所选测试膜切割三个测试样

本。如果通过连续过程进行膜幅材切割,那么应从沿着幅材的横向方向(即,垂直于加工方向)均匀间隔开的幅材的区域切割样本。随后使用以下程序分析每一测试样本:

[0192] 1. 称量膜样本且通过测试跟踪样本。记录初始膜重量(F_0)。

[0193] 2. 称量每一样本的一组两个经过超声处理的、干净且干燥的筛网且通过测试跟踪所述筛网。记录初始筛网重量(对于组合的两个筛网统称为 S_0)。

[0194] 3. 通过将膜样本平坦地包夹在两个筛网的中心之间,继之以两个橡胶密封垫(筛网与垫圈之间的每一侧上一个密封垫)且随后两个垫圈来组装样本溶解室。

[0195] 4. 使用围绕垫圈均匀间隔开的四个活页夹和远离筛网向后折叠的夹具来紧固溶解室组合件。

[0196] 5. 在实验室室温($72\pm 3^\circ\text{F}$, $22\pm 2^\circ\text{C}$)下用1,500ml的R0水填充烧杯且记录室温。

[0197] 6. 将计时器设置成规定的5分钟浸入时间。

[0198] 7. 将溶解室组合件放置到烧杯中且紧接着启动计时器,将溶解室组合件以约45度进入角插入到水表面中。此进入角有助于从室去除气泡。溶解室组合件放置在烧杯底部上,使得测试样本膜水平地定位成离底部约10mm。溶解室组合件的四个向后折叠的活页夹适合于维持距烧杯底部约10mm的膜间隙,然而,可以使用任何其它等效支撑构件。

[0199] 8. 在经过规定的5分钟浸入时间的情况下,将溶解室组合件以约45度角从烧杯缓慢移出。

[0200] 9. 将溶解室组合件水平地保持在铝盘上方以盛装来自筛网的任何滴液且小心地去除活页夹、垫圈和密封垫。不要打破包夹的筛网。

[0201] 10. 将包夹的筛网(即,筛网/残余未溶解的膜/筛网)放置在铝盘上方并放入到处于 100°C 的烘炉中30分钟以进行干燥。

[0202] 11. 称量经过干燥的一组包夹的筛网,其中包括任何残余未溶解的膜。当溶解室组合件首先从烧杯去除时且在干燥期间,测量此经过干燥的筛网重量且将在盘中采集且从盘(例如,通过刮擦)回收的任何经过干燥的膜滴液添加到此经过干燥的筛网重量。记录最终包夹的筛网重量(统称为 S_f ,包括经过干燥的膜滴液)。

[0203] 12. 计算膜样本留下的%残留物(“DC残留物”): $\% \text{DC残留物} = 100 * ((S_f - S_0) / F_0)$ 。

[0204] 13. 通过将包夹的筛网在R0水的烧杯中浸泡约20分钟来清洁所述包夹的筛网。随后,将其分开并在超声仪(打开且填充有R0水)中进行至少5分钟的最终冲洗或直至筛网上无可见的残留物。

[0205] 根据本公开的水溶性膜的适合行为由如通过DC测试所测量的约35重量%或更低、约40重量%或更低、约45重量%或更低或约48重量%或更低的DC残留物值标记。一般来说,需要较低DC残留物值以减少在剧烈洗涤条件(例如,低水位条件(例如,在洗涤机过载中)和冷水洗涤条件后残留在洗涤制品上的残留膜的可能性。在各种实施例中,水溶性膜的DC残留物值为至少1、2、5、10、12、15、25、30或35重量%和/或至多约15、20、30、35、40、45或48重量%;(例如约3重量%到约48重量%、约5重量%到约48重量%或约12重量%到约48重量%或约25重量%到约48重量%或约10重量%到约45重量%或约20重量%到约45重量%、约25重量%到约40重量%、约30重量%到40重量%、约3重量%到约40重量%或约3重量%到约35重量%)。

[0206] 溶解和崩解测试(MSTM 205)

[0207] 根据MonoSol测试方法205 (MSTM 205), 一种本领域中已知的方法, 膜可以通过溶解时间和崩解时间来表征或测试溶解时间和崩解时间。参见, 例如, 美国专利第7,022,656号。

[0208] 设备和材料:

[0209] 600mL烧杯

[0210] 电磁搅拌器 (Labline型号第1250号或同等产品)

[0211] 电磁搅拌棒 (5cm)

[0212] 温度计 (0至100°C ±1°C)

[0213] 模板, 不锈钢 (3.8cm × 3.2cm)

[0214] 计时器 (0至300秒, 准确到最近的秒)

[0215] Polaroid 35mm滑块安装件 (或同等产品)

[0216] MonoSol 35mm滑块安装件支座 (或同等产品)

[0217] 蒸馏水

[0218] 对于每一待测试的膜, 从膜样品 (即, 3.8cm × 3.2cm样本) 切割三个测试样本。如果从膜幅材切割, 那么应从沿着幅材的横向方向均匀间隔开的幅材的区域切割样本。随后使用以下程序分析每一测试样本。

[0219] 将每一样本锁扣在单独的35mm滑块安装件中。

[0220] 用500mL的蒸馏水填充烧杯。用温度计测量水温, 且视需要加热或冷却水以将温度维持在20°C (约68°F)。

[0221] 标记水柱的高度。将电磁搅拌器放置在支座的基底上。将烧杯放置在电磁搅拌器上, 将电磁搅拌棒添加到烧杯, 接通搅拌棒, 且调整搅拌速度, 直到涡流产生为止, 所述涡流是水柱的约五分之一高度。标记涡流的深度。

[0222] 将35mm滑块安装件紧固在35mm滑块安装件支座的鳄鱼夹中, 使得滑块安装件的长端平行于水表面。支座的深度调整器应设置成使得当下落时, 夹具的端部将在水的表面下方0.6cm。滑块安装件的短侧中的一个应紧靠烧杯侧, 而其他定位成在搅拌棒的中心的正上方, 使得膜表面垂直于水流。

[0223] 在一个动作中, 将紧固的滑块和夹具下降到水中并启动计时器。当膜断裂开时发生崩解。当从滑块安装件释放所有可见膜时, 使滑块从水中升起, 同时继续监测溶液中的未溶解的膜碎片。当所有膜碎片不再可见且溶液变得澄清时发生溶解。

[0224] 结果应包括以下内容: 完整的样品识别; 个别和平均崩解和溶解时间; 以及样品测试的水温。

[0225] 可以使用下面分别在等式1和等式2中示出的指数算法将膜崩解时间 (I) 和膜溶解时间 (I) 校正为标准或参考膜厚度。

[0226] $I_{校正} = I_{测得的} \times (\text{参考厚度} / \text{测得的厚度})^{1.93}$ [1]

[0227] $S_{校正} = S_{测得的} \times (\text{参考厚度} / \text{测得的厚度})^{1.83}$ [2]

[0228] 拉伸强度测试和模量测试

[0229] 如下分析根据模量测试的拉伸强度测试和模量 (或拉伸应力) 表征或测试拉伸强度的水溶性膜。程序包括根据ASTM D 882 (“薄塑料薄片的拉伸特性的标准测试方法 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting)”) 或同

等产品确定拉伸强度且在10%伸长度下确定模量。使用INSTRON拉伸测试设备(型号5544拉伸测试器或同等产品)进行膜数据的收集。每次测量沿加工方向(MD)(若适用)测试最少三个测试样本,每一测试样本用可靠的切割工具切割以确保尺寸稳定性和再现性。在23℃±2.0℃和35%±5%相对湿度的标准实验室气氛中进行测试。为了进行拉伸强度或模量确定,制备具有76μm的厚度的单膜薄片的1"宽(2.54cm)样品。随后将样品转移到INSTRON拉伸测试机以继续进行测试,同时使在35%相对湿度环境中的暴露最小化。根据制造商说明,准备好配备有500N测力计并且经校准的拉伸测试机。装配恰当的手柄和面(INSTRON手柄,具有型号2702-032面,其涂布有橡胶且为25mm宽,或同等产品)。将样品安装到拉伸测试机中且进行分析以确定100%下的模量(即,实现100%膜伸长度所需的应力)和拉伸强度(即,使膜破裂所需的应力)。

[0230] 通常,希望较高的TS值,因为当膜是密封件的限制性或最脆弱元件时,其对应于较强的袋形物密封件。

[0231] 一般来说,较高MOD值是合乎需要的,因为其对应于具有较大硬度并且在生产期间或在最终消费者包装中在彼此之上负载时变形和粘住彼此的较低可能性的袋形物。

[0232] 在不希望受理论束缚的情况下,认为模量随时间的变化可以用于预测含有液体衣物洗涤剂的袋形物是否将随时间保持绷紧,或如果袋形物将失去绷紧度且赋予袋形物松弛和下垂的外观和手感。确切地说,在不希望受理论束缚的情况下,认为在环境条件下或至多38℃和80%RH条件下,模量(Δ模量)随时间推移具有较大正变化(正斜率或模量增加)的膜与具有约0的Δ模量的膜相比将保持更绷紧持续至少12周,并且与具有负Δ模量的膜相比将保持基本上更绷紧。

[0233] 液体释放测试

[0234] 使用以下材料如下分析根据液体释放测试表征或待测试延迟溶解性的水溶性膜和/或袋形物:

[0235] • 2L烧杯和1.2升的去离子(DI)水

[0236] • 待测水溶性袋形物;所述膜的厚度为76μm;将袋形物在38℃下预调节两周。

[0237] • 温度计

[0238] • 钢丝笼

[0239] • 计时器

[0240] 在进行实验之前,确保足够的DI水可供使用以重复五次实验,且确保钢丝笼和烧杯清洁和干燥。

[0241] 线框笼是不具有尖锐边缘的塑料涂覆式钢丝笼(4"×3.5"×2.5",或约10cm×9cm×6cm)或同等产品。钢丝的规格应为约1.25mm且钢丝应具有0.5英寸(1.27cm)大小的正方形开口。图1示出具有测试袋形物30的笼28的实例图像。

[0242] 为了设置用于测试,将水溶性袋形物小心地放置在笼中,同时不刮擦笼上的袋形物且允许袋形物具有自由移动空间。不使袋形物与钢丝笼紧密地粘合,同时仍确保其是坚固的且不会从笼中出来。袋形物在笼中的定向应使得允许袋形物的自然浮力,若存在(即浮出顶部的袋形物的侧应朝向顶部放置)。如果袋形物是对称的,那么袋形物的定向通常无关紧要。

[0243] 接着,用1200毫升20℃的去离子水填充2L烧杯。

[0244] 接着,将具有包封的袋形物的钢丝框笼降低到水中。确保笼距烧杯的底部1英寸(2.54cm)。确保完全浸没所有侧上的袋形物。确保笼是稳定的且不动,且一旦袋形物降入水内时就启动计时器。可以通过任何合适方式,例如通过使用在烧杯上方固定的夹具和附接到笼的顶部的棒来调整 and 维持笼相对于烧杯中的水的位置。夹具可以接合棒以固定笼的位置,可以降低夹具上的拉伸力,以便将笼降低到水中。摩擦接合的其它方式可以用于替代夹具,例如具有固定螺钉的套环,如图2所示(固定螺钉未示出)。在图2中,烧杯30放置在支架40上,支架固持棒50以用于将笼10(未示出)降低到烧杯30中,棒50能够通过使用具有固定螺钉(未示出)的套环60保持在固定竖直位置,所述套环例如通过摩擦或通过与棒50中的孔(未示出)接合来接合棒50。

[0245] 液体内含物释放定义为遗留在浸没的袋形物的液体的第一视觉证据。

[0246] 使用计时器记录液体内含物释放到周围水中的时间(释放时间),停止点为45秒。

[0247] 每一袋形物均会进行合格或不合格评级。如果可溶袋形物保持其液体长达30秒或更长,那么接收合格等级。如果可溶袋形物未保持其液体长达至少30秒,那么接收不合格等级。

[0248] 对于经测试的每一膜,用新DI水和新水溶性袋形物重复五次此过程。

[0249] 除非另外报告,否则对每种膜样品类型测试总共至少15个袋形物。

[0250] 压缩测试测量

[0251] 使用以下材料如下分析其特征在于或待测试水溶性胶囊抵抗根据压缩测试测量的最小300N的机械压缩强度的能力的水溶性膜和/或袋形物:

[0252] 英斯特朗5544型(或同等产品)

[0253] 待测试膜的至少15个水溶性袋形物或胶囊具有76 μ m的厚度;将所述袋形物在23 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C下在50 $\pm$ 4%相对湿度下预调节至少24小时。

[0254] 拉链型包

[0255] 两块平板(顶板:10KN最大载荷T1223-1022/底板:100KN最大载荷T489-74)

[0256] 称重传感器(静载荷 $\pm$ 2kN,最大主轴扭矩20Nm,螺栓扭矩25Nm,重量1.2kg)

[0257] 标记

[0258] 内六角扳手(6mm)

[0259] 检查袋形物是否有泄漏,且随后放入拉链袋(每侧约57微米厚)。用最小的空气密封包。使用样品名称和编号标记包。

[0260] 开始压缩测试方法。斜坡速度应为4mm/s。

[0261] 小心地将样品(腔体朝下)放在两个板之间,确保袋形物位于底板的中心。将胶囊内的胶囊移离任何边缘。

[0262] 按开始运行测试。当两块板合在一起时,袋形物就会破裂。记录压缩强度(例如,以牛顿为单位)和发生破裂的袋形物上的位置。对所有样品重复此过程。

[0263] 根据本公开的水溶性膜的适合行为由具有如通过绷紧度测试测量所测量的至少约300N且低于约2000N的压缩值的袋形物标记。

[0264] 膜溶胀测试测量

[0265] 如下分析其特征在于或待测试在液体组合物存在下的抗溶胀性的水溶性膜和/或袋形物。

[0266] 从来自较大膜样品上的卷材的膜的不同位置获取三个膜样品。用冲头切出三个2英寸乘2英寸的正方形(约5cm×5cm)。测量和记录每一样品的重量和规格。

[0267] 对于每一样品,将培养皿(petri dish)的重量去皮,且将12g测试流体添加到培养皿。将膜样品添加到基底中心的培养皿中。添加额外测试流体,直至20g测试流体存在于培养皿中并且膜样品完全覆盖并且浸没在测试流体中。将盖(cap或cover)放置在培养皿上。

[0268] 每个培养皿用石蜡膜包覆,并且在38℃的温度和80%的相对湿度下置于调节烘箱中24小时。

[0269] 测量网格放置在水平表面上。在调节之后,将培养皿解开并且去除膜样品。将膜样品放置在测量网格上。记录膜样品长度和宽度,注意其为加工方向。使用KimWipe®或同等产品从膜样品的表面擦除测试流体。记录膜样品的重量和规格。

[0270] 溶胀比是添加到膜中的重量与初始重量的比率(例如,最终重量-初始重量/初始重量)。

[0271] 对于包括PVOH树脂的掺合物的本公开的水溶性膜,根据本公开的水溶性膜的合适的行为相对于包括仅第一PVOH共聚物的相同水溶性膜表征。确切地说,根据本公开的水溶性膜的合适的行为由如通过膜溶胀测试测量所确定的溶胀比值标记,所述溶胀比值不大于比较膜(其为相同的但与作为唯一树脂的所述第二PVOH共聚物不同)的溶胀比值的60%,并且所述比较膜中的所述第二PVOH共聚物的量等于本发明水溶性膜中树脂的总量。

[0272] 溶胀使得膜的尺寸变化,这可能导致袋的绷紧度降低,因为最终膜面积较大,但囊封液体的体积相同。

[0273] 结晶度测试测量

[0274] 如下分析其特征在于或待测试膜的结晶度的水溶性膜和/或袋形物。

[0275] 膜样品在22℃和40%相对湿度的环境中调节至少24小时。随后将3mm×3mm水分调节的膜样品安装在密封单元中。WAXD测量随后使用600秒的曝光时间用配备有二维检测器(国布鲁克公司(Bruker AXS Co.,Ltd.))的D8 Discover x射线衍射仪或同等产品执行。

[0276] 通过对如摄影图像的衍射数据等环进行平均得到一维剖面(强度对2θ)。得到空白剖面且将其从样品剖面减去以提供减去背景的剖面。从减去背景的剖面减去以15度和25度连接衍射角的强度值的直线以提供基线。

[0277] 假设高斯函数再生在15度到17.6度的衍射角范围内的强度值和从21度到21.6度的范围内的强度值,作为来自非晶形PVOH的散射函数。发现具有最小二乘拟合的高斯函数的峰位置、峰宽度和峰高度。从具有两个高斯函数的PVOH晶体中再生归因于110衍射和200衍射的19.5度和23度的衍射信号。发现具有最小二乘拟合的峰位置、峰宽度和峰高度。假设为非晶形PVOH的高斯函数的参数是固定的。被视为晶体的高斯函数的拟合参数是固定的,并且同样对归因于非晶形PVA的高斯函数的三个参数进行最小二乘拟合。发现所述三个高斯函数的集成强度值。表观结晶度计算为总集成强度值中归因于晶体PVOH的两个高斯函数的集成强度值的总和的百分比。

[0278] 在不希望受理论束缚的情况下,认为可以通过增加树脂中所包括的阴离子单体单元的含量、降低树脂的水解程度、增加膜配制品中所提供的塑化剂的量和/或在浇铸之后快速冷却水溶性膜来降低水溶性膜的结晶度。在不希望受理论束缚的情况下,认为一般来说,膜的结晶度愈低,所述膜在与液体组合物接触时将溶胀得愈多。

[0279] 根据本公开的水溶性膜可以根据以下实例而较好地理解,所述实例仅意图说明水溶性膜且不意图以任何方式限制其范围。

[0280] 实例

[0281] 实例1:单树脂膜

[0282] 实例1表示用单PVOH共聚物,树脂A形成的水溶性膜。树脂A为可商购的PVOH共聚物,其具有89%到93%的指定水解程度,具有指定含量的1.75摩尔%马来酸酐(钠盐)的并入(例如改性)的共聚单体和3.5摩尔%侧接基团,并且在20℃下的指定4%溶液粘度为23厘泊。膜包括(i)树脂A(100重量份),(ii)丙三醇塑化剂(24.67重量份/一百份树脂(phr)),(iii)山梨糖醇塑化剂(13.02phr),(iv)三羟甲基丙烷塑化剂(5.33phr),(v)丙二醇塑化剂(0.49phr)(vi)填料(4.85phr的填充剂与防粘连剂)、(vii)表面活性剂和其它加工助剂(3.15phr,包括抗氧化剂、消泡剂、胺氧化物表面活性剂和阳离子表面活性剂)和残留水(约5-12phr)。将前述的水性组合物浇注并且干燥以形成76μm厚的膜样品,其通过以上方法测试DC残留物值。在暴露于液体衣物洗涤剂之前,在环境条件下(即,23℃和35%相对湿度(RH))根据实例1的膜样品的树脂和膜特性概述于表1中。在表1中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示侧接基团对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0283] 实例2:单树脂膜

[0284] 实例2表示形成的水溶性膜,其包括单PVOH共聚物,树脂B。树脂B为可商购的PVOH共聚物,其具有88到92%的指定水解程度,具有4.0摩尔%马来酸酐(钠盐)共聚单体的并入和8.0摩尔%侧接基团,并且在20℃下的4%溶液粘度为15-20厘泊。膜包括以如实例1中所述的量和类型的树脂B(100重量份)和非树脂组分。如实例1中所述制备膜并且测试。表1概述在暴露于液体衣物洗涤剂之前,在环境条件(即23℃和35%相对湿度)下根据实例2的膜样品的树脂和膜特性。在表1中,膜的阴离子侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示阴离子单体对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0285] 表1. 实例1和2的树脂和膜数据

实例	树脂			膜		
	类型	μ (cP)	DH (%)	P (摩尔%)	DC (%)	P (摩尔%)
1	A	23	91.0	3.50 (M)	22.51	3.50 (M)
2	B	17.5	90.0	8.00 (M)	0.87	8.00 (M)

[0287] 因此,表1显示由改性含量在约1.5到约2摩尔%范围内的PVOH马来酸酐共聚物(树脂A)制备的水溶性膜与由改性含量在约3摩尔%到约5摩尔%范围内的PVOH马来酸酐共聚物(树脂B)制备的水溶性膜相比具有更高的残留物值(DC值)。

[0288] 实例3:单树脂膜

[0289] 实例3表示使用如实例1中所述的树脂A形成的水溶性膜。膜包括(i)树脂A(100重量份),(ii)丙三醇塑化剂(6.66phr),(iii)山梨糖醇塑化剂(6.24phr),(iv)2-甲基-1,3-丙二醇塑化剂(13.32phr),(v)填料(2.67phr的填充剂与防粘连剂)、(vi)表面活性剂和其它加工助剂(0.83phr,包括抗氧化剂、消泡剂和非离子表面活性剂)和残留水(约5-12phr)。如实例1中所述制备膜并且测试。在暴露于液体衣物洗涤剂之前,在环境条件下(即,23℃和35%相对湿度)根据实例3的膜样品的树脂和膜特性概述于表2中。在表2中,膜的侧接基团

(P) 含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示侧接基团对应于马来酸酐共聚物单元(M)。

[0290] 实例4:单树脂膜

[0291] 实例4表示形成的水溶性膜,其包括如上文在实例2中所述的单PVOH共聚物树脂B。膜包括以如实例3中所述的量和类型的树脂B(100重量份)和非树脂组分。如实例1中所述制备膜并且测试。表2概述在暴露于液体衣物洗涤剂之前,在环境条件(即23℃和35%相对湿度)下根据实例4的膜样品的树脂和膜特性。在表2中,膜的阴离子侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示阴离子单体对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0292] 表2. 实例3和4的树脂和膜数据

实例	树脂				膜	
	类型	μ (cP)	DH (%)	P (摩尔%)	DC (%)	P (摩尔%)
3	A	23	91.0	3.50 (M)	31.59	3.50 (M)
4	B	17.5	90.0	8.00 (M)	0.86	8.00 (M)

[0294] 因此,表2显示由具有约1.5摩尔%与约2摩尔%之间的改性的PVOH马来酸酐共聚物(树脂A)制备的水溶性膜与由具有约3摩尔%与约5摩尔%之间的改性的PVOH马来酸酐共聚物(树脂B)制备的水溶性膜相比具有更高的残留物值(DC值)。此外,实例1和2与实例3和4的比较表明,在较高塑化剂含量(例如总共大于30phr,实例1和2)和较低塑化剂含量(例如总共低于30phr,实例3和4)两者下,由具有约1.5摩尔%与约2摩尔%之间的改性的PVOH马来酸酐共聚物(树脂A)制备的膜具有相对于由具有约3摩尔%与约5摩尔%之间的改性的PVOH马来酸酐共聚物(树脂B)制备的膜更高的残留物值。

[0295] 实例5-8:两树脂掺合物膜

[0296] 实例5-8表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种如前述实例1到4中所述的共聚物,树脂A和树脂B的掺合物。特定掺合物包括80重量%树脂A和20重量%树脂B(实例5)、60重量%树脂A和40重量%树脂B(实例6)、40重量%树脂A和60重量%树脂B(实例7)以及20重量%树脂A和80重量%树脂B(实例8)。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例1中所述制备膜并且测试。表3概述实例5-8的树脂和膜特性。表3的第一项和最后项表示膜配制品的单树脂极限(即,实例1和2),而剩余值表示两种树脂掺合物配制品。在表3中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示阴离子共聚单体单元对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0297] 表3. 实例5-8的树脂和膜数据

实例	树脂				膜		
	类型	Amt. (重量%)	类型	Amt. (重量%)	DC (%)	%结晶度	P (摩尔%)
1	A	100	B	0	22.51	20.4*	3.50 (M)
5	A	80	B	20	17.28*	18.4*	4.4 (M)
6	A	60	B	40	10.42*	17.3*	5.3 (M)
7	A	40	B	60	8.32*	15.9*	6.2 (M)
8	A	20	B	80	1.83*	14.9*	7.1 (M)
2	A	0	B	100	0.87*	14.7	8.00 (M)

[0299] 实例5-8说明,如本文所述的包括PVOH树脂掺合物的水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有包含第一含量的阴离子单体改性的第一共聚物和包含第二含量的阴离子单体改性

的第二共聚物,当考虑到PVOH树脂掺合物的特定掺合物成分、掺合物成分的相对量或这两者来选择PVOH树脂掺合物时,可以展现出基本上有利但竞争性的物理和化学特性的组合。举例来说,如上所述,尤其适合于袋形物中组合物递送应用的膜符合以下阈值中的至少一者:(a)约20重量%或更低的DC残留物值,以减少或消除洗涤应用中的制品上的膜残留物,或(b)至少15%的结晶度,以在形成用以包封液体组合物的袋形物时,产生不大可能软化和下垂的绷紧的袋形物。合意地,膜符合DC残留物标准(a)和结晶度标准(b)。

[0300] 然而,如实例1和2的单树脂膜数据中所说明,所需DC值通常与所需TS和/或MOD值竞争。举例来说,实例2的膜(树脂B)具有理想地较低DC残留物值但具有较差结晶度值。

[0301] 如实例5-8中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入的第一PVOH共聚物和包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入的第二PVOH共聚物,符合标准(a)和标准(b)。在表3中,用“*”标记的膜特性符合标准(a)和/或(b)。根据数据,发现包括PVOH树脂掺合物的膜,所述PVOH树脂掺合物包括两种PVOH阴离子共聚物(如实例5-8所例示),一般符合标准(a)和(b):A/B掺合物比率在约20/80到约80/20(分别为w/w)范围内。

[0302] 实例9-12:两树脂掺合物膜

[0303] 实例9-12表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物,树脂A和树脂B的掺合物。特定掺合物包括80重量%树脂A和20重量%树脂B(实例9)、60重量%树脂A和40重量%树脂B(实例10)、40重量%树脂A和60重量%树脂B(实例11)和20重量%树脂A和80重量%树脂B(实例12)。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它添加剂以实例3所述的量和类型存在。如实例1中所述制备膜并且测试。表4概述实例9-12的树脂和膜特性。表4的第一项和最后项表示膜配制品的单树脂极限(即,实例3和4),而剩余值表示两种树脂掺合物配制品。在表4中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示其是否对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0304] 表4. 实例3、4及9-12的树脂和膜数据

实例	树脂				膜			
	类型	Amt. (重量%)	类型	Amt. (重量%)	DC (%)	%结晶度	P (摩尔%)	
[0305]	3	A	100	B	0	31.59	18.5*	3.5 (M)
	9	A	80	B	20	22.89	18.8*	4.4 (M)
	10	A	60	B	40	14.19*	19.0*	5.3 (M)
	11	A	40	B	60	5.34*	17.8*	6.2 (M)
	12	A	20	B	80	4.29*	17.3*	7.1 (M)
	4	A	0	B	100	0.89*	14.7	8.00 (M)

[0306] 实例9-12说明,如本文所述的包括PVOH树脂掺合物的水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有包含第一含量的阴离子单体改性的第一共聚物和包含第二含量的阴离子单体改性的第二共聚物,当考虑到PVOH树脂掺合物的特定掺合物成分、掺合物成分的相对量或这两者来选择PVOH树脂掺合物时,可以展现出基本上有利但竞争性的物理和化学特性的组合。举例来说,如上所述,尤其适合于袋形物中组合物递送应用的膜符合实例5到8中阐述的准则中的至少一者。合意地,膜符合DC残留物标准(a) DC残留物和(b) 结晶度。

[0307] 如实例3和4的单树脂膜数据中所说明,所需DC值通常与所需结晶度值竞争。举例来说,实例3(树脂A)的膜具有非所需较低DC残留物值但具有可接受的结晶度。

[0308] 如实例9-12中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入的第一PVOH共聚物和包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入的第二PVOH共聚物,符合标准(a)和标准(b)。在表4中,用“*”标记的膜特性符合标准(a)和/或(b)。根据数据,发现包括PVOH树脂掺合物的膜,所述PVOH树脂掺合物包括两种PVOH阴离子共聚物(如实例9-12所例示),一般符合标准:A/B掺合物比率在约20/80到约80/20(分别为w/w)范围内。

[0309] 实例13-18:暴露于LLD的单树脂膜

[0310] 使用根据实例1的树脂A制备的膜暴露于本文所述的液体衣物洗涤剂一号(LLD1)。如实例1中所述制备膜,并且通过以上方法在环境条件(23℃,35%相对湿度)或较高应力,38℃、80%相对湿度环境下与LLD 1接触存储3、6、9或12周后测试DC残留物值。平均DC值、TS值和MOD值概述于表5中。在表5中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步表示侧接基团对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。表5的第一项表示膜配制品的单树脂极限(即,实例1)。

[0311] 表5.实例1和13-18的树脂和膜数据

实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
1	A	0	23℃, 35%相对湿度	22.51	3.5 (M)
13	A	3	23℃, 35%相对湿度	25.24	3.5 (M)
14	A	6	23℃, 35%相对湿度	32.05	3.5 (M)
15	A	12	23℃, 35%相对湿度	29.21	3.5 (M)
16	A	3	38℃, 80%相对湿度	24.40	3.5 (M)
17	A	6	38℃, 80%相对湿度	20.66	3.5 (M)
18	A	12	38℃, 80%相对湿度	20.05*	3.5 (M)

[0313] 因此,表5表明对于具有PVOH共聚物的单树脂膜,所述PVOH共聚物具有在约1.5与约2摩尔%之间的马来酸酐改性,DC残留物值通常在暴露于液体衣物洗涤剂后和在环境温度和湿度下存储后增加。在表5中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。

[0314] 实例19-24:暴露于LLD的单树脂膜

[0315] 使用根据实例3的树脂A制备的膜暴露于本文所述的液体衣物洗涤剂一号(LLD1)。如实例13到18中所述测试膜的DC残留物值。平均DC值概述于表6中。在表6中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步表示侧接基团对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。表6的第一项表示膜配制品的单树脂极限(例如,实例3)。

[0316] 表6.实例3和19-24的树脂和膜数据

实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
3	A	0	23℃, 35%相对湿度	31.59	3.5(M)
19	A	3	23℃, 35%相对湿度	29.88	3.5(M)
20	A	6	23℃, 35%相对湿度	32.88	3.5(M)
21	A	12	23℃, 35%相对湿度	36.92	3.5(M)
22	A	3	38℃, 80%相对湿度	27.10	3.5(M)
23	A	6	38℃, 80%相对湿度	22.16	3.5(M)
24	A	12	38℃, 80%相对湿度	32.06	3.5(M)

[0319] 因此,表6表明对于具有PVOH共聚物的单树脂膜,所述PVOH共聚物具有在约1.5与低于2摩尔%之间的马来酸酐改性,DC残留物值通常在暴露于液体衣物洗涤剂后和在环境温度和湿度和38℃和85%相对湿度下存储之后保持恒定。在表6中,用“*”标记的膜特性符

合标准 (a), 如实例5到8中所述。

[0320] 实例25-30:暴露于LLD的单树脂膜

[0321] 使用根据实例2的树脂B制备膜。使所得膜暴露于本文所述的液体衣物洗涤剂一号 (LLD 1) 并且测试如实例13到18所述的DC残留物值。平均DC值概述于表7中。在表7中, 膜的侧接基团 (P) 含量相对于膜中的PV0H树脂 (即, 不包括塑化剂和其它非树脂组分) 以摩尔形式提供, 并且P值进一步指示侧接基团对应于马来酸酐共聚单体单元 (M)。

[0322] 表7. 实例2和25-30的树脂和膜数据

实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
2	B	0	23℃, 35%相对湿度	1.94*	8.00 (M)
25	B	3	23℃, 35%相对湿度	8.47*	8.00 (M)
26	B	6	23℃, 35%相对湿度	6.33*	8.00 (M)
27	B	12	23℃, 35%相对湿度	13.75*	8.00 (M)
28	B	3	38℃, 80%相对湿度	6.19*	8.00 (M)
29	B	6	38℃, 80%相对湿度	5.72*	8.00 (M)
30	B	12	38℃, 80%相对湿度	11.95*	8.00 (M)

[0324] 因此, 表7表明对于具有包括约3摩尔%与约5摩尔%之间的马来酸酯改性的PV0H共聚物的单树脂膜, DC残留物值通常在暴露于液体衣物洗涤剂和存储之后增加。在表7中, 用“*”标记的膜特性符合标准 (a), 如实例5到8中所述。

[0325] 此外, 表5和表7的组合数据显示, 已暴露于液体衣物洗涤剂且存储3、6或12周的由具有约1.5与约2摩尔%马来酸酯改性的PV0H共聚物 (树脂A) 制备的水溶性膜与已暴露于液体衣物洗涤剂且存储3、6或12周的由具有约3与约5摩尔%马来酸酯改性的PV0H共聚物 (树脂B) 制备的水溶性膜相比具有更高的残留物值 (DC值)。

[0326] 实例31-36:暴露于LLD的单树脂膜

[0327] 使用根据实例4的树脂B制备膜。使所得膜暴露于本文所述的液体衣物洗涤剂一号 (LLD 1) 并且如实例13到18中所述测试DC残留物值。平均DC值概述于表8中。在表8中, 膜的侧接基团 (P) 含量相对于膜中的PV0H树脂 (即, 不包括塑化剂和其它非树脂组分) 以摩尔形式提供, 并且P值进一步表示侧接基团对应于马来酸酐共聚单体单元 (M)。

[0328] 表8. 实例4和31-36的树脂和膜数据

实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
4	B	0	23℃, 35%相对湿度	0.86*	8.00 (M)
31	B	3	23℃, 35%相对湿度	7.94*	8.00 (M)
32	B	6	23℃, 35%相对湿度	4.46*	8.00 (M)
33	B	12	23℃, 35%相对湿度	9.10*	8.00 (M)
34	B	3	38℃, 80%相对湿度	3.94*	8.00 (M)
35	B	6	38℃, 80%相对湿度	2.69*	8.00 (M)
36	B	12	38℃, 80%相对湿度	6.12*	8.00 (M)

[0330] 因此, 表8表明对于具有PV0H共聚物 (包括约3摩尔%与约5摩尔%之间的马来酸酯改性和侧接基团) 的单树脂膜, DC残留物值通常在暴露于液体衣物洗涤剂和存储后增加, 但与具有PV0H共聚物 (具有约1.5与约2摩尔%马来酸酯改性) 的单树脂膜 (即, 表6中的实例19到24) 相比速率则慢得多。在表8中, 用“*”标记的膜特性符合标准 (a), 如实例5到8中所述。

[0331] 实例37-42:两树脂掺合物膜

[0332] 实例37-42表示形成的水溶性膜, 每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括80重量%树脂A和20重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,

而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表9中。在表9中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0333] 表9. 实例37-42的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
[0334] 37	80/20	3	23℃, 35%相对湿度	19.72*	4.4 (M)
38	80/20	6	23℃, 35%相对湿度	28.41	4.4 (M)
39	80/20	12	23℃, 35%相对湿度	20.97	4.4 (M)
40	80/20	3	38℃, 80%相对湿度	16.75*	4.4 (M)
41	80/20	6	38℃, 80%相对湿度	19.03*	4.4 (M)
42	80/20	12	38℃, 80%相对湿度	15.52*	4.4 (M)

[0335] 在表9中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例37-42中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有80重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和20重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),一般符合标准(a):在38℃、80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0336] 实例43-48:两树脂掺合物膜

[0337] 实例43-48表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括80重量%树脂A和20重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例3所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表10中。在表10中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0338] 表10. 实例43-48的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
[0339] 43	80/20	6	23℃, 35%相对湿度	16.46*	4.4 (M)
44	80/20	9	23℃, 35%相对湿度	25.57	4.4 (M)
45	80/20	12	23℃, 35%相对湿度	17.5*	4.4 (M)
46	80/20	6	38℃, 80%相对湿度	18.54*	4.4 (M)
47	80/20	9	38℃, 80%相对湿度	21.53	4.4 (M)
48	80/20	12	38℃, 80%相对湿度	19.57*	4.4 (M)

[0340] 在表10中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例43-48中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有80重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和20重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),一般符合标准(a):在38℃、80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0341] 实例49-54:两树脂掺合物膜

[0342] 实例49-53表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括60重量%树脂A和40重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,

而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表11中。在表11中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0343] 表11. 实例49-54的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔 %)	
[0344]	49	60/40	3	23℃，35%相对湿度	22.79	5.3 (M)
	50	60/40	6	23℃，35%相对湿度	26.34	5.3 (M)
	51	60/40	12	23℃，35%相对湿度	15.23*	5.3 (M)
	52	60/40	3	38℃，80%相对湿度	15.14*	5.3 (M)
	53	60/40	6	38℃，80%相对湿度	19.91*	5.3 (M)
	54	60/40	12	38℃，80%相对湿度	12.56*	5.3 (M)

[0345] 在表11中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例49-54中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约60重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约40重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),一般符合标准(a)-(c):在38℃、80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0346] 实例55-60:两树脂掺合物膜

[0347] 实例55-60表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括60重量%树脂A和40重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例3所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表12中。在表12中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示共聚单体对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0348] 表12. 实例55-60的树脂和膜数据

[0349]

实例	类型 (A"/B 的比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔 %)
55	60/40	6	23℃ , 35%相对湿度	19.71*	5.3 (M)
56	60/40	9	23℃ , 35%相对湿度	10.69*	5.3 (M)
57	60/40	12	23℃ , 35%相对湿度	16.51*	5.3 (M)
58	60/40	6	38℃ , 80%相对湿度	15.43*	5.3 (M)
59	60/40	9	38℃ , 80%相对湿度	13.80*	5.3 (M)
60	60/40	12	38℃ , 80%相对湿度	10.78*	5.3 (M)

[0350] 在表12中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例55-60中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约60重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约40重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),符合标准(a)在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0351] 实例61-66:两树脂掺合物膜

[0352] 实例61-66表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括40重量%树脂A和60重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例

例13到18所述测试。平均DC值概述于表13中。在表13中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0353] 表13.实例61-66的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
61	40/60	3	23℃, 35%相对湿度	15.94*	6.2 (M)
62	40/60	6	23℃, 35%相对湿度	24.93	6.2 (M)
63	40/60	12	23℃, 35%相对湿度	5.23*	6.2 (M)
64	40/60	3	38℃, 80%相对湿度	3.78*	6.2 (M)
65	40/60	6	38℃, 80%相对湿度	3.62*	6.2 (M)
66	40/60	12	38℃, 80%相对湿度	7.98*	6.2 (M)

[0355] 在表13中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例61-66中所示,已出乎意料地发现,含有PV0H树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PV0H树脂掺合物具有约40重量%的第一PV0H共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约60重量%的第二PV0H共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),一般符合标准(a):在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0356] 实例67-72:两树脂掺合物膜

[0357] 实例67-72表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括40重量%树脂A和60重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例3所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表14中。在表14中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0358] 表14.实例67-72的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
67	40/60	6	23℃, 35%相对湿度	8.62*	6.2 (M)
68	40/60	9	23℃, 35%相对湿度	13.10*	6.2 (M)
69	40/60	12	23℃, 35%相对湿度	16.68*	6.2 (M)
70	40/60	6	38℃, 80%相对湿度	9.46*	6.2 (M)
71	40/60	9	38℃, 80%相对湿度	8.08*	6.2 (M)
72	40/60	12	38℃, 80%相对湿度	13.55*	6.2 (M)

[0360] 在表14中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例67-72中所示,已出乎意料地发现,含有PV0H树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PV0H树脂掺合物具有约40重量%的第一PV0H共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约60重量%的第二PV0H共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),一般符合标准(a):在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0361] 实例73-78:两树脂掺合物膜

[0362] 实例73-78表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括20重量%树脂A和80重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,

而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表15中。在表15中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0363] 表15. 实例73-78的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
73	20/80	3	23℃, 35%相对湿度	12.22*	7.1 (M)
74	20/80	6	23℃, 35%相对湿度	20.35*	7.1 (M)
75	20/80	12	23℃, 35%相对湿度	9.66*	7.1 (M)
76	20/80	3	38℃, 80%相对湿度	12.99*	7.1 (M)
77	20/80	6	38℃, 80%相对湿度	6.44*	7.1 (M)
78	20/80	12	38℃, 80%相对湿度	4.80*	7.1 (M)

[0365] 在表15中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例73-78中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约20重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约80重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体),一般符合标准(a):在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0366] 实例79-84:两树脂掺合物膜

[0367] 实例79-84表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括20重量%树脂A和80重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例3所述的量和类型存在。如实例1所述制备膜,并且如实例13到18所述测试。平均DC值概述于表16中。在表16中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0368] 表16. 实例79-84的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
79	20/80	6	23℃, 35%相对湿度	10.76*	7.1 (M)
80	20/80	9	23℃, 35%相对湿度	7.83*	7.1 (M)
81	20/80	12	23℃, 35%相对湿度	6.58*	7.1 (M)
82	20/80	6	38℃, 80%相对湿度	6.12*	7.1 (M)
83	20/80	9	38℃, 80%相对湿度	8.25*	7.1 (M)
84	20/80	12	38℃, 80%相对湿度	4.25*	7.1 (M)

[0370] 在表16中,用“*”标记的膜特性符合标准(a),如实例5到8中所述。如实例79-84中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约20重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约80重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体),符合标准(a):在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0371] 实例85:膜溶胀

[0372] 水溶性膜由单树脂或两种共聚物树脂A和树脂B的掺合物形成。制备树脂A与树脂B的重量比为100/0、80/20、60/40、40/60、30/70、20/80和0/100的膜。树脂A、树脂B或树脂A与树脂B的组合在本文所制备的膜中组成100%树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以如实例1

所述的量和类型存在。根据本文所述的膜溶胀测试,测试在丙二醇、聚乙二醇 (PEG) 200、丙三醇和二丙三醇中的每一者的溶胀比。平均溶胀比概述于表17中。

[0373] 表17:各种溶剂中的膜的平均溶胀比

树脂A/树脂B的比	丙二醇	PEG 200	丙三醇	二丙三醇
100/0	0.1587	-0.0187	0.4040	0.0834
80/20	0.2006	-0.0269	0.6630	0.1408
60/40	0.2247	-0.0092	0.9705	0.1304
40/60	0.4304	0.0194	1.5743	0.1955
20/80	0.6054	0.0479	6.1284	0.3437
0/100	1.7167	0.1293	10.6665	0.7266

[0375] 如表17中所示,随着具有3与5摩尔%马来酸酯改性的PVOH马来酸酯共聚物(树脂B)的量增加,水溶性膜的溶胀值一般增加,并且观察到不包括具有1.5与2摩尔%马来酸酯改性的PVOH马来酸酯共聚物(树脂A)的膜(例如以0/100的A/B的比率)显著增加。在不希望受理论束缚的情况下,认为当膜展现出不大于比较膜(其为相同的但与作为唯一树脂的所述第二PVOH共聚物不同)的溶胀比值的60%的溶胀比值,并且所述比较膜中的所述第二PVOH共聚物的量等于本发明水溶性膜中树脂的总量(例如以0/100的A/B的比率),在形成用以包封液体组合物的袋形物时,膜不大可能软化和下垂(即,保持绷紧)。

[0376] 实例86-92:暴露于LLD的单树脂膜

[0377] 使用根据实例4的树脂B制备膜。将前述的水性组合物浇注并且干燥以形成76μm厚的膜样品。使所得膜暴露于本文所述的液体衣物洗涤剂二号(LLD 2)。在与LLD 2接触存储之前并且在与LLD 2接触存储3、6或12周后在环境条件(23℃,35%相对湿度)或较高应力38℃,80%相对湿度环境下,通过以上方法测试膜的DC残留物值。平均DC值概述于表18中。在表18中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步表示侧接基团对应于马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0378] 表18.实例86-92的树脂和膜数据

实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
86	B	0	23℃, 35%相对湿度	2.28*	8.00 (M)
87	B	3	23℃, 35%相对湿度	1.22*	8.00 (M)
88	B	6	23℃, 35%相对湿度	1.80*	8.00 (M)
89	B	12	23℃, 35%相对湿度	0.81*	8.00 (M)
90	B	3	38℃, 80%相对湿度	2.14*	8.00 (M)
91	B	6	38℃, 80%相对湿度	0.19*	8.00 (M)
92	B	12	38℃, 80%相对湿度	1.77*	8.00 (M)

[0380] 在表18中,用“*”标记的残留物值符合20重量%或更低的DC残留物值。表18表明,包含单PVOH树脂的水溶性膜可以具有可接受的残留物值。确切地说,表18表明包含单PVOH树脂的水溶性膜展现出良好残留物值,所述单PVOH树脂包含具有约3到约5摩尔%马来酸酐改性的马来酸酐共聚单体。

[0381] 实例93-99:暴露于LLD的单树脂膜

[0382] 使用根据实例1的树脂A和非树脂组分制备膜。如实例86到92所述形成膜并且测试。平均DC值概述于表19中。在表19中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中的PVOH树脂(即,不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步表示侧接基团对应于

马来酸酐共聚单体单元 (M)。

[0383] 表19. 实例93-99的树脂和膜数据

实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
93	A	0	23℃, 35%相对湿度	24.05	3.50 (M)
94	A	3	23℃, 35%相对湿度	22.45	3.50 (M)
95	A	6	23℃, 35%相对湿度	20.74	3.50 (M)
96	A	12	23℃, 35%相对湿度	17.48*	3.50 (M)
97	A	3	38℃, 80%相对湿度	23.86	3.50 (M)
98	A	6	38℃, 80%相对湿度	12.95*	3.50 (M)
99	A	12	38℃, 80%相对湿度	12.30*	3.50 (M)

[0385] 在表19中,用“*”标记的残留物值符合如实例86到92中所述的DC残留物标准。表19表明,包含单PVOH树脂的水溶性膜可以具有较差残留物值。确切地说,表19表明,包含单PVOH树脂(包含具有约1.5到约2摩尔%马来酸酐改性的马来酸酐共聚单体)的水溶性膜在与液体衣物洗涤剂接触存储后,可以展现出较差残留物值。

[0386] 实例100-106:两树脂掺合物膜

[0387] 实例100-106表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括80重量%树脂A和20重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例86到92所述形成膜并且测试。平均DC值概述于表20中。在表20中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0388] 表20. 实例100-106的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
100	80/20	0	23℃, 35%相对湿度	19.68*	4.4 (M)
101	80/20	3	23℃, 35%相对湿度	23.41	4.4 (M)
102	80/20	6	23℃, 35%相对湿度	22.42	4.4 (M)
103	80/20	12	23℃, 35%相对湿度	14.08*	4.4 (M)
104	80/20	3	38℃, 80%相对湿度	17.54*	4.4 (M)
105	80/20	6	38℃, 80%相对湿度	15.18*	4.4 (M)
106	80/20	12	38℃, 80%相对湿度	14.18*	4.4 (M)

[0390] 在表20中,用“*”标记的残留物值符合如实例86到92中所述的DC残留物标准。如实例100-106中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约80重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约20重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体),符合可接受的残留物值和绷紧度的标准:在38℃、80%相对湿度条件下存储直到至少12周的A/B掺合物比率为约80/20(分别为w/w)。

[0391] 实例107-113:两树脂掺合物膜

[0392] 实例107-113表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括60重量%树脂A和40重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例86到92所述形成膜并且测试。平均DC值概述于表21中。在表21中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0393] 表21.实例107-113的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
107	60/40	0	23℃, 35%相对湿度	11.48*	5.3 (M)
108	60/40	3	23℃, 35%相对湿度	23.13	5.3 (M)
109	60/40	6	23℃, 35%相对湿度	14.95*	5.3 (M)
110	60/40	12	23℃, 35%相对湿度	23.5	5.3 (M)
111	60/40	3	38℃, 80%相对湿度	16.89*	5.3 (M)
112	60/40	6	38℃, 80%相对湿度	15.26*	5.3 (M)
113	60/40	12	38℃, 80%相对湿度	14.95*	5.3 (M)

[0395] 在表21中,用“*”标记的残留物值符合如实例86到92中所述的DC残留物标准。如实例107-113中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约60重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约40重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),符合可接受的残留物值的标准:在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0396] 实例114-120:两树脂掺合物膜

[0397] 实例114-120表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括40重量%树脂A和60重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例86到92所述形成膜并且测试。平均DC值概述于表22中。在表22中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0398] 表22.实例114-120的树脂和膜数据

实例	类型 (A/B 比率)	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
114	40/60	0	23℃, 35%相对湿度	3.76*	6.2 (M)
115	40/60	3	23℃, 35%相对湿度	11.20*	6.2 (M)
116	40/60	6	23℃, 35%相对湿度	11.19*	6.2 (M)
117	40/60	12	23℃, 35%相对湿度	10.96*	6.2 (M)
118	40/60	3	38℃, 80%相对湿度	6.58*	6.2 (M)
119	40/60	6	38℃, 80%相对湿度	9.27*	6.2 (M)
120	40/60	12	38℃, 80%相对湿度	6.33*	6.2 (M)

[0400] 在表22中,用“*”标记的残留物值符合如实例86到92中所述的DC残留物标准。如实例114-120中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约40重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约60重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),符合可接受的残留物值的标准:在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0401] 实例121-127:两树脂掺合物膜

[0402] 实例121-127表示形成的水溶性膜,每一膜包括两种共聚物树脂A和B的掺合物。膜各自包括20重量%树脂A和80重量%树脂B。掺合物膜包括在膜中组成100%树脂的两种树脂,而塑化剂和其它非树脂组分以实例1所述的量和类型存在。如实例86到92所述形成膜并且测试。平均DC值和绷紧度值概述于表23中。在表23中,膜的侧接基团(P)含量相对于膜中所有聚合树脂(即,包括存在的两种树脂但不包括塑化剂和其它非树脂组分)以摩尔形式

提供,并且P值进一步指示马来酸酐共聚单体单元(M)。

[0403] 表23.实例121-127的树脂和膜数据

	实例	类型	存储的周数	环境条件	DC (%)	P (摩尔%)
		(A/B比率)				
[0404]	121	20/80	0	23℃, 35%相对湿度	0.98*	7.1 (M)
	122	20/80	3	23℃, 35%相对湿度	1.25*	7.1 (M)
	123	20/80	6	23℃, 35%相对湿度	3.95*	7.1 (M)
	124	20/80	12	23℃, 35%相对湿度	5.99*	7.1 (M)
	125	20/80	3	38℃, 80%相对湿度	2.26*	7.1 (M)
	126	20/80	6	38℃, 80%相对湿度	5.96*	7.1 (M)
[0405]	127	20/80	12	38℃, 80%相对湿度	3.02*	7.1 (M)

[0406] 在表23中,用“*”标记的残留物值符合如实例86到92中所述的DC残留物值标准。如实例121-127中所示,已出乎意料地发现,含有PVOH树脂掺合物的某些水溶性膜,所述PVOH树脂掺合物具有约20重量%的第一PVOH共聚物(包含如本文所述的第一含量的阴离子单体并入)和约80重量%的第二PVOH共聚物(包含如本文所述的第二含量的阴离子单体并入),符合可接受的残留物值的标准:在环境条件下存储直到至少12周和在38℃,80%相对湿度条件下存储直到至少12周。

[0407] 给出前述描述仅为清楚理解,并且不应自其理解为不必要的限制,因为本发明范围内的修改可以对于本领域普通技术人员显而易见。

[0408] 本文中所引用的所有专利、公开以及参考文献在此以引用的方式全部并入本文中。在本公开与所并入的专利、公开以及参考文献之间发生冲突的情况下,应以本公开为准。

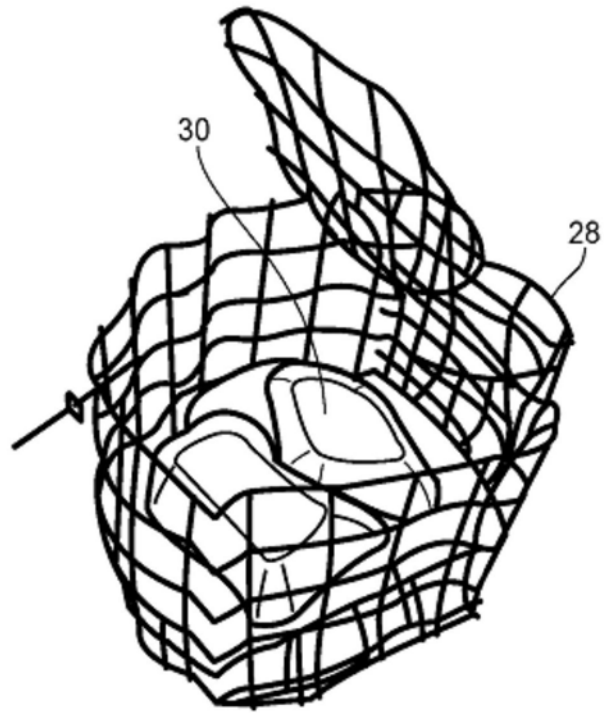


图1

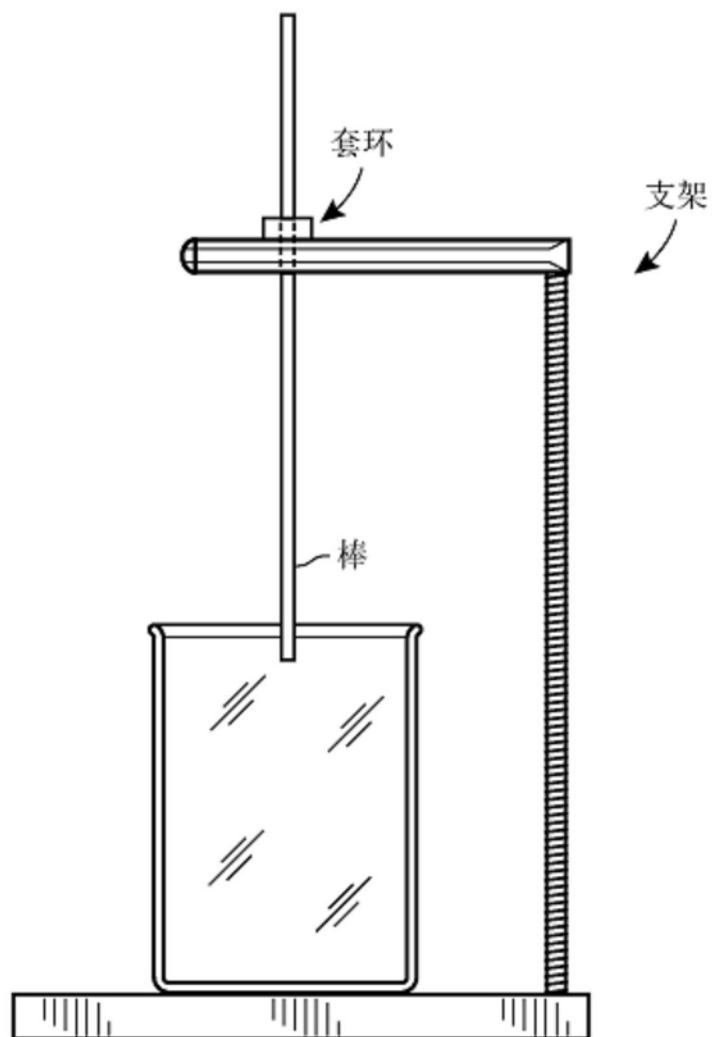


图2