



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105745315 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201480062246.X

(22)申请日 2014.10.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105745315 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(30)优先权数据
61/887,527 2013.10.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/059073 2014.10.03

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/054067 EN 2015.04.16

(73)专利权人 蒙诺苏尔有限公司
地址 美国印地安那州

(72)发明人 斯蒂芬·布洛克

P·布罗姆比二世

詹妮弗·L·奇尔德斯

乔纳森·奈特 大卫·M·李

S·库马尔 尼古拉斯·塞斯

(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 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.

C11D 17/04(2006.01)

C11D 3/00(2006.01)

C11D 17/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012104609 A1,2012.08.09,

CN 101583707 A,2009.11.18,

WO 0104255 A1,2001.01.18,

审查员 李伟

权利要求书4页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

水溶性延迟释放胶囊、相关方法和相关制品

(57)摘要

本文公开了用于延迟释放包含于其中的活性成分的胶囊,尤其是用于延迟释放水敏性产气组合物到水性液体介质中的水溶性胶囊。该延迟释放胶囊包含一个或多个放气针孔,该放气针孔用于包含于胶囊中的产气水敏性组合物,例如预期用于在洗衣周期期间延迟释放到洗涤介质中的无机漂白剂或其它碱性组合物。由于暴露于环境水蒸气,所述针孔容许气体在胶囊内产生,从胶囊内部逸出,防止在储存期间压力积聚和胶囊变形。所述针孔被设定大小从而在浸没于液体介质(例如,在水性液体介质中的液态水)中时防止或以其它方式基本上限制液体通过。还公开了用于递送与洗涤剂或其它洗衣组合物组合的胶囊的相关制品和方法。

1. 一种用于递送水敏性组合物的延迟释放胶囊,所述胶囊包含:
 - (a) 包含水溶性聚合物并限定内部胶囊容积的胶囊壳,其中
 - (i) 所述胶囊壳具有500 μm 至5000 μm 的范围内的壁厚;(ii) 所述胶囊壳包括针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A)容许在所述内部胶囊容积和所述胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B)限制在所述内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通;
 - (iii) 所述胶囊壳包含两个或更多个通过可滑动的啮合而配合在一起以共同限定所述胶囊壳和所述内部胶囊容积的胶囊壳元件;
 - (iv) 每个胶囊壳元件包含所述水溶性聚合物;并且
 - (v) 至少一个胶囊壳元件包含所述针孔,以及
 - (b) 包含于所述内部胶囊容积中并与胶囊壳壁相接触的水敏性组合物,所述水敏性组合物在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产气。
2. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述内部胶囊容积在0.1ml至100ml的范围内。
3. 如权利要求1或2中任一项所述的胶囊,其中所述壁厚在500 μm 至1500 μm 的范围内。
4. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述针孔具有在10 μm 至1500 μm 的范围内的直径(D)。
5. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述针孔具有长度(L)和直径(D):相应的L/D比在0.01至100的范围内。
6. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述胶囊壳具有基本均匀的壁厚。
7. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物是热成形的。
8. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物在20 $^{\circ}\text{C}$ 下具有4cP至23cP的范围内的4%溶液粘度。
9. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物选自由聚乙烯醇、聚乙烯亚胺、聚乙烯基吡咯烷酮、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、它们的共聚物、它们的共混物和它们的组合组成的组中。
10. 如权利要求1所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物包含聚乙烯醇。
11. 如权利要求10所述的胶囊,其中所述聚乙烯醇具有75%至99%的范围内的水解度。
12. 如权利要求10所述的胶囊,其中所述聚乙烯醇包含基本上由乙烯醇单体重复单元和乙酸乙烯酯单体重复单元组成的聚乙烯醇共聚物。
13. 如权利要求10所述的胶囊,其中所述聚乙烯醇包含含有乙烯醇单体重复单元、乙酸乙烯酯单体重复单元和至少一种其它类型的单体重复单元的聚乙烯醇共聚物。
14. 如权利要求1所述的胶囊,其中,如通过说明书所述的漂白剂相容性方法A所测量,所形成的胶囊壳在浸没于加热到40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的水中时保持完整至少8分钟。
15. 如权利要求1所述的胶囊,其中,如通过说明书所述的漂白剂相容性方法A所测量,所形成的胶囊壳在浸没于加热到40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的水中时保持完整至少12分钟。
16. 如权利要求1所述的胶囊,其中,如通过说明书所述的漂白剂相容性方法B所测量,所形成的胶囊壳在浸没于加热到40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的水中时保持完整至少15分钟。
17. 如权利要求1所述的胶囊,其中,当所述胶囊在20 $^{\circ}\text{C}$ 至25 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内的温度下在未加热的洗涤周期中与衣物一起洗涤61分钟时未在衣物上留下可见的残余物。
18. 如权利要求1所述的胶囊,其中,当所述胶囊(i)在20 $^{\circ}\text{C}$ 至25 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内的温度下在

未加热的洗涤周期中与衣物一起洗涤61分钟,然后(ii)在20°C至25°C的范围内的温度下与衣物一起漂洗36分钟时,未在衣物上留下可见的残余物。

19.如权利要求1所述的胶囊,其中所述水敏性组合物在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产生氧气。

20.如权利要求1所述的胶囊,其中所述水敏性组合物在与80%相对湿度和38°C下的控制的空气环境接触时产气。

21.如权利要求1所述的胶囊,其中:

(i)所述水敏性组合物在与80%相对湿度和38°C下的控制的空气环境接触4周的测试期时产气;并且

(ii)所述胶囊壳在测试期期间基本上不变形。

22.如权利要求1所述的胶囊,其中所述水敏性组合物为碱性的。

23.如权利要求1所述的胶囊,其中所述水敏性组合物包含选自由碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐、过硅酸盐和它们的组合组成的组中的无机漂白剂。

24.如权利要求23所述的胶囊,其中所述无机漂白剂的组合物包含过碳酸钠和碳酸钠。

25.如权利要求23至24中任一项所述的胶囊,其中所述水敏性组合物进一步包含漂白活化剂和漂白催化剂中的至少一种。

26.如权利要求1所述的胶囊,其中所述水敏性组合物呈粉末形式。

27.如权利要求1所述的胶囊,其中所述水敏性组合物为未涂覆的。

28.一种用于递送水敏性组合物的延迟释放胶囊,所述胶囊包含:

(a)包含聚乙烯醇并限定内部胶囊容积的水溶性胶囊壳,其中:

(i)所述胶囊壳具有500 μm 至3000 μm 的范围内的壁厚;

(ii)所述胶囊壳包含针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A)容许在所述内部胶囊容积和所述胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B)限制在所述内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通;

(iii)所述胶囊壳包含两个或更多个通过可滑动的啮合而配合在一起以共同限定所述胶囊壳和所述内部胶囊容积的胶囊壳元件;

(iv)每个胶囊壳元件包含聚乙烯醇;并且

(v)至少一个胶囊壳元件包含所述针孔,和

(b)包含于所述内部胶囊容积中并与胶囊壳壁相接触的水敏性组合物,所述水敏性组合物(i)在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产生过氧化氢气体,并且(ii)包含选自由碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐、过硅酸盐和它们的组合组成的组中的无机漂白剂。

29.如权利要求28所述的胶囊,其中所述胶囊壳具有在500 μm 至1500 μm 的范围内的基本均匀的壁厚。

30.如权利要求28至29中任一项所述的胶囊,其中所述水敏性组合物进一步包含漂白活化剂和漂白催化剂中的至少一种。

31.一种制品,包含:

(a)包含水溶性膜并限定(i)内部小袋容积和(ii)针孔的水溶性小袋,所述针孔被设定

大小和形状以容许在所述内部小袋容积和所述水溶性小袋外部的环境之间流体相通；

(b) 包含于所述内部小袋容积中的根据权利要求1所述的胶囊，其中所述胶囊壳针孔与所述水溶性小袋针孔流体相通；和

(c) 包含于所述内部小袋容积中的衣物洗涤剂组合物，

其中：

(i) 所述内部小袋容积至少包含 (A) 第一隔室和 (B) 与所述第一隔室物理分离的第二隔室；

(ii) 所述第一隔室限定所述小袋针孔，并且包含所述胶囊；并且

(iii) 所述第二隔室包含所述衣物洗涤剂组合物。

32. 如权利要求31所述的制品，其中所述水溶性膜包含水溶性聚合物，所述水溶性聚合物可与所述胶囊壳的水溶性聚合物相同或不同。

33. 一种用于洗涤衣物的方法，所述方法包括：

(a) 在洗涤容器中形成水性洗涤介质，所述水性洗涤介质包含 (i) 水、(ii) 衣物、(iii) 衣物洗涤剂组合物、和 (iv) 根据权利要求1所述的胶囊，其中所述水敏性组合物包含无机漂白剂组合物；

(c) 在所述水性洗涤介质中洗涤所述衣物，其中直至达到至少10分钟的洗涤周期延迟时间，所述水敏性组合物才从所述胶囊释放到所述水性洗涤介质中。

34. 如权利要求33所述的方法，其中，将所述胶囊和所述衣物洗涤剂组合物以如权利要求31所述的制品的形式添加到所述洗涤容器。

35. 如权利要求33所述的方法，其中所述衣物在洗涤结束时不含由于所述胶囊壳溶解而产生的可见残余物。

36. 如权利要求33所述的方法，其中所述洗涤周期延迟时间为至少15分钟。

37. 一种用于延迟释放水敏性组合物到水性液体介质中的方法，所述方法包括：

(a) 提供根据权利要求1所述的胶囊，其中所述水敏性组合物包含清洗组合物；

(b) 将所述胶囊添加到包含水的水性液体介质；以及

(c) 溶解所述胶囊壳以释放所述清洗组合物到所述水性液体介质中，其中直到将所述胶囊添加到所述水性液体介质之后达到选定的延迟时间，所述清洗组合物才从所述胶囊释放到所述水性液体介质中。

38. 如权利要求37所述的方法，其中所述延迟时间为至少10分钟。

39. 如权利要求37所述的方法，其中所述延迟时间为至少15分钟。

40. 一种延迟释放胶囊，包含：

(a) 包含水溶性聚合物并限定内部胶囊容积的胶囊壳，其中

(i) 所述胶囊壳具有500 μm 至5000 μm 的范围内的壁厚，

(ii) 所述胶囊壳包括针孔，所述针孔被设定大小和形状从而 (A) 容许在所述内部胶囊容积和所述胶囊壳外部的环境之间气体流体相通，并且 (B) 限制在所述内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通，

(iii) 所述胶囊壳具有基本均匀的壁厚使得所述胶囊壳壁具有基本上跨越整个胶囊壳的平均壁厚的50%内的局部厚度，

(iv) 所述胶囊壳包含两个或更多个通过可滑动的啮合而配合在一起以共同限定所述

胶囊壳和所述内部胶囊容积的胶囊壳元件;并且

(v) 每个胶囊壳元件包含所述水溶性聚合物;并且

(vi) 至少一个胶囊壳元件包含所述针孔,和

(b) 包含于所述内部胶囊容积中并与胶囊壳壁相接触的水敏性组合物,所述水敏性组合物在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产气。

41. 如权利要求40所述的胶囊,其中所述内部胶囊容积在0.1ml至100ml的范围内。

42. 如权利要求40或41中任一项所述的胶囊,其中所述壁厚在500 μm 至1500 μm 的范围内。

43. 如权利要求40所述的胶囊,其中所述针孔具有在10 μm 至1500 μm 的范围内的直径(D)。

44. 如权利要求40所述的胶囊,其中所述针孔具有长度(L)和直径(D):相应的L/D比在0.01至100的范围内。

水溶性延迟释放胶囊、相关方法和相关制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据35 U.S.C. §119(e), 在此要求2013年10月7日提交的美国临时专利申请第61/887,527号的权益, 且其公开内容在此通过引用并入本文中。

技术领域

[0003] 本公开内容大体上涉及清洗组合物以及用于延迟释放包含于其中的活性成分的水溶性胶囊。更具体地, 本公开内容涉及用于包含于胶囊中的产气水敏性组合物, 例如用于希望在洗衣周期期间延迟释放到洗涤介质中的无机漂白剂或其它碱性组合物的包含一个或多个放气针孔的水溶性胶囊。

背景技术

[0004] 水溶性聚合物膜常用作包装材料以简单分配、倾倒、溶解和配给待递送的材料。例如, 由水溶性膜制成的小包常用于包装家庭护理组合物, 例如, 含有衣物或碗碟洗涤剂的小袋。消费者可将小袋直接添加至诸如桶、槽或洗涤机的混合容器。这有利地提供准确配给, 同时消除消费者测量组合物的需要。该小袋也可减少将与从容器中分配类似组合物, 例如从瓶子中倾倒液体衣物洗涤剂相关的混乱。该小袋也隔离在其中的组合物与使用者的手接触。总之, 包含预测量试剂的可溶性聚合物膜小包提供消费者在多种应用中使用的便利性。

[0005] 如果在例如延迟15至20分钟的第二阶段引入碱性活性剂(例如, 漂白添加剂), 则可以增加某些洗衣活性剂(例如, 酶)的功效。

[0006] 仍然需要在冷、温或热洗衣水中具有所需延迟释放特性、足够溶解度从而在洗涤周期结束时不会在洗涤负载上留下任何残余物、与洗衣活性剂的化学和物理相容性以及理想的机械性质(包括良好的可加工性)的水溶性递送媒介物。

发明内容

[0007] 本公开大体上涉及用于延迟释放包含于其中的活性成分的胶囊, 特别是用于延迟释放水敏性产气组合物到水性液体介质中的水溶性胶囊。

[0008] 用于延迟释放到水性介质中的各种活性材料自身为水敏性的, 具有在与液态或气态水接触时产气的趋势。例如, 适合在洗衣应用中作为无机漂白剂的过碳酸钠和碳酸钠的混合物在液态或气态水存在下, 例如在潮湿(例如, 80%相对湿度)和高温(例如, 38°C)环境中产气。过碳酸钠和碳酸钠与水接触时直接产生过氧化氢气体, 并且过氧化氢气体进一步分解成水和氧气。此类气体产生可聚集并在容纳水敏性组合物的密封容器(例如, 胶囊)内导致不合需要的压力升高。由于胶囊被设计成在向水性液体介质(例如, 在洗衣周期中的水性洗涤流体)添加胶囊之后经控制的延迟时间时释放其水敏性组合物, 因此胶囊必须为水在该延迟时间内的屏障。然而, 通过使胶囊不透水, 胶囊也变得不透气, 这在积极脱气的情况下导致胶囊中的危险的压力积聚, 因为从外部环境通过胶囊壁扩散的水蒸气可产生在胶囊内捕获的气体。

[0009] 在诸如用于使用基于水溶性聚合物的胶囊系统(例如,由聚乙烯醇聚合物形成的胶囊中递送的过碳酸钠和碳酸钠)延迟释放无机漂白剂的洗衣特异性实施方式中,胶囊理想地缓慢溶解,并且在标称40°C下,保持功能完整且向水性液体介质添加后约15~20分钟内对大体积的水是不能穿透的。该延迟时间是理想的,因为如果在40°C的洗涤周期中延迟约15~20分钟的第二阶段引入更多的碱性活性剂(例如,无机漂白剂),则可增加某些洗衣活性剂(例如,酶)的功效。除了在期望的最少时间内延迟溶解和活性成分释放之外,胶囊是理想地充分可溶的以在洗涤周期结束时防止残余物留在洗涤负载上,特别是持续约30分钟或45分钟至约60分钟或75分钟的洗涤周期(例如,其中洗涤周期可被定义为从引入水至第一次排水/旋转周期开始的时间)。胶囊也适当地与要被添加到洗涤介质中的任何其它衣物洗涤剂或组合物化学且物理相容,不论与胶囊分开或组合(例如,在包含两种组分的水溶性膜小袋中)。

[0010] 鉴于用于延迟释放水敏性活性成分的这些问题和期望特征,本公开内容涉及用于包含于胶囊中的产气水敏性组合物,特别是用于希望在洗衣周期期间延迟释放到洗涤介质中的无机漂白剂或其它碱性组合物的包含一个或多个放气针孔的胶囊。由于暴露于环境水蒸气,针孔容许气体在胶囊内产生,以从胶囊内部逸出,防止在储存期间压力积聚和胶囊变形。针孔被设定大小从而当浸没于液体介质(例如,在水性液体介质中的液态水)中时防止或以其它方式基本上限制液体通过。

[0011] 包含适当大小的针孔容许使用用于延迟释放应用的胶囊递送媒介物。在洗衣应用中,这允许使用具有所选厚度的相对厚的胶囊壁(例如,相对于较薄的水溶性膜小袋)的冷水可溶性聚合物(例如,冷水可溶性聚乙烯醇级树脂),以提供期望的用于延迟释放的时间。与热水可溶性聚合物膜配方(例如,热水可溶性聚乙烯醇)相比,冷水可溶性聚合物在没有残余物保留在衣物上的情况下以优异的方式进行。除了不必采用热水可溶性膜之外,在漂白剂上的保护涂层(例如,聚乙二醇)也是不需要的,因为厚胶囊壁的优异的屏障性质提供对其内容物的适当的环境保护。同样,因为漂白剂不需要保护涂层,其也没有必要是固体整块形式(例如,包括漂白剂和粘合剂的压制片),因而允许使用粉末形式的漂白剂。

[0012] 本公开内容的一个方面涉及用于递送水敏性组合物的延迟释放胶囊,所述胶囊包括:(a)包含水溶性聚合物并限定内部胶囊容积的胶囊壳,其中:(i)所述胶囊壳具有约100 μ m至约5000 μ m的范围内的壁厚,且(ii)所述胶囊壳包括针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A)容许在内部胶囊容积和胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B)限制在内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通;和(b)包含于内部胶囊容积中的水敏性组合物,所述水敏性组合物在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产气。

[0013] 本公开内容的另一方面涉及用于递送水敏性组合物的延迟释放胶囊,所述胶囊包括:(a)包含聚乙烯醇并限定内部胶囊容积的水溶性胶囊壳,其中:(i)所述胶囊壳具有约250 μ m至约3000 μ m的范围内的壁厚,且(ii)所述胶囊壳包括针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A)容许在内部胶囊容积和胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B)限制在内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通;(b)包含于内部胶囊容积中的水敏性组合物,所述水敏性组合物(i)在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产生过氧化氢气体,并且(ii)包括选自碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐、过硅酸盐和它们的组合组成的组中的无机漂白剂;和可选地(c)包含于内部胶囊

容积中的漂白活化剂和漂白催化剂中的至少一种。

[0014] 在各种胶囊实施方式的特定细化方案中,胶囊壳可具有基本均匀的壁厚。例如,所述胶囊壳壁可具有在基本上跨越整个胶囊壳的平均壁厚的约50%内的局部厚度。

[0015] 本公开内容的另一方面涉及一种制品,包括:(a) 包括水溶性膜并限定(i) 内部小袋容积和(ii) 针孔的水溶性小袋,所述针孔被设定大小和形状从而容许在内部小袋容积和水溶性小袋外部的环境之间流体(例如,气体或者气体和液体)相通;(b) 包含于内部小袋容积中的根据各种公开的实施方式中任一个的延迟释放胶囊,其中胶囊壳针孔与水溶性小袋针孔流体相通;和(c) 包含于内部小袋容积中的洗涤剂组合物(例如,衣物洗涤剂组合物、洗碗碟用洗涤剂组合物或其它洗涤剂组合物)。

[0016] 本公开内容的另一方面涉及用于洗涤衣物的方法,所述方法包括:(a) 在洗涤容器中形成水性洗涤介质,所述水性洗涤介质包括(i) 水、(ii) 衣物、(iii) 衣物洗涤剂组合物、和(iv) 根据各种公开的实施方式中任一个的延迟释放胶囊,其中所述水敏性组合物包括无机漂白剂组合物;(c) 在水性洗涤介质中洗涤所述衣物,其中直到达到至少约10分钟的洗涤周期延迟时间,所述水敏性组合物才从所述胶囊释放到水性洗涤介质中。在一个细化方案中,延迟释放胶囊和衣物洗涤剂组合物可组合,例如以根据各种公开的实施方式中任一个的水溶性小袋制品的形式,向水性洗涤介质提供。

[0017] 本公开内容的另一方面涉及用于延迟释放水敏性组合物到水性液体介质中的方法,所述方法包括:(a) 提供根据各种公开的实施方式中任一个的延迟释放胶囊,其中所述水敏性组合物包括清洗组合物(例如,包括单独的无机漂白剂,或与漂白活化剂和/或漂白催化剂组合的无机漂白剂);(b) 向包含水的水性液体介质添加胶囊;以及(c) 溶解胶囊壳以释放清洗组合物到水性液体介质中,其中,直到在向水性液体介质添加胶囊之后达到选定的延迟时间,所述清洗组合物才从所述胶囊释放到水性液体介质中。

[0018] 本公开内容的另一方面涉及延迟释放胶囊(例如,有或没有包含于其中的内容物的独立式胶囊),所述延迟释放胶囊包括:包括水溶性聚合物且限定内部胶囊容积的胶囊壳,其中:(i) 所述胶囊壳具有约100 μm 至约5000 μm 的范围内的壁厚,(ii) 所述胶囊壳包括针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A) 容许在内部胶囊容积和胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B) 限制在内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通,并且(iii) 所述胶囊壳具有基本均匀的壁厚。

[0019] 根据下面详细描述和附图的论述,其它方面和优点将对本领域普通技术人员而言是显而易见的。尽管组合物和方法容许各种形式的实施方式,但是此后的描述包括具体实施方式,应理解本公开内容为说明性的,且不在将本发明限于本文描述的具体实施方式。

附图说明

[0020] 各种公开的方法、过程、组合物和制品的以下详细描述参照附图,其中:

[0021] 图1是用于递送根据本公开内容的水敏性组合物的延迟释放胶囊的侧剖视图。

[0022] 图2是用于水性递送与根据本公开内容的另一组合物组合的延迟释放胶囊的水溶性小袋制品的侧剖视图。

[0023] 图3是根据本公开内容的具有基本均匀的壁厚的延迟释放胶囊壳的一个实施方式的侧剖视图。

[0024] 图4是根据本公开内容的具有基本均匀的壁厚的延迟释放胶囊壳的另一实施方式的侧剖视图。

[0025] 图5是根据本公开内容的具有基本均匀的壁厚的延迟释放胶囊壳的另一实施方式的侧剖视图。

具体实施方式

[0026] 本文公开了用于延迟释放包含于其中的活性成分的胶囊、包含该胶囊的递送小袋以及用于使用胶囊(例如,以提供延迟释放无机漂白剂到水性洗衣洗涤介质中)的相关方法。

[0027] 为了实现碱性活性剂在洗涤周期中的延迟释放,水溶性膜小包必须缓慢溶解并且在标称40°C下在15~20分钟内保持基本完整。还必须使单位剂量小包系统的组分彼此化学相容或彼此化学隔离以防止与所包装的材料发生任何化学或物理变化。

[0028] 用于制备小包的一些水溶性聚合物膜在这种洗衣洗涤周期期间将不完全溶解,膜残余物留在洗涤液内的物品上,或将过早溶解,导致在其它活性剂存在下可变得不稳定的某些洗衣添加剂(例如,酶)的功效下降。

[0029] 基于PVOH的水溶性聚合物膜可经历溶解特性的改变。本领域技术人员已知在共聚(乙酸乙烯酯/乙醇)聚合物中的乙酸酯基团可通过酸或碱水解而水解。当水解度增加时,由PVOH均聚物树脂制成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,需要用于完全溶解的热水温度)。因此,PVOH均聚物树脂暴露于碱性环境(例如,由洗衣漂白添加剂造成)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)中的一种类型转化为缓慢和/或不完全溶解于水性环境中的一种类型,可能在洗涤周期结束时产生未溶解的聚合物残余物。在仅基于由商业PVOH均聚物树脂代表的乙酸乙烯酯/醇共聚物的膜的应用中这是一个固有弱点。

[0030] 具有侧位羧基的PVOH共聚物树脂(例如乙醇/水解的丙烯酸甲酯钠盐树脂),可在邻近侧位羧基和醇基之间形成内酯环,因而减少PVOH共聚物树脂的水溶解度。在诸如洗衣漂白添加剂的强碱存在下,内酯环可在相对温暖(周围环境)和高湿度条件打开(例如,通过内酯环-打开反应以形成具有增加的水溶解度的相应的侧位羧基和醇基),历时数周的过程。因此,与对于PVOH均聚物膜观察到的效应相反,据信由于在储存期间膜与小袋内的碱性组合物之间的化学相互作用,这种PVOH共聚物膜可变得更易溶解。因此,随着它们老化,小包可在热洗涤周期(标称40°C)期间变得越来越容易过早溶解,并且可由于漂白剂的存在和所产生的pH影响转而降低某些洗衣活性剂的功效。

[0031] 用于递送相对于衣物洗涤剂具有延迟的漂白剂的水溶性/反应性/可分散的小袋和小包的技术现状包括使用由聚乙烯醇(PVOH)膜制成的多隔室水溶性小袋,其中包含固体的第二小袋比第一小袋溶解得更慢,如在美国专利第6,727,215号和美国专利公告第2009/0011970号和2010/0192086号中所述。另外,向漂白剂或漂白活化剂的粉末施加的各种不同的化学涂层作为延迟释放的方式描述于美国专利第4,725,378号;5,965,505号;和5,755,992号中。

[0032] 利用PVOH膜以递送碳酸钠和过碳酸钠的商业产品可将(多个)针孔并入到膜表面中以允许气体逸出并保持小袋内的环境压力。这通常是警示步骤,因为过碳酸钠可产生氧

气作为分解当过碳酸钠与水或潮湿空气和相对温暖的环境条件接触时产生的过氧化氢的副产物。针孔在约1mm直径时可从较小的针孔(直径为微米)变化到相对较大的针孔。然而,已知没有包括具有针孔的PVOH的商业产品在标称40℃水洗衣应用中试图延迟释放无机漂白剂材料。

[0033] 图1示出了用于递送根据本公开的水敏性组合物300(例如,单独的无机漂白剂,或与漂白活化剂和/或漂白催化剂组合的无机漂白剂)的延迟释放胶囊100。胶囊100包括限定内部胶囊容积250的胶囊壳200,水敏性组合物300包含于所述内部胶囊容积中。胶囊壳200适合地由如下所述的水溶性聚合物组合物形成。如图所示,胶囊壳200包括第一右壳元件210(例如,相当于典型胶囊填充和封盖操作的顶部元件)和第二左壳元件220(例如,相当于典型胶囊填充和封盖操作的底部元件),两者均适合地由水溶性聚合物组合物(例如,相同或不同的聚合物组合物)形成,并且通常为圆柱形形状,在一端具有半球状外壳。壳元件210、220被设定大小和形状以使它们在密封界面215一起配合(例如,沿着它们的圆柱形轴线)从而共同限定胶囊壳200和内部胶囊容积250。胶囊壳200具有壁厚T,其适当地在约100 μ m至约5000 μ m的范围内。可选地,厚度T在整个胶囊壳200上基本上是均匀的。可选地,厚度T可作为位置的函数变化,例如基于壳元件210、220的重叠(例如,如厚度T₁所示)和/或基于特定的制造方法(例如,如端壁厚T₂所示,T₂可以不同于如图1中T所示的侧壁厚)。

[0034] 胶囊壳200包括针孔240。在所示的实施方式中,针孔240位于第一壳元件220的半球状基底中。在其它实施方式中,针孔240可位于任意或多个壳元件210、220中(例如,当胶囊壳200包括多个针孔240时)。类似地,针孔240可位于胶囊壳200上的任意期望位置(例如,端壁、侧壁)处。显示针孔240具有直径D(例如,表示圆形针孔的圆形直径或非圆形针孔的水力直径(D_H))和长度L(例如,对应于在针孔240附近的局部的胶囊壳200的壁厚T)。针孔240被设定大小和形状以容许气体在内部胶囊容积250和胶囊壳200外部的环境E_c之间流体相通。因此针孔240允许在与水接触后由水敏性组合物300产生的任何气体从胶囊壳200释放,而壳200没有明显的压力积聚和/或损坏或变形。尽管容许气体流体相通,但是针孔240被设定大小和形状以限制或防止内部胶囊容积250和外部环境E_c之间液体流体相通。因而针孔240防止液态水进入内部胶囊容积250,例如当胶囊100置于水性液体介质中(即,防止在延迟时间窗期间液体进入直至水性液体介质最终溶解胶囊壳200以释放水敏性组合物300到介质中)。

[0035] 图2示出了用于水性递送与另一组合物460组合的胶囊100的制品,特别是其中胶囊100的内容物300的递送相对于组合物460要延迟。在一类实施方式中,胶囊100包括单独的无机漂白剂,或与漂白活化剂和/或漂白催化剂组合的无机漂白剂,作为其水敏性组合物300,并且组合物460包括一种或多种洗衣组合物,例如洗涤剂、织物柔软剂、漂白活化剂、漂白催化剂等(例如,漂白活化剂和漂白催化剂独立地可与无机漂白剂组合或分离)。在图2中,水溶性小袋400由水溶性膜410(例如,冷水可溶性膜)形成,显示其具有第一(或顶部)膜元件412和第二(或底部)膜元件414。膜元件412、414被密封(例如,热密封和/或溶液密封)以限定包含胶囊100和组合物460的内部小袋容积450。水溶性膜410包括针孔440,所述针孔被设定大小和形状以容许在内部小袋容积450和水溶性小袋400外部的环境E_p之间流体相通。小袋针孔440可与壳针孔240同等大小,但是其不需抵抗液体流体相通,因为水溶性膜410比胶囊100相对快速溶解,并且胶囊100提供水敏性组合物300的任意延迟释放性质的大

量持续时间。

[0036] 胶囊100布置在内部小袋容积450内以使其针孔240与水溶性小袋针孔440流体相通。这容许在内部胶囊容积250内产生的气体通到内部小袋容积450(或,等效地,外部胶囊环境 E_C)中并随后通到外部小袋环境 E_P 中。如图2中所示,膜410可被定形且被密封以提供内部小袋容积450的物理分离的第一隔室452和第二隔室454。第一隔室452限定小袋针孔440且包含胶囊100,而第二隔室454包含组合物460并且适合地不与小袋针孔440或外部小袋环境 E_P 流体相通。

[0037] 可在用于洗涤衣物的方法中使用胶囊和含胶囊小袋。通过将水、衣物、洗衣组合物(例如,洗涤剂)和根据本公开内容的胶囊组合并且包括无机漂白剂组合物,在洗涤容器中首先形成水性洗涤介质。可将洗涤介质组分以任意期望次序且以任意期望相对量(例如,包括根据待洗的衣物的类型和量对应于制造商说明书的相对量的水、洗涤剂和无机漂白剂)向常规洗衣机添加。适当地,以上文所述的水溶性小袋制品的形式组合添加胶囊和洗衣组合物。然后,通常以任意合适的选定的洗涤时间和温度(例如,约30分钟或45分钟至约60分钟或75分钟的洗涤周期,可选地随后约10分钟或20分钟至约30分钟或40分钟的漂洗周期;约20°C、40°C或60°C的洗涤温度)在水性洗涤介质中洗涤衣物。在洗涤的同时,胶囊延迟释放无机漂白剂组合物到水性洗涤介质中直到达到至少约10分钟的洗涤周期延迟时间(例如,从胶囊或含胶囊小袋与水介质组合的时间测量)。在各种实施方式中,洗涤周期延迟时间可为至少约10分钟、12分钟、14分钟或15分钟和/或长达约14分钟、16分钟、18分钟、20分钟或25分钟。在洗涤结束时(例如,在洗涤周期和漂洗周期中的任一者或两者之后),衣物不含由于胶囊壳的不完全溶解而产生的可见残余物(例如,经目视检查)。

[0038] 更一般地,可在用于延迟释放水敏性组合物到水性液体介质中的方法中使用胶囊和含胶囊小袋。将根据本公开内容且包括清洗组合物(例如,单独或与漂白活化剂和/或漂白催化剂组合的洗衣或洗碗碟组合物,例如无机漂白剂)的胶囊首先添加至包括水的水性液体介质。一方面,水性液体介质可为由如上所述的组分形成且包括如上所述的组分(例如,进一步包括衣物和衣物洗涤剂组合物,其中胶囊包括无机漂白剂)的水性洗衣洗涤介质。在另一方面,水性液体介质可为水性洗碗碟介质,例如,除胶囊之外还包括洗碗碟洗涤剂组合物(例如,其可包括在其中的无机漂白剂和/或另一种延迟释放洗碗碟添加剂,例如漂洗助剂)。例如,水性洗碗碟介质可在常规洗碗碟机洗涤容器的洗涤盆中形成(例如,通过向洗涤容器直接添加胶囊,或通过向在启动洗涤周期后或在洗涤周期的预定阶段将胶囊释放到洗涤容器中的隔室添加胶囊)。洗碗碟介质在洗涤周期期间在整个洗涤容器中循环(例如,使用泵驱动的喷射机和重力再循环)从而接触并清洗包含于洗涤容器中的餐具(例如,碗碟、玻璃器皿、银器、厨房用具、炊具和其它餐具)。适当地,胶囊与洗涤剂组合物(例如,衣物洗涤剂组合物、洗碗碟洗涤剂组合物)组合,例如以上述水溶性小袋制品(例如,洗涤剂组合物在一个小袋隔室中且胶囊在另一小袋隔室中)的形式向水性液体介质添加。然后,通常以任意合适的选定的时间和温度(例如,在洗涤周期中,例如约30分钟或45分钟至约60分钟或75分钟的洗衣或洗碗碟洗涤周期,可选地随后约10分钟或20分钟至约30分钟或40分钟的漂洗周期;约20°C、40°C或60°C的洗涤温度)将胶囊壳溶解于水性液体介质中以释放清洗组合物到水性液体介质中。在溶解期间,胶囊延迟释放清洗组合物到水性液体介质中直到向水性液体介质添加胶囊之后达到选定的延迟时间(例如,其中可以基于胶囊壁厚为一组给

定的水性液体介质条件选择期望延迟时间)。在各种方面,延迟时间可为至少约10分钟、12分钟、14分钟或15分钟和/或长达约14分钟、16分钟、18分钟、20分钟或25分钟。在将胶囊用于延迟释放清洗组合物的清洗周期结束时(例如,在洗涤周期和漂洗周期的任一者或两者后),正在清洗的物品(例如,衣物、餐具)不含由于胶囊壳的不完全溶解而产生的可见残余物(例如,经目视检查)。

[0039] 除非另有说明,否则预期所公开的胶囊、包含胶囊的递送小袋以及相关方法包括下文进一步描述的另外任选的要素、特征和步骤(包括附图和实施例中所示的那些)中的一个或多个的任意组合的实施方式。

[0040] 在任意实施方式中,胶囊和/或水溶性小袋可包含于胶囊中的组合物(一般为水敏性组合物)以及于小袋中的不同组合物。组合物可选自液体、固体或它们的组合。如本文所使用的,“液体”包括自由流动的流体以及糊精、凝胶、泡沫和奶油冻(mousses)。液体的非限制性实例包括轻型和重垢液体洗涤剂组合物、织物增强剂、常用于洗衣的洗涤剂凝胶、漂白剂和洗衣添加剂。气体(例如悬浮气泡)或固体(例如颗粒)可包括在所述液体内。如本文所使用的“固体”包括但不限于粉末、团聚体和它们的混合物。固体的非限制性实例包括:颗粒、微胶囊、珠粒、条状物和珠光球。固体组合物可提供工艺益处,包括但不限于,彻底洗涤益处、预处理益处和/或美学效应。

[0041] 例如,在任意以洗衣为中心的实施方式中,组合物可选自液态轻垢和液态重垢液体洗涤剂组合物、粉状洗涤剂组合物、织物增强剂、常用于洗衣的洗涤剂凝胶和漂白剂(例如,有机或无机漂白剂)以及洗衣添加剂的组中。

[0042] 如本文所使用,与胶囊壳和/或封闭胶囊的水溶性小袋中的针孔相关的“气体流体相通”表示被设定大小以容许跨越针孔边界的对流性和扩散性气体质量运输的开口。尽管本文公开的胶囊和小袋可由易受气体物质跨越它们的固体边界扩散性质量运输到它们的内部容积中和/或运出它们的内部容积影响的材料形成,但是此类运输不同于针孔所容许的气体流体相通。

[0043] 如本文所使用,术语“均聚物”通常包括具有单一类型的单体重复单元的聚合物(例如,由或基本上由单一单体重复单元组成的聚合物链)。对于PVOH的具体情况,术语“均聚物”(或“PVOH均聚物”)进一步包括具有乙烯醇单体单元和乙酸乙烯酯单体单元分布(取决于水解度)的共聚物(例如,聚合物链由或基本上由乙烯醇和乙酸乙烯酯单体单元组成)。在100%水解的极限情况中,PVOH均聚物可包括仅具有乙烯醇单元的真正均聚物。

[0044] 如本文所使用,术语“共聚物”通常包括具有两种或更多种类型的单体重复单元的聚合物(例如,由或基本上由两个或更多个不同单体重复单元组成(无论作为无规共聚物、嵌段共聚物等)的聚合物链)。对于PVOH的具体情况,术语“共聚物”(或“PVOH共聚物”)进一步包括具有乙烯醇单体单元和乙酸乙烯酯单体单元分布(取决于水解度)以及至少一种其它类型的单体重复单元的共聚物(例如,由或基本上由乙烯醇单体单元、乙酸乙烯酯单体单元和一个或多个其它单体单元组成的三(或更多)聚合物链)。在100%水解的极限情况中,PVOH共聚物可包括具有乙烯醇单元和一个或多个其它单体单元,但无乙酸乙烯酯单元的共聚物。

[0045] 如本文所使用,术语“包含”指示除了指定的那些之外,可能还包含其它试剂、元件、步骤或特征。

[0046] 如本文所使用且除非另有说明,否则术语“wt.%”和“wt%”意指以整个膜的重量计的“干燥”(非水)份(当适用时)或以包封在小袋内的整个组合物的重量计的份(当适用时)的鉴定要素的组成。如本文所使用且除非另有说明,否则术语“phr”意指水溶性膜中每一百份水溶性聚合物(或树脂;无论PVOH或其它)的份数的鉴定要素的组成。

[0047] 本文列出的所有范围包括所有可能的范围子集和这些子集范围的任意组合。除非另有说明,否则在默认情况下,这些范围包含所述端点。当提供了值的范围时,应理解,在该范围的上限和下限之间的每个中间值和在该所述范围中的任何其它所述的值或中间值都包含在本公开内容内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括在较小范围内,并且也包含在本公开内容内,受所述范围内的任意明确排除的限制。当所述的范围包含一个或两个限值时,排除那些包括的限值中的任一个或两个的范围也考虑为本公开的一部分。

[0048] 胶囊壳

[0049] 图1中阐述的且上文大致描述的胶囊壳200易受各种细化方案和实施方式影响。

[0050] 胶囊100和壳200被适当地设定大小以包含单位剂量的包含于其中的水敏性组合物300。例如,内部胶囊容积250可在约0.1ml至约100ml的范围内(例如,更一般地为至少约0.1ml、1ml、5ml、10ml或15ml和/或高达约10ml、15ml、20ml、30ml、50ml或100ml)。可选地,对于如本文所述且如下文实施例中阐述的洗衣应用(例如,以递送无机漂白剂),除了刚描述的那些值和范围之外,内部胶囊容积250可在约5ml或10ml至约30ml或50ml的范围内。

[0051] 如上所述,针孔240被设定大小和形状从而(i)容许在内部胶囊容积250和胶囊壳200外部的环境 E_c 之间的气体流体相通,并且(ii)限制或防止在内部胶囊容积250和外部环境 E_c 之间液体流体相通。通过包含胶囊壳200中的一个或多个针孔240,胶囊100允许产生的气体逸出而不损害通过胶囊100的厚壁构造而提供的延迟释放性质。针孔240可具有在约10 μm 至约1500 μm 的范围内(例如,更一般地为至少约10 μm 、50 μm 、100 μm 、200 μm 或500 μm 和/或高达约100 μm 、200 μm 、500 μm 、1000 μm 或1500 μm)的直径(D;圆柱形直径或等效水力直径),例如,以提供有效的水渗透屏障,同时容许内部产生的气体逸出。合适的针孔大小可选地或另外可被表示为胶囊壁厚(即,针孔240通道的长度L)相对于针孔240的直径D的比率。通常,胶囊壳壁厚T或通道长度L越小,适用于气体对液体(gas-vs.-liquid)选择性流体相通的针孔直径D越小,反之亦然。例如,针孔240可具有这样的长度(L)和直径(D),其相应的L/D比在约0.01、0.2或1至约5、10或100的范围内(例如,更一般地为至少约0.01、0.1、0.2、0.5或1和/或高达1、2、5、10、20、50或100)。

[0052] 除了上文所述的针孔240的特别合适的大小值之外,基于胶囊100的各种期望功能性质可选择特定应用中针孔240的大小。例如,可选择针孔的长度(L)、大小或直径(D)和/或比率L/D以使它/它们对应于包含于胶囊中的微粒或粉末水敏性组合物300的大小是足够小的,从而防止组合物300颗粒在储存期间逸出或在向水性介质添加胶囊之后过早逸出。此外或可选地,针孔240可以足够大/短以促进产生的气体快速逸出到外部环境(例如,防止气体聚集和与其相关的物理胶囊100损坏)。类似地,针孔240可以足够小/长以在典型洗衣条件下(例如,压力和温度;例如针对水或水类物质在液态水或水性洗衣清洗混合物的粘度和密度方面)限制或防止液体从外部环境通到内部胶囊容积。

[0053] 针孔240可以通过任意适合的方式并入胶囊壳结构200中。如实施例中所述,通过在已形成基本壳200结构后用期望规格的针刺穿壳200,从而向胶囊壳200添加针孔240。在

另一个实施方式中,胶囊壳200可包括如原先形成的针孔240。例如,限定一种或多种壳200组分的期望壁几何结构的模具可包括针孔240元件,从而在制模期间形成针孔240。

[0054] 可基于用于释放水敏性组合物300的期望延迟时间(例如,最小、最大或范围)和/或壳200完全溶解于其释放介质中的胶囊的最长时间,在给定的应用中选择胶囊壳200的壁厚T。例如,壁厚可在约100 μm 或250 μm 至约1500 μm 或5000 μm 的范围内(例如,更一般地为至少约100 μm 、200 μm 、250 μm 、500 μm 、750 μm 或1000 μm 和/或高达约1000 μm 、1250 μm 、1500 μm 、2500 μm 、2500 μm 、3800 μm 或5000 μm ;至少约5密耳、8密耳、10密耳、20密耳、30密耳或40密耳和/或高达约40密耳、50密耳、60密耳、80密耳、100密耳、150密耳或200密耳的近似密耳等效范围)。前述的那些值和范围适合用于这样的胶囊,所述胶囊旨在用于递送本文所述的洗衣应用中的无机漂白剂。所公开的壁厚值和范围可表示基本上跨越胶囊壳200的整个表面的胶囊壳200的平均(例如平均表面积)厚度和/或胶囊壳200的局部厚度值。在两个或更多个配合的壳元件共同限定胶囊壳200的情况下,配合的壳元件可共同满足整体的胶囊壳的性质(例如,例如壁厚、平均壁厚、壁均匀性等)。

[0055] 图1中所示的胶囊壳200通常具有壁厚T;然而,由于在密封界面215处的重叠构造,壳200具有由T₁表示的非均匀厚度的一些区域。如下文实施例中所述的,具有一定程度的壁厚非均匀性的胶囊100可呈现有利的延迟释放和溶解性质。

[0056] 在其它实施方式中,胶囊壳200可被配置成具有基本均匀的壁厚T。基本均匀的壁厚T可促进胶囊壳200的均匀和完全崩解。总壁厚的均匀性也有助于限制未溶解的胶囊壳200聚合物经受可在最终释放出水敏性组合物300时产生的腐蚀性碱性环境的程度。对于部分水解的PVOH的具体情况,暴露于碱性环境可进一步水解未溶解的PVOH树脂,使其相对更不可溶(尤其在冷水中),并且产生例如在洗衣洗涤周期结束时保留的残余物。壁厚的均匀性允许胶囊壁溶解并以均匀方式薄化,以使在最后的胶囊壳100崩解和组合物300释放后,任何剩余的壳200元件的壁厚尽可能薄,从而使未溶解的聚合物树脂暴露于腐蚀性环境的重量降至最小。均匀溶解还增加任何剩余的胶囊壳聚合物的表面积与体积之比,这使得在洗涤周期期间更可能完全溶解。

[0057] 显著的壁均匀性的特征可在于,例如,在基本上跨越整个胶囊壳200的平均壁厚的约50%内的局部厚度T(例如,以表面积权重的平均壁厚)。更具体地,局部厚度T可在平均壁厚的约1%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、或50%内,例如如跨越至少80%、90%、95%、98%、或99%的外部壳200的表面积测量。在另一方面,壁均匀性的特征可在于在释放内容物之前胶囊壳200的基本均匀溶解,例如,其中至少80%、90%、95%、98%或99%的壳物质在释放水敏性组合物300之前溶解。

[0058] 图3~5阐述了具有基本均匀的壁厚T的可替代的胶囊壳200实施方式。

[0059] 在图3中,与图1的实施方式类似,胶囊壳200包括第一壳元件210和第二壳元件220,其在制造期间彼此配合以共同形成壳200。如图所示,在壳元件210、220的半球状端壁处的壁厚为壳元件210、220的侧壁区域的壁厚的大约两倍。具有一半端壁厚的侧壁区域充当元件210、220之间的密封区。一旦两个壳元件210、220在密封界面215处配合在一起,侧壁区域的厚度就组合以形成与端壁处的壁厚相同的壁厚,从而产生呈其装配形式的具有均匀的壁厚T的胶囊壳200。

[0060] 图4的实施方式与图3的实施方式类似,因为胶囊壳200的胶囊壳元件210、220的侧

壁区域比相应的端壁区域薄。然而,并不是具有均匀厚度的侧壁,而是侧壁具有作为轴向位置的函数的递减的厚度,但互补的侧壁共同组合以形成与端壁处的壁厚相同的壁厚,从而产生呈其装配形式的具有均匀的壁厚T的胶囊壳200。

[0061] 图5阐述了又一实施方式,其中胶囊壳200由共同限定装配壳200中的均匀壁厚T的多个壳元件210、220、230形成。在图5中,第一和第二壳元件210、220具有如图3的实施方式中的较薄的侧壁区域,但是它们通过第三圆柱形内壳元件230在装配壳体中配合。例如,在期望具有特定的与水敏性组合物300的化学相容性的内部衬里表面的实施方式中,内壳元件230可由与壳元件210、220相同或不同的水溶性聚合物组合物形成。

[0062] 除了提供均匀的壁厚之外,图3~5的实施方式的另一优势是它们提供密封区的高的接触表面积,确保在装配胶囊100中不透水的密封。胶囊壳200可通过密封区域的高表面面积的摩擦力、使用水(或其它密封溶液)、或使用允许壳元件210、220一旦联接就锁在一起而不损害不透水密封的表面隆起或突起(未示出)而密封。此外,如果溶液(例如水,或包括水)要用于溶液密封壳元件210、220,则其可以以这样的方式应用:离水敏性组合物300足够远以防止任何非预期的与它的相互作用(即,其中组合物300将在密封时存在于内部胶囊容积250中,即使未示于图3~5中)。

[0063] 如在图3~5中进一步显示,针孔240可置于第一(或“顶部”)壳元件210中,而不是如图1中所示的第二(或“底部”)壳元件220(或除其之外)。“顶部”和“底部”壳元件210、220是反映实际上装配胶囊100的方式的相对术语:水敏性组合物300置于第二(底部)壳元件220中,则第一(顶部)壳元件210在轴向上与第二(底部)壳元件220可滑动地啮合以将两个元件210、220密封在一起并且界定装配胶囊100与包含于其中的组合物300。当第一(顶部)元件210被压在第二(底部)元件220上时,针孔240在第一(顶部)壳元件210中的放置在制造/装配期间允许空气逸出。这增加了可生成胶囊200的容易性和速度,并且避免了在制造/装配期间对胶囊100的内部增压。

[0064] 水溶性聚合物组合物

[0065] 本领域中熟知水溶性聚合物组合物、在其中使用的可选成分以及其制备方法,不管用于制备如已知的相对薄的水溶性膜(例如,如小袋材料)还是本文教导的形成树脂结构的相对厚的水溶性膜,例如胶囊(例如,如胶囊材料)。

[0066] 在一类实施方式中,水溶性聚合物组合物包括聚乙烯醇(PVOH),包括其均聚物(例如,包括基本上仅乙烯醇和乙酸乙烯酯单体单元)和其共聚物(例如,包括除了乙烯醇和乙酸乙烯酯单元之外的一种或多种其它单体单元)。PVOH为一般通过聚乙酸乙烯酯的醇解(通常被称为水解或皂化)制备的合成树脂。完全水解的PVOH(其中几乎所有的乙酸酯基团都被转化成醇基)是强氢键键合的高度结晶的聚合物,其仅溶解于大于约140°F(60°C)的热水中。如果允许在聚乙酸乙烯酯(水解之后保持足够数量的乙酸酯基团,则将PVOH聚合物称为部分水解的,其氢键键合更弱且结晶更少,并且可溶于低于约50°F(10°C)的冷水中。中间的冷或热水可溶性聚合物组合物可包括例如,中间的部分水解的PVOH(例如,具有约94%至约98%的水解度),且仅可容易地溶解于温水中,例如,在约40°C或更高的温度下快速溶解。完全水解和部分水解的PVOH类型通常被称为PVOH均聚物,但部分水解的类型在学术上为乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物。

[0067] 包含于本公开的水溶性聚合物组合物中的PVOH的水解度(DH)可在约75%至约

99%的范围内(例如,约79%至约92%、约86.5%至约89%、或约88%,例如对于冷水可溶性组合物)。当水解度降低时,由树脂制成的聚合物组合物在低于约20°C的温度下将具有减小的机械强度但更快的溶解度。当水解度增加时,由聚合物制成的聚合物组合物将在物理上趋于更强,并且热成形性将趋于下降。可以选择PVOH的水解度以使聚合物的水溶解度是温度依赖性的,因此由聚合物、任何增容剂聚合物和额外成分制成的聚合物组合物的溶解度也受影响。在一种选择中,聚合物组合物为冷水可溶的。在低于10°C的温度下可溶于水中的冷水可溶性聚合物组合物可包括水解度在约75%至约90%的范围内、或在约80%至约90%的范围内、或在约85%至约90%的范围内的PVOH。在另一种选择中,聚合物组合物为热水可溶的。在至少约60°C的温度下可溶于水的热水可溶性聚合物组合物可包括水解度至少为约98%的PVOH。

[0068] 除了PVOH之外或在PVOH的替代方案中使用的其它水溶性聚合物可包括但不限于改性聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、水溶性丙烯酸酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、普鲁兰糖(pullulan)、水溶性天然聚合物(包括但不限于瓜尔胶、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,乙氧基化淀粉和羟基丙基化淀粉)、前述的共聚物以及任何前述的组合。另外其它水溶性聚合物可包括聚环氧烷、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、聚氨基酸、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、麦芽糊精和聚甲基丙烯酸酯。此类水溶性聚合物(不论PVOH还是其它)可从多种来源商业可得。任何前述水溶性聚合物一般适于用作成膜聚合物。特别适合用于胶囊壳的水溶性聚合物包括热或熔融可加工的那些,例如聚乙烯醇、聚乙烯亚胺、聚乙烯基吡咯烷酮、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、它们的共聚物、它们的共混物及它们的组合。通常,水溶性聚合物组合物可包括前述树脂的共聚物和/或共混物。

[0069] 例如,水溶性聚合物可以以约30wt.%或50wt.%至约90wt.%或95wt.%的范围内的量包含于聚合物组合物中。例如,水溶性聚合物与所有增塑剂、增容剂和二次添加剂的总量的重量比可在约0.5至约18、约0.5至约15、约0.5至约9、约0.5至约5、约1至3、或约1至2的范围内。

[0070] 用于本文所述的聚合物组合物(包括但不限于PVOH聚合物)的水溶性聚合物的特征可为在约3.0cP至约27.0cP、约4.0cP至约23.0cP、约4.0cP至约15cP、或约6.0cP至约10.0cP的范围内的粘度。聚合物的粘度通过使用如英国标准EN ISO15023-2:2006Annex E Brookfield测试方法中所述的具有UL适配器的Brookfield LV型粘度计测量新鲜制备的溶液来测定。规定4%水性聚乙烯醇溶液在20°C下的粘度是国际惯例。除非另有说明,否则本文指出的以cP计的聚合粘度应理解为指的是4%水性水溶性聚合物溶液在20°C下的粘度。

[0071] 在本领域中熟知,水溶性聚合物(PVOH或其它)的粘度与相同聚合物的重量平均分子量(\overline{M}_w)相关,且粘度通常用作 \overline{M}_w 的指标(proxy)。因此,水溶性聚合物的重量平均分子量可在约30,000至约175,000、或约30,000至约100,000、或约55,000至约80,000的范围内。

[0072] 水溶性聚合物组合物可包含以适合其预期用途的量的其它辅助剂和加工助剂,例

如但不限于,增塑剂、增塑剂增容剂、表面活性剂、润滑剂、脱模剂、填料、增量剂、交联剂、防结块剂、抗氧化剂、防粘剂、消泡剂、纳米颗粒(例如分层硅酸盐型纳米粘土(例如,钠基蒙脱石))、漂白剂(例如,焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或其它)以及其它功能性成分。优选包括增塑剂的实施方式。此类试剂的量单独或总体地可高达约50wt.%、20wt.%、15wt.%、10wt.%、5wt.%、4wt.%和/或至少0.01wt.%、0.1wt.%、1wt.%或5wt.%。

[0073] 增塑剂可包括但不限于羟基化增塑剂,例如甘油、双甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、高至400MW的聚乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、聚醚多元醇、2-甲基-1,3-丙二醇、乳酸、乙醇胺和它们的混合物。不论对于单一增塑剂还是增塑剂的组合,此类增塑剂(例如,不论室温下的液体形式或其它形式)都可以以约10phr或25phr至约30phr或50phr、约30phr至约45phr、或约35phr至约40phr的范围内的量包含在水溶性聚合物组合物中。水溶性聚合物组合物可选地或另外包括糖醇增塑剂,例如包括异麦芽糖、麦芽糖醇、山梨糖醇、木糖醇、赤藓糖醇、核糖醇(adonitol)、卫矛醇、季戊四醇、甘露醇和它们的组合。不论对于单一糖醇增塑剂还是糖醇增塑剂的组合,糖醇增塑剂都可以以约5phr至约35phr、约5phr至约25phr、约10phr至约20phr、或约10phr至约15phr的范围内的量包含在聚合物组合物中。增塑剂的总量可以在约5wt.%或10wt.%至约30wt.%或40wt.%、或约15wt.%至约35wt.%、或约20wt.%至约30wt.%的范围内,例如约25wt.%。

[0074] 合适的表面活性剂可包括非离子、阳离子、阴离子和两性离子类别。合适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、叔炔属二醇和烷醇酰胺(非离子表面活性剂)、聚氧乙烯化胺、季铵盐和季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子表面活性剂)和氧化胺、N-烷基甜菜碱和磺基甜菜碱(两性离子表面活性剂)。其它合适的表面活性剂包括二辛基磺基琥珀酸钠、甘油和丙二醇的乳酸化脂肪酸酯、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、甘油和丙二醇的乙酰化脂肪酸酯,和脂肪酸的乙酰化酯以及它们的组合。在各种实施方式中,水溶性聚合物组合物中表面活性剂的量在约0.1wt.%至2.5wt.%、可选地约1.0wt.%至2.0wt.%的范围内。

[0075] 合适的润滑剂/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、脂肪胺乙酸酯和脂肪酰胺。优选的润滑剂/脱模剂为脂肪酸、脂肪酸盐和脂肪胺乙酸酯。在一类实施方式中,水溶性聚合物组合物中润滑剂/脱模剂的量在约0.02wt.%至约1.5wt.%、可选地约0.1wt.%至约1wt.%的范围内。

[0076] 合适的填料/增量剂/防结块剂/防粘剂包括但不限于,淀粉、改性淀粉、交联的聚乙烯吡咯烷酮、交联的纤维素、微晶纤维素、二氧化硅、金属氧化物、碳酸钙、滑石和云母。优选的材料为淀粉、改性淀粉和二氧化硅。在一类实施方式中,水溶性聚合物组合物中填料/增量剂/防结块剂/防粘剂的量在约0.1wt.%至约25wt.%、或约1wt.%至约10wt.%、或约2wt.%至约8wt.%、或约3wt.%至约5wt.%的范围内。在不存在淀粉的情况下,合适的填料/增量剂/防结块剂/防粘剂的优选范围为约0.1wt.%或1wt.%至约4wt.%或6wt.%、或约1wt.%至约4wt.%、或约1wt.%至约2.5wt.%。

[0077] 水溶性聚合物组合物可进一步具有至少4wt.%,例如在约4至约10wt.%的范围内的残留水分含量,如通过卡尔费歇尔(Karl Fischer)滴定法测量。

[0078] 水溶性聚合物组合物(例如膜)(包括包含胶囊壳的那些)的其它特征可在美国公

布第2011/0189413号和美国申请第13/740,053号中找到,其两者通过引用整体并入本文。

[0079] 成形和密封

[0080] 可根据本领域中已知的各种工艺将水溶性聚合物组合物成形到胶囊壳元件中。例如,可热加工的水溶性聚合物可被选择且通过熔融加工技术(例如,注塑成型)或热成形技术(下文描述的)形成。在一般注塑成型工艺中,将用于胶囊壳元件的水溶性聚合物组合物(例如,包括水溶性聚合物和诸如增塑剂等的任何额外添加剂)进料到加热桶中,混合,并压入模腔中,在此处其冷却并硬化至由模具限定的期望形状(例如,如附图中所示的各个壳元件210、220和230)。注塑成型工艺的合适的熔融和歧管温度可在约200°C至约220°C的范围内(例如,对于合适的可熔融加工的PVOH聚合物而言;其它水溶性聚合物的温度可以比各自聚合物的熔点高约10°C至约40°C)。桶尖温度可以在约250°C至约300°C的范围内(例如,比各自聚合物的熔点高约50°C至约150°C)。使桶的进料部分适当地保持凉快(例如,约40°C),并且注塑模具的典型温度为约60°C至约80°C。其它有用的热加工技术包括压缩成型;浇注片材的热成形、熔合沉积(例如,3D印刷)、颗粒喷洒和熔合。合适的用于胶囊壳形成的非热技术的实例包括溶剂浇注(例如,使用水作为溶剂)和涂覆(例如喷涂)工艺。

[0081] 还可根据本领域中已知的各种工艺,例如通过在热成形工艺中使用热,使水溶性聚合物组合物成形为膜(例如,以形成除了其它活性成分之外还包含延迟释放胶囊的小袋)。可使用任何合适的方法施加热。例如,在将膜进料到表面上之前或一旦在表面上,该膜可通过其穿过加热元件下方或通过热空气来直接加热。可选地,其可例如通过加热表面或将热物体施加到膜上来间接加热。可使用红外光加热膜。可将膜加热到约50°C至约150°C、约50°C至约120°C、约60°C至约130°C、约70°C至约120°C、或约60°C至约90°C的范围内的温度。可选地,可通过任何合适的方法润湿膜,例如在将其进料到表面上之前或一旦在表面上,通过喷洒润湿剂(包括水、膜组合物的溶液、膜组合物的增塑剂或前述的任意组合)到膜上来直接润湿,或通过润湿表面或通过润湿物体施加到膜上来间接润湿。

[0082] 一旦膜已被加热和/或润湿,它就可优选使用真空被引入到适当的模具中。用合适的组合物(例如,根据本公开的延迟释放胶囊、与其组合使用的洗衣组合物等)填充模塑膜可通过利用任何合适的方法来实现。例如,模塑膜可通过在线填充技术来填充。然后通过任何合适的方法使用第二膜将填充的敞开小包封闭,形成小袋。这可同时在水平位置和连续的匀速运动中完成。封闭可通过以下来实现:将第二膜(优选水溶性膜)连续供料在敞开小包上方和到其之上,然后,优选通常在模具之间并由此在小包之间的区域中,将第一膜和第二膜密封在一起。

[0083] 可利用密封小包和/或其单个隔室的任何合适的方法。此类方法的非限制性实例意指包括热密封、溶剂焊接、溶剂密封或湿密封以及它们的组合。通常,仅将形成密封的区域用热或溶剂处理。热或溶剂可通过任何方法施加,通常施加在封闭材料上,并且通常仅施加在形成密封的区域上。如果使用溶剂或湿密封或焊接,则可优选还施加热。优选的湿密封或溶剂密封/焊接方法包括将溶剂选择性施加到模具之间的区域上或在封闭材料上,通过例如将其喷洒或印刷到这些区域上,然后施加压力到这些区域上,以形成密封。例如可使用如上所述的密封辊和带(可选地还提供热)。

[0084] 形成的水溶性小包或小袋随后可通过切割装置来切割。切割可使用任何合适的方法实现。可优选切割也以连续方式进行,并且优选使用匀速,且优选同时处于水平位置。切

割装置可例如为尖锐物体或热物体,由此在热物件的情况下,除了切片之外或在切片的替代方式中,热物件`烧`穿膜/密封区。多隔室小袋的不同隔室可以以并排型式制造在一起,其中所得的结合的小袋可通过切割分离或不分离。可选地,可单独地制造隔室。应理解的是,通过使用适当的进料站,可以制造并入许多不同或特有的组合物和/或不同或特有的液体、凝胶或糊剂组合物的多隔室小袋,例如其中至少一个隔室包含根据本公开的延迟释放胶囊。

[0085] 水敏性组合物

[0086] 如上所述,本公开的胶囊对于包装(例如,直接接触)水敏性组合物(例如,碱性材料、清洗组合物)特别有利,尤其是在与液态水和/或水蒸气接触(例如,不论室温/环境温度或高温)时产气(例如,氧气)的那些。例如,无机漂白剂可在暴露于水(液体或气体)时产生过氧化氢气体,其转而可降解成水和氧气。可利用本公开的这个特征以保持包含不相容成分(例如,单独或与漂白活化剂和/或漂白催化剂和酶组合的水敏性无机漂白剂)的组合物彼此物理分离或隔离。据信此类隔离可扩大此类成分的使用寿命和/或减少物理不稳定性。

[0087] 由根据本公开的水溶性聚合物制备的胶囊,当与碳酸钠和过碳酸钠的1:1混合物接触时浸没于加热到40°C的温度的水中,随后胶囊完全溶解之后,如通过漂白剂相容性方法A(下文)所测定,有利地延迟释放包含于其中的水敏性组合物(例如碳酸钠或过碳酸钠漂白剂)至少3分钟、5分钟或8分钟,或者如通过漂白剂相容性方法B(下文)所测定,延迟释放至少9分钟、12分钟或15分钟。

[0088] 与延迟释放胶囊一起使用的合适的无机漂白剂包括碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐,以及过氧化氢合物(perhydrate)盐(例如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐)。无机漂白剂通常为碱金属盐(例如,锂盐、钠盐和/或钾盐)。无机漂白剂合适地包括与其相应的过氧化氢合物盐(例如,碳酸钠和过碳酸钠)组合的给定盐,例如两种组分的重量比为约1:1(例如,给定盐:过氧化氢合物盐的比率为约10:1或5:1至约1:5或1:10)。可包括呈结晶固体而无额外保护的无机漂白剂(例如,呈粉末形式而无物理保护,如在固体颗粒上或在固体的附聚团块周围的涂层)。可选地,无机漂白剂可被涂覆或以其它方式封装,例如用聚乙二醇(例如,PEG-6000)或本领域中已知的其它涂覆物质的保护性涂层。漂白活化剂和/或漂白催化剂(下文描述的)可包含于具有无机漂白剂的延迟释放胶囊中。可选地或此外,漂白活化剂和/或漂白催化剂(当使用时)可被储存和/或从无机漂白剂(例如,当与包含无机漂白剂的胶囊分离的水溶性小袋隔室中)单独递送。

[0089] 可通过将胶囊在控制的空气环境中储存一段时间以检查它们对其的响应,从而测试包含水敏性组合物的胶囊它们适应水暴露而无压力积聚或胶囊变形的能力。例如,当在80%相对湿度和38°C下与控制的空气环境(其反映加速老化环境以表征在延长期间内胶囊的货架期)接触时,一类水敏性组合物可产气。在一类实施方式中,在80%相对湿度和38°C下在控制的空气环境中储存4周的测试期后,胶囊壳在测试期期间基本上不变形(例如,在测试期期间和/或结束时不存在明显的或观察得到的胀气),但在测试期期间水敏性组合物产气。这种没有变形的特征可为相对于相应的初始胶囊壳容积或直径扩大20%、10%、5%、2%、1%或以下的最终胶囊壳内部或外部的容积或直径。

[0090] 清洗组合物

[0091] 在包含清洗或洗涤剂组合物(例如衣物、洗衣添加剂、织物增强剂和/或洗碗碟组

合物)的胶囊或小袋中,组合物可包含下列非限制性成分列表中的一种或多种:织物护理受益剂;去污酶;沉积助剂;流变学改性剂;助净剂;无机漂白剂(上文所述的)、有机漂白剂;漂白剂前体;漂白增效剂(或活化剂);漂白催化剂;香精和/或香精微囊(参见例如US 5,137,646);负载香精的沸石;淀粉封装的调和物(accord);聚甘油酯;增白剂;珠光剂;酶稳定体系;净化剂(包括阴离子染料的固定剂、阴离子表面活性剂的络合剂和它们的混合物);光学增白剂或荧光剂;聚合物(包括但不限于土壤释放聚合物和/或土壤悬浮聚合物);分散剂;消泡剂;非水性溶剂;脂肪酸;抑泡剂,例如硅酮抑泡剂(美国公布第2003/0060390 A1号,第65~77页);阳离子淀粉(US 2004/0204337A1和US 2007/0219111 A1);浮渣分散剂(US 2003/0126282 A1,第89~90页);染料;着色剂;乳浊剂;抗氧化剂;助水溶物,例如甲苯磺酸盐、异丙苯磺酸盐和萘磺酸盐;色粒(color speckle);着色珠粒、球状物或挤出物;粘土软化剂。这些成分中的任何一种或多种进一步描述于欧洲专利申请第09161692.0号、美国公布第2003/0139312A1号和美国专利申请第61/229981号中。此外或可选地,组合物可包含表面活性剂和/或溶剂体系,其各自在下面描述。

[0092] 洗涤剂组合物可包含例如按重量计约1%至80%的表面活性剂。所利用的去污表面活性剂可为阴离子、非离子、两性离子、两性型或阳离子型或者可包含这些类型的相容性混合物。在一类实施方式中,表面活性剂选自由阴离子、非离子和阳离子表面活性剂、及它们的混合物组成的组中。组合物可基本上不含甜菜碱表面活性剂。本文使用的洗涤剂表面活性剂的实例描述于美国专利3,664,961;3,919,678;4,222,905和4,239,659中。在另一类实施方式中,表面活性剂选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和它们的组合组成的组中。

[0093] 有用的阴离子表面活性剂本身可具有多种不同类型。例如,高级脂肪酸的水溶性盐,即“皂”,为本文中的组合物中的阴离子表面活性剂。这包括碱金属皂,例如包含约8至约24个碳原子、优选约12至约18个碳原子的高级脂肪酸的钠、钾、铵和烷基铵盐。皂可通过脂肪和油的直接皂化或通过游离脂肪酸的中和来制备。特别有用的是源自椰子油和牛油的脂肪酸的混合物的钠和钾盐,即钠或钾牛油和椰子皂。

[0094] 适合在本文使用的另外的非皂阴离子表面活性剂包括水溶性盐,优选在其分子结构中具有包含约10至约20个碳原子的烷基和磺酸或硫酸酯基的有机硫酸反应产物的碱金属和铵盐。(在术语“烷基”中包括酰基的烷基部分。)该组合成表面活性剂的实例包括:a)烷基硫酸钠、烷基硫酸钾和烷基硫酸铵,尤其是通过将高级醇(C₈-C₁₈)硫酸化而得的那些,例如通过还原牛油或椰子油的甘油酯所生成的那些;b)烷基聚乙氧基化硫酸钠、烷基聚乙氧基化硫酸钾和烷基聚乙氧基化硫酸铵盐,特别是其中烷基包含10至22个、优选12至18个碳原子,并且其中聚乙氧基链包含1至15个、优选1至6个乙氧基化物部分的那些;和c)其中以直链或支链构型的、烷基包含约9至约15个碳原子的烷基苯磺酸钠和烷基苯磺酸钾,例如,在美国专利2,220,099和2,477,383中描述的那些类型。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至13,简写为C₁₁-C₁₃LAS。

[0095] 非离子表面活性剂可选自式R₁(OC₂H₄)_nOH的那些中的一种或多种,其中R₁为C₁₀-C₁₆烷基或C₈-C₁₂烷基苯基,且n为3至约80。尤其预期C₁₂-C₁₅醇与约5摩尔至约20摩尔的环氧乙烷/摩尔醇的缩合产物,例如C₁₂-C₁₃醇与约6.5摩尔的环氧乙烷/摩尔醇缩合。

[0096] 本发明组合物中的溶剂体系可为包含单独的水或有机溶剂与水的混合物的溶剂

体系。有机溶剂可包括1,2-丙二醇、乙醇、甘油、二丙二醇、甲基丙二醇和它们的混合物。也可使用其它低级醇、C₁-C₄烷醇胺(例如单乙醇胺和三乙醇胺)。例如在本公开的无水固体实施方式中,可不存在溶剂体系,但溶剂体系更通常以约0.1%至约98%、优选至少约1%至约50%、更通常约5%至约25%的范围内的水平存在。

[0097] 有机漂白剂可包括有机过氧酸(包括二酰基和四酰基过氧化物,尤其是二过氧十二烷二酸、二过氧十四烷二酸和二过氧十六烷二酸)。有机过氧酸可为二苯甲酰基过氧化物。二酰基过氧化物、尤其是二苯甲酰基过氧化物可以以具有例如约0.1微米至约100微米、优选约0.5微米至约30微米、更优选约1微米至约10微米的重量平均直径的颗粒的形式存在。在实施方式中,至少约25%至100%、或至少约50%、或至少约75%、或至少约90%的颗粒小于10微米,任选地小于6微米。

[0098] 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。代表包括:(a) 过氧苯甲酸及其环取代的衍生物,例如烷基过氧苯甲酸,还有过氧- α -萘甲酸和单过邻苯二甲酸镁;(b) 脂族或取代的脂族过氧酸,例如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、 ϵ -苯二甲酰亚氨基过氧己酸[邻苯二甲酰亚氨基过氧己酸(PAP)]、邻羧基苯甲酰胺基过氧己酸、N-壬烯基酰胺基过己二酸和N-壬烯基酰胺基过琥珀酸酯;和(c) 脂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、二过氧巴西基酸、二过氧邻苯二甲酸、2-癸基二过氧丁-1,4-二酸、N,N-对苯二甲酰基二(6-氨基过己酸)。

[0099] 漂白活化剂可包括在60°C及更低的温度下清洗过程中增强漂白作用的有机过酸前体。适合在本文使用的漂白活化剂包括在过氧水解条件下得到具有优选1至10个碳原子、尤其是2至4个碳原子的脂族过氧羧酸,和/或任选取代的过氧苯甲酸的化合物。合适的物质携带指定碳原子数量的O-酰基和/或N-酰基,和/或任选取代的苯甲酰基。优选聚酰基化亚烷基二胺、尤其是四乙酰基乙二胺(TAED),酰化三嗪衍生物、尤其是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT),酰化甘脲、尤其是四乙酰基甘脲(TAGU),N-酰基酰亚胺、尤其是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI),酰化苯酚磺酸酯、尤其是正壬酰基或异壬酰基氧基苯磺酸酯(正NOBS或异NOBS),羧酸酐、尤其是邻苯二甲酸酐,酰化多羟基醇、尤其是三乙酸甘油酯,乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢咪喃,以及乙酰基柠檬酸三乙酯(TEAC)。漂白活化剂可与其相应的有机或无机漂白剂组合和/或分离地储存和/或递送(例如,在具有无机漂白剂的胶囊中或与无机漂白剂分离的胶囊中,例如在水溶性膜小包中)。

[0100] 用于本文中的洗涤剂组合物中的漂白催化剂包括锰三氮杂环壬烷和相关络合物(US-4,246,612,US-A-5,227,084);Co、Cu、Mn和Fe双吡啶基胺和相关络合物(US-5,114,611);和五胺乙酸钴(III)和相关络合物(US-4,810,410)。适合在本文中使用的漂白催化剂的另一描述可在以引用方式并入本文中的美国专利第6,599,871号中见到。漂白催化剂可与其相应的漂白活化剂和有机或无机漂白剂组合和/或分离地储存和/或递送(例如,在具有无机漂白剂的胶囊中或与无机漂白剂分离的胶囊中,例如在水溶性膜小包中)。

[0101] 适用于本文所述的洗涤剂组合物中的助净剂包括水溶性助净剂,包括柠檬酸盐、碳酸盐、硅酸盐和多磷酸盐,例如三聚磷酸钠和三聚磷酸钠六水合物、三聚磷酸钾和混合的三聚磷酸钠和钾盐。

[0102] 适用于本文所述的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);过氧化物酶;脂酶,包括AMANO-P(Amano

Pharmaceutical Co.)、MILIPASE和LIPOMAX (Gist-Brocades) 以及LIPOLASE和LIPOLASE ULTRA (Novo); 角质酶; 蛋白酶, 包括ESPERASE、ALCALASE、DURAZYM和SAVINASE (Novo) 以及MAXATASE、MAXACAL、PROPERASE和MAXAPEM (Gist-Brocades); α 和 β 淀粉酶, 包括PURAFFECT OXAM (Genencor) 和TERMAMYL、BAN、FUNGAMYL、DURAMYL和NATALASE (Novo); 果胶酶; 和它们的混合物。按清洗组合物的重量计, 酶在本文中可以用通常约0.0001%至约2%纯酶的范围内的水平作为球粒 (prill)、颗粒或共颗粒 (cogranulates) 加入。

[0103] 适合在本文所述的洗涤剂组合物中使用的抑泡剂包括具有低浊点的非离子表面活性剂。如本文所使用的“浊点”是非离子表面活性剂的熟知性质, 其为表面活性剂随着温度升高而变得不太可溶的结果, 可观察到第二相的外观的温度被称为“浊点”。如本文所使用, “低浊点”非离子表面活性剂被定义为具有低于30°C、优选低于约20°C甚至更优选低于约10°C、最优选低于约7.5°C的浊点的非离子表面活性剂体系成分。低浊点非离子表面活性剂可包括非离子烷氧基化表面活性剂, 尤其是衍生自伯醇的乙氧基化物, 和聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯 (PO/EO/PO) 反向嵌段聚合物。而且, 此类低浊点非离子表面活性剂可包括, 例如乙氧基化-丙氧基化醇 (例如, BASF POLY-TERGENT SLF18) 和乙氧基封端的聚(烷氧基化)醇 (例如, BASF POLY-TERGENT SLF18B系列的非离子表面活性剂, 如例如在US-A-5, 576, 281中所述)。

[0104] 用于本文所述的洗涤剂组合物中的其它合适的组分包括具有抗再沉积、土壤释放或其它去污性质的清洗聚合物。在本文使用的抗再沉积聚合物包括含丙烯酸的聚合物, 例如SOKALAN PA30、PA20、PA15、PA10和SOKALAN CP10 (BASF GmbH)、ACUSOL45N、480N、460N (Rohm和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。在本文使用的土壤释放聚合物包括烷基和羟基烷基纤维素 (US-A-4, 000, 093)、聚氧乙烯、聚氧丙烯和它们的共聚物、以及基于乙二醇、丙二醇和它们的混合物的对苯二甲酸酯的非离子和阴离子聚合物。

[0105] 重金属螯合剂和晶体生长抑制剂也适合用于洗涤剂中, 例如呈其盐和游离酸形式的二乙烯三胺五(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)、亚乙基二膦酸酯、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'-二琥珀酸酯。

[0106] 适用于本文所述的洗涤剂组合物的还有腐蚀抑制剂, 例如有机银涂覆剂 (尤其是石蜡, 例如由德国的Wintershall, Salzbergen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-参见GB-A-1137741) 和Mn (II) 化合物, 特别是有机配体的Mn (II) 盐。

[0107] 用于本文洗涤剂组合物中的其它合适组分包括酶稳定剂, 例如钙离子、硼酸和丙二醇。

[0108] 合适的漂洗添加剂在本领域中已知。用于洗碗碟的商业漂洗助剂通常为低泡沫脂肪醇聚乙烯/聚丙二醇醚、增溶剂 (例如异丙苯磺酸酯)、有机酸 (例如柠檬酸) 和溶剂 (例如乙醇) 的混合物。此类漂洗助剂的功能在于影响水的界面张力, 以此方式使其能够从薄内聚膜形式的漂洗表面排水, 从而在随后的干燥工艺之后没有留下水滴、条纹或膜。欧洲专利0 197 434 B1描述了包含混合醚的漂洗助剂作为表面活性剂。还考虑诸如织物柔软剂等的漂洗添加剂且其适合封装在根据本文中公开内容的膜中。

[0109] 本公开内容的具体考虑的方面在本文下列编号的段落中描述。

[0110] 1、一种用于递送水敏性组合物的延迟释放胶囊,所述胶囊包含:(a)包含水溶性聚合物并限定内部胶囊容积的胶囊壳,其中(i)所述胶囊壳具有约100 μm 至约5000 μm 的范围内的壁厚;且(ii)所述胶囊壳包括针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A)容许在所述内部胶囊容积和所述胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B)限制在所述内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通,以及(b)包含于所述内部胶囊容积中的水敏性组合物,所述水敏性组合物在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产气。

[0111] 2、如段落1所述的胶囊,其中所述内部胶囊容积在约0.1ml至约100ml的范围内。

[0112] 3、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述壁厚在约250 μm 至约1500 μm 的范围内。

[0113] 4、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述针孔具有约10 μm 至约1500 μm 的范围内的直径(D)。

[0114] 5、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述针孔具有长度(L)和直径(D):相应的L/D比在约0.01至约100的范围内。

[0115] 6、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述胶囊壳具有基本均匀的壁厚。

[0116] 7、如段落6所述的胶囊,其中所述胶囊壳壁具有基本上跨越整个胶囊壳的平均壁厚的约50%内的局部厚度。

[0117] 8、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中:(i)所述胶囊壳包含两个或更多个一起配合以共同限定所述胶囊壳和所述内部胶囊容积的胶囊壳元件;(ii)每个胶囊壳元件包含所述水溶性聚合物;并且(iii)至少一个胶囊壳元件包含所述针孔。

[0118] 9、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物是热成形的。

[0119] 10、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物在20 $^{\circ}\text{C}$ 下具有约4cP至约23cP的范围内的4%溶液粘度。

[0120] 11、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物选自自由聚乙烯醇、聚乙烯亚胺、聚乙烯基吡咯烷酮、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、它们的共聚物、它们的共混物和它们的组合组成的组中。

[0121] 12、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水溶性聚合物包含聚乙烯醇。

[0122] 13、如段落12所述的胶囊,其中所述聚乙烯醇具有约75%至约99%的范围内的水解度。

[0123] 14、如段落12所述的胶囊,其中所述聚乙烯醇包含基本上由乙烯醇单体重复单元和乙酸乙烯酯单体重复单元组成的聚乙烯醇共聚物。

[0124] 15、如段落12所述的胶囊,其中所述聚乙烯醇包含含有乙烯醇单体重复单元、乙酸乙烯酯单体重复单元和至少一种其它类型的单体重复单元的聚乙烯醇共聚物。

[0125] 16、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中,如通过漂白剂相容性方法A所测量,所形成的胶囊壳在浸没于加热到约40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的水中时保持完整至少约8分钟。

[0126] 17、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中,如通过漂白剂相容性方法A所测量,所形成的胶囊壳在浸没于加热到约40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的水中时保持完整至少约12分钟。

[0127] 18、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中,如通过漂白剂相容性方法B所测量,所形成的胶囊壳在浸没于加热到约40°C的温度的水中时保持完整至少约15分钟。

[0128] 19、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中,当所述胶囊在约20°C至约25°C的范围内的温度下在未加热的洗涤周期中与衣物一起洗涤61分钟时未在衣物上留下可见的残余物。

[0129] 20、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中,当所述胶囊(i)在约20°C至约25°C的范围内的温度下在未加热的洗涤周期中与衣物一起洗涤61分钟,然后(ii)在约20°C至约25°C的范围内的温度下与衣物一起漂洗36分钟时,未在衣物上留下可见的残余物。

[0130] 21、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产生氧气。

[0131] 22、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物在与80%相对湿度和38°C下的控制的空气环境接触时产气。

[0132] 23、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中:(i)所述水敏性组合物在与80%相对湿度和38°C下的控制的空气环境接触4周的测试期时产气;并且(ii)所述胶囊壳在测试期间基本上不变形。

[0133] 24、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物为碱性的。

[0134] 25、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物包含选自由碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐、过硅酸盐和它们的组合组成的组中的无机漂白剂。

[0135] 26、如段落25所述的胶囊,其中所述无机漂白剂组合物包含过碳酸钠和碳酸钠。

[0136] 27、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物包含无机漂白剂、以及漂白活化剂和漂白催化剂中的至少一种。

[0137] 28、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物呈粉末形式。

[0138] 29、如前述段落中任一段所述的胶囊,其中所述水敏性组合物为未涂覆的。

[0139] 30、一种用于递送水敏性组合物的延迟释放胶囊,所述胶囊包含:(a)包含聚乙烯醇并限定内部胶囊容积的水溶性胶囊壳,其中:(i)所述胶囊壳具有约250 μm 至约3000 μm 的范围内的壁厚,且(ii)所述胶囊壳包含针孔,所述针孔被设定大小和形状从而(A)容许在所述内部胶囊容积和所述胶囊壳外部的环境之间气体流体相通,并且(B)限制在所述内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通;和(b)包含于所述内部胶囊容积中的水敏性组合物,所述水敏性组合物(i)在与液态水和水蒸气中的至少一种接触时能够产生过氧化氢气体,并且(ii)包含选自由碳酸盐、硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐、过硅酸盐和它们的组合组成的组中的无机漂白剂。如段落30所述的延迟释放胶囊可如前述段落中任一段所述进行改良或延长。

[0140] 31、如段落30所述的胶囊,其中所述胶囊壳具有约250 μm 至约1500 μm 的范围内的基本均匀的壁厚。

[0141] 32、如段落30或31所述的胶囊,其中所述水敏性组合物进一步包含漂白活化剂和漂白催化剂中的至少一种。

[0142] 33、一种制品,其包含:(a)包含水溶性膜并限定(i)内部小袋容积和(ii)针孔的水溶性小袋,所述针孔被设定大小和形状以容许在所述内部小袋容积和所述水溶性小袋外部

的环境之间流体相通；(b) 包含于所述内部小袋容积中的根据前述段落中任一段所述的胶囊，其中所述胶囊壳针孔与所述水溶性小袋针孔流体相通；和(c) 包含于所述内部小袋容积中的衣物洗涤剂组合物。

[0143] 34、如段落33所述的制品，其中：(i) 所述内部小袋容积至少包含(A) 第一隔室和(B) 与所述第一隔室物理分离的第二隔室；(ii) 所述第一隔室限定所述小袋针孔，并且包含所述胶囊；并且(iii) 所述第二隔室包含所述衣物洗涤剂组合物。

[0144] 35、如段落33或34所述的制品，其中所述水溶性膜包含水溶性聚合物，所述水溶性聚合物可与所述胶囊壳的水溶性聚合物相同或不同。

[0145] 36、一种用于洗涤衣物的方法，所述方法包括：(a) 在洗涤容器中形成水性洗涤介质，所述水性洗涤介质包含(i) 水、(ii) 衣物、(iii) 衣物洗涤剂组合物和(iv) 根据前述段落中任一段所述的胶囊，其中所述水敏性组合物包含无机漂白剂组合物；(c) 在所述水性洗涤介质中洗涤所述衣物，其中直至达到至少约10分钟的洗涤周期延迟时间，所述水敏性组合物才从所述胶囊释放到所述水性洗涤介质中。

[0146] 37、如段落36所述的方法，其中，将所述胶囊和所述衣物洗涤剂组合物以如段落33至35中任一段所述的制品的形式添加到所述洗涤容器。

[0147] 38、如段落36或37所述的方法，其中所述衣物在洗涤结束时不含由于所述胶囊壳溶解而产生的可见残余物。

[0148] 39、如段落36至38中任一段所述的方法，其中所述洗涤周期延迟时间为至少约15分钟。

[0149] 40、一种用于延迟释放水敏性组合物到水性液体介质中的方法，所述方法包括：(a) 提供根据前述段落中任一段所述的胶囊，其中所述水敏性组合物包含清洗组合物；(b) 将所述胶囊添加到包含水的水性液体介质；以及(c) 溶解所述胶囊壳以释放所述清洗组合物到所述水性液体介质中，其中直到将所述胶囊添加到所述水性液体介质之后达到选定的延迟时间，所述清洗组合物才从所述胶囊释放到所述水性液体介质中。

[0150] 41、如段落40所述的方法，其中所述延迟时间为至少约10分钟。

[0151] 42、如段落40所述的方法，其中所述延迟时间为至少约15分钟。

[0152] 43、一种延迟释放胶囊，包含：包含水溶性聚合物并限定内部胶囊容积的胶囊壳，其中(i) 所述胶囊壳具有约100 μm 至约5000 μm 的范围内的壁厚，(ii) 所述胶囊壳包括针孔，所述针孔被设定大小和形状从而(A) 容许在所述内部胶囊容积和所述胶囊壳外部的环境之间气体流体相通，并且(B) 限制在所述内部胶囊容积和外部环境之间液体流体相通，并且(iii) 所述胶囊壳具有基本均匀的壁厚。如段落43所述的延迟释放胶囊可如前述段落中任一段所述进行改良或延长。

[0153] 44、如段落43所述的胶囊，其中所述内部胶囊容积在约0.1ml至约100ml的范围内。

[0154] 45、如段落43或44中任一段所述的胶囊，其中所述壁厚在约250 μm 至约1500 μm 的范围内。

[0155] 46、如段落43至45中任一段所述的胶囊，其中所述针孔具有约10 μm 至约1500 μm 的范围内的直径(D)。

[0156] 47、如段落43至46中任一段所述的胶囊，其中所述针孔具有长度(L) 和直径(D)：相应的L/D比在约0.01至约100的范围内。

[0157] 48、如段落43至47中任一段所述的胶囊,其中所述胶囊壳壁具有基本上跨越整个胶囊壳的平均壁厚的约50%内的局部厚度。

[0158] 49、如段落43至48中任一段所述的胶囊,其中:(i)所述胶囊壳包含两个或更多个一起配合以共同限定所述胶囊壳和所述内部胶囊容积的胶囊壳元件;(ii)每个胶囊壳元件包含所述水溶性聚合物;并且(iii)至少一个胶囊壳元件包含所述针孔。

[0159] 实施例

[0160] 漂白剂相容性方法A(方法A)测试

[0161] 将待测试延迟释放、溶解度和/或无机漂白剂相容性特征的水溶性制品(例如,根据本公开内容的胶囊、水溶性小袋或其它)用5.8g的1:1(wt%)碳酸钠和过碳酸钠混合粉末或10g相同材料的压制片负载,并密封。压制的漂白剂片可包含硬脂酸作为粘合剂,并且用本领域技术人员熟知的压制技术制备。合适的漂白剂粉末材料得自Solvay Chemicals。该制品使用乙烯树脂(vinyl)涂覆的0.5英寸(12.7mm)金属网笼固定并在搅拌下浸没于含有500ml的40°C去离子水的600ml烧杯中。将水调节至pH 7,之后浸没包含制品的金属网笼。在浸没小袋后,使用pH探针监测水的pH并每分钟记录直到达到9.5或更高的pH,或直到已经过去20分钟。观察并记录制品的完整性和溶解性质。

[0162] 本文公开的延迟释放胶囊在40°C水中的合适性质的特征为通过在测试开始(即,浸没制品)约8分钟或更晚从制品释放活性材料所致的pH突然增加。更一般地,根据方法A测试,胶囊壳保持完整至少8分钟、10分钟、12分钟或14分钟和/或高达12分钟、14分钟、16分钟、18分钟或20分钟。期望的释放时间可涉及如起初制造(即,如所形成)的胶囊,和/或它们可反映例如在控制的80%RH和38°C环境下储存诸如2周或4周的测试期的胶囊。方法A的此类性质可对应于在使用标称40°C洗涤水的商业可得的自动洗衣机周期内约15至20分钟的活性释放延迟。

[0163] 漂白剂相容性方法B(方法B)测试

[0164] 在使用程序Koch/Bunt(棉/着色)的Siemens S16-79洗衣机或等效物中测试由水溶性聚合物制备的水溶性制品的延迟释放、溶解度和/或漂白剂相容性特征。SIEMENS牌S16-79自动洗衣机具有65升筒容量和可变温度选择。测试样品如上文对于漂白剂相容性方法A所述进行制备。洗涤水的温度为20°C、40°C或60°C。水硬度为250ppm CaCO₃(14°d,德国硬度)。洗涤负载为3kg,由2个床单(1.5x1.5m ISO 2267)、4个枕套(0.8x0.8m ISO 2267)和3个棉麻布毛巾(棉经漂白)组成。方法B的溶解时间对应于达到9.5或更高的pH的时间,如通过pH探针测量。合适性质的特征在于通过使用标称40°C洗涤水在商业可得的自动洗衣机周期内,在约10分钟、12分钟或15分钟至约15分钟、20分钟或25分钟内从小袋释放活性材料所致的pH突然增加。期望的释放时间可涉及如起初制造(即,如所形成)的胶囊,和/或它们可反映在控制的80%RH和38°C环境下储存诸如2周或4周的测试期的胶囊。

[0165] 洗衣残余物测试

[0166] 在具有71升筒容量和可变温度选择的MIELE牌W3033前部负载式洗涤机或等效物中测试水溶解度和由水溶性聚合物制备的制品留下洗衣残余物的趋势。洗涤水的温度为标称20°C(或未加热的)、40°C或60°C。标准洗涤负载为约2.9kg,由4个手巾(棉)、2个浴巾(棉)、4个枕套(棉或棉/PET共混物)和1个大床单(queen flat sheet)(棉或棉/PET共混物)组成。较轻洗涤负载为约1.9kg,由1个浴巾和1个枕套组成。较重洗涤负载为约3.7kg,由

4个手巾、3个浴巾、4个枕套和1个大床床单组成。测试制品如上文对于漂白剂相容性方法A所述进行制备,并且一件制品置于密闭的枕套中(打结系紧)用于测试的每次洗涤负载。然后常规洗涤周期进行约61分钟,可选地随后进行约36分钟的漂洗循环。在洗涤周期、漂洗周期或两者结束时,从洗衣机拿出衣物并目视检查残余物(例如,未溶解的胶囊壳或小袋膜聚合物)的存在,不论在封闭的枕套上或其它地方。典型的衣服洗涤温度的期望水溶解度特征是没有可见的任何残余物。

[0167] 本文公开的延迟释放胶囊的洗衣环境中的合适性质的特征在于,如上所述在约20℃至约25℃的范围内的温度下在未加热的洗涤周期中与衣物(例如,具有小、标准或大的参考洗涤负载)一起洗涤61分钟时胶囊未在衣物上留下任何可见残余物(例如,基于目视检查)。可选地或另外,胶囊(i)在约20℃至约25℃的范围内的温度下在未加热的洗涤周期中与衣物(例如,具有小、标准或大的参考洗涤负载)一起洗涤61分钟,然后(ii)在约20℃至约25℃的范围内的温度下漂洗衣物36分钟时,适当地未留下任何可见残余物。

[0168] 实施例1:延迟释放胶囊

[0169] 形成根据本公开内容且基本上如图1中所示的胶囊以评价其储存稳定性、延迟释放性质和溶解度性质。由两个配合的壳元件形成胶囊壳,所述配合壳元件通过注塑成型PVOH均聚物组合物而形成。PVOH均聚物组合物包括约80wt.%至90wt.%的冷水可溶性PVOH均聚物(8cP溶液粘度,88%水解度)、约9wt.%至15wt.%的水溶性羟基化增塑剂以及约0.5wt.%至2wt.%的少量添加剂(例如润滑剂、脱模剂、填料、增量剂、防结块剂和防粘剂)。壳元件具有约35密耳(890μm)的标称壁厚,但是壳元件的端壁部分具有约28密耳(710μm;由图1中的T₂表示)的相对较薄的壁。将过碳酸钠和碳酸钠的1:1(按重量计)混合物(共计5.8g)加入到胶囊底部,然后其用胶囊顶部加帽并进行水密封。装配的胶囊具有约22mm OD的外径和约55mm的高度。然后胶囊的底部用22.5号针刺穿以提供直径为约700μm和相应的纵横比(L/D)为约1的针孔。

[0170] 对比例2-3:无机漂白剂小袋

[0171] 对比例2和3包括使用常规热成形技术由PVOH均聚物形成的4密耳厚的水溶性膜小袋。小袋用过碳酸钠和碳酸钠(按重量计1:1)的10g-片作为无机漂白剂填充,然后密封。在对比例2中,无机漂白剂片具有厚度为约20密耳、一般在15密耳至25密耳的范围内的PEG-6000的涂层。在对比例3中,无机漂白剂片未被涂覆。

[0172] 实施例4、对比例5-6:小袋/胶囊/漂白剂制品

[0173] 实施例4包括使用常规热成形技术由PVOH共聚物形成的3密耳厚的水溶性膜小袋。在密封之前将根据实施例1的延迟释放胶囊(包括无机漂白剂)置于小袋内。然后小袋用22.5号针刺穿以在小袋侧壁中提供针孔(直径约700μm),所述针孔提供小袋内部与(i)小袋的外部环境和(ii)通过胶囊壳针孔的内部胶囊容积两者的气体流体相通。所得的小袋/胶囊/无机漂白剂制品一般对应于如图2中所示的小袋400的右侧(即,包括胶囊100但没有包含洗涤剂460的第二隔室454)。

[0174] 除了在小袋侧壁中无针孔形成之外,对比例5与实施例4相同。因此,小袋内部仅与胶囊壳的内部容积,而不是与小袋的外部环境气体流体相通。

[0175] 除了胶囊壳或小袋侧壁中无针孔形成之外,对比例6与实施例4相同。因此,小袋内部不与(i)胶囊壳的内部容积或(ii)小袋的外部环境气体流体相通。

[0176] 实施例7:气体产生测试结果

[0177] 将小袋/胶囊组合的实施例4和对比例5-6的小袋/胶囊/无机漂白剂制品(各三个重复)在80%相对湿度和38℃下的控制的环境中储存4周。这些实施例阐述从外部环境通过水溶性聚合物壁和针孔(存在时)渗透到内部胶囊容积中的水蒸气的效果,其中水蒸气接触无机漂白剂组合物以释出过氧化氢气体并相应地产生氧气和另外的水蒸气。由水诱导的气体产生引起的小袋和/或胶囊的胀气(即,体积膨胀或变形)是不合需要的,因为其可导致在储存期间小袋和/或胶囊的物理破坏。这种物理损坏可减少制品的有用货架期,例如通过允许小袋和/或胶囊的内容物(例如,衣物洗涤剂、无机漂白剂或其它组合物)从原先密封的制品漏出或逸出和/或通过改变/消除胶囊的延迟释放性质(例如,通过使胶囊内容物在引入水性液体介质时即时或基本上早于预期时间释放)。此外,即使胀气的程度不导致任何功能上的缺陷(例如胶囊或小袋的物理破坏),其也可导致不合需要的消费者接受程度,例如产品缺陷的印象。

[0178] 下面表1表示来自水诱导的气体产生测试的结果。根据表1,可见在38℃/80%RH下的4周内,胶囊壳和包裹小袋两者中针孔的组合防止整体胀气,以使胶囊和小袋均不显示任何可见的膨胀或体积变形(实施例4)。该结果说明了胶囊和小袋在储存期间保持结构完整性以及保持胶囊的延迟释放性质的能力。相比之下,对照样品中缺少两个针孔中的至少一个导致胶囊或小袋胀气(对比例5-6)。这种胀气说明了该制品对大气水的渗透性(即使在缺少针孔的情况下),对过量气体(氧气)产生的易感性,和产物破坏/降解的危险。尽管对比例5显示小袋的胀气,但是其说明了关于胶囊(其包括用于产生的气体释放的针孔)的有利性质,因为对比例5的胶囊在储存期间保持其形状和结构完整性,尽管胶囊外部的小袋胀气。

[0179] 表1. 气体产生测试结果

[0180]

样品	重复	观察结果
实施例 4	1	胶囊未胀气, 小袋未胀气
	2	胶囊未胀气, 小袋未胀气
	3	胶囊未胀气, 小袋未胀气
对比例 5	1	胶囊未胀气, 小袋胀气
	2	胶囊未胀气, 小袋胀气
	3	胶囊未胀气, 小袋胀气
对比例 6	1	胶囊胀气较多, 小袋未胀气
	2	胶囊未胀气, 小袋胀气较多
	3	胶囊未胀气, 小袋胀气

[0181]

[0182] 实施例8:漂白剂相容性方法A结果

[0183] 测试根据实施例1的无机漂白剂胶囊和根据对比例2的无机漂白剂小袋的延迟释放性质,如通过漂白剂相容性方法A确定在水中于40℃下达到9.5的pH值所需的时间的量表

示(参见上文)。(i)如原先形成的,(ii)在环境储存条件(室温和未控制的湿度;表示为“Amb(n)”)下n=2、4和6周的时间之后,以及(iii)在38°C和80%相对湿度下的控制的储存环境中n=2、4和6周的时间之后(表示为“38/80(n)”)测试胶囊。测试如原先形成的小袋。

[0184] 下面表2表示漂白剂相容性方法A测试的结果。如从表2可见,出乎意料地发现,实施例1的胶囊壳中针孔的存在未破坏胶囊的延迟释放性质(例如,通过胶囊的过早溶解和/或通过允许胶囊的内容物通过针孔过早释放)。此外,该数据显示在延长时间内相对一致的延迟释放性质,不论在环境条件还是在控制的条件下储存。

[0185] 表2.漂白剂相容性方法A结果

[0186]

漂白剂递送媒介物	储存期	达到 pH 9.5 的时间
实施例 1	如所形成的	13.0 分钟
	Amb(2)	14.3 分钟
	Amb(4)	14.5 分钟
	Amb(6)	14.1 分钟
	38/80(2)	12.7 分钟
	38/80(4)	15.3 分钟
	38/80(6)	9.35 分钟
对比例 2	如所形成的	8.6 分钟

[0187] 通过实验,目视观察到胶囊壳趋于通过胶囊的底部释放其无机漂白剂粉末,由底部中的相对较薄的壁厚(约7密耳(178 μ m))造成。因此,预期可通过具有基本均匀的壁厚的胶囊壳设计来获得改善的溶出均匀性。此外,对于给定的应用,可增加或减少壁厚以分别增加或减少胶囊的释放或溶解时间(例如,如通过方法A或方法B相容性测试表示)。

[0188] 实施例9:胶囊溶解/残余物测试结果

[0189] 测试根据实施例1的无机漂白剂胶囊和根据对比例2-3的无机漂白剂小袋在典型洗涤周期中溶解和避免衣物上的残余物的能力,如通过洗衣残余物测试表示(参见上文)。(i)如原先形成的,(ii)在环境储存条件(室温和未控制的湿度;表示为“Amb(n)”)下n=2、4和6周的时间之后,以及(iii)在38°C和80%相对湿度下的控制的储存环境中n=2、4和6周的时间之后(表示为“38/80(n)”)测试胶囊。测试如原先形成的小袋。将制品以各种方式添加至小、标准或大的洗涤负载并经受未加热的(标称20°C)、温暖(标称40°C)或热的(标称60°C)61分钟洗涤周期、随后31分钟漂洗周期。测量并记录实际的洗涤周期温度(如下面表3中括号内所示),在洗涤周期结束时且在漂洗周期之前(“洗涤后”)和在漂洗周期结束时(“漂洗后”)观察可见残余物的存在与否。

[0190] 下面表3表示洗衣残余物测试的结果。如从表3可见,发现根据本公开内容的延迟释放胶囊(实施例1)通常在漂洗周期后未留下洗衣残余物,在最极端的加速老化条件(38°C/80%RH,6周)下除外。该特征是显著的,因为胶囊壳的壁大大厚于用PEG涂覆的无机漂白剂的对比例2的薄膜。

[0191] 表3.洗衣残余物测试结果

[0192]

漂白剂媒介物	储存	洗涤负载	洗涤加热	洗衣残余物的程度	
				洗涤后	漂洗后
实施例 1	如所形成的	标准	无(24℃)	0-无	0-无
	Amb(2)	标准	无(24℃)	0-无	0-无
	Amb(4)	标准	无(24℃)	1-偶尔	0-无
	Amb(6)	标准	无(24℃)	2-一致	0-无
	38/80(2)	标准	无(24℃)	1-偶尔	0-无
	38/80(4)	标准	无(24℃)	1-偶尔	0-无
	38/80(6)	标准	无(24℃)	2-一致	2-一致
	如所形成的	小	无(24℃)	0-无	0-无
	如所形成的	大	无(24℃)	2-一致	0-无
	如所形成的	标准	温暖(35℃)	0-无	0-无
对比例 2	如所形成的	大	温暖(35℃)	0-无	0-无
	如所形成的	标准	温暖(35℃)	0-无	0-无
对比例 3	如所形成的	标准	温暖(35℃)	0-无	0-无
	如所形成的	标准	无(24℃)	3-大量	3-大量
	如所形成的	标准	温暖(31℃)	1-偶尔	0-无
	如所形成的	大	温暖(31℃)	3-大量	3-大量

[0193] 洗衣残余物关键点:0-经目视检查完全不存在任何残余物;

[0194] 1-目视注意到偶尔的少的、非实质的残余物;

[0195] 2-目视注意到一致的少的、非实质的残余物;和

[0196] 3-目视注意到一致的大量残余物

[0197] 前述描述仅为了清楚理解而给出,并且自此不应该理解不必要的限制,因为在本发明的范围内的修饰可对于本领域普通技术人员是显而易见的。

[0198] 贯穿本说明书和以下权利要求,除非上下文另外需要,否则单词“包含(comprise)”和变型例如“含有(comprises)”和“包括(comprising)”应理解为暗示包括所述整数或步骤或者整数或步骤的组,但不排除任何其它整数或步骤或者整数或步骤的组。

[0199] 贯穿本说明书,在将组合物描述为包括组分或材料时,除非另外描述,否则预期组合物还可基本上由所述组分或材料的任意组合组成、或由所述组分或材料的任意组合组成。同样地,在将方法描述为包括特定步骤时,除非另外描述,否则预期方法还可基本上由所述步骤的任意组合组成、或由所述步骤的任意组合组成。本文说明性地公开的本发明适当地可在不存在本文未明确公开的任何元件或步骤的情况下实施。

[0200] 本文公开的方法及其单个步骤的实施可手动地和/或借助于或由电子设备提供的自动化进行。尽管已参考具体实施方式描述了方法,但本领域普通技术人员将容易地认识

到,可使用执行与这些方法相关的作用的其它方式。例如,除非另外说明,否则各种步骤的顺序可在不背离该方法的范围或精神的情况下改变。此外,一些单个步骤中可组合、省略或进一步再分成另外的步骤。

[0201] 本文提到的所有专利、公布和参考文献在此通过引用完全并入。如果在本公开内容与所并入的专利、公布和参考文献之间冲突,则应以本公开内容为准。

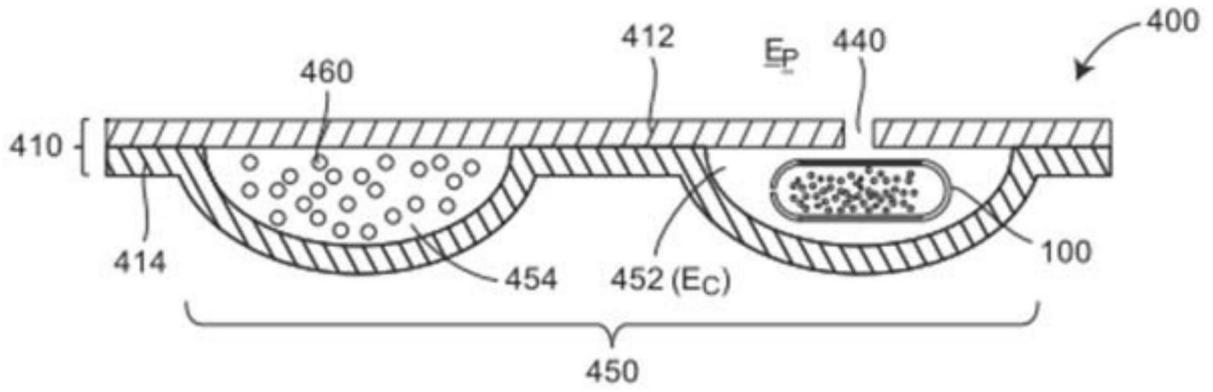


图2

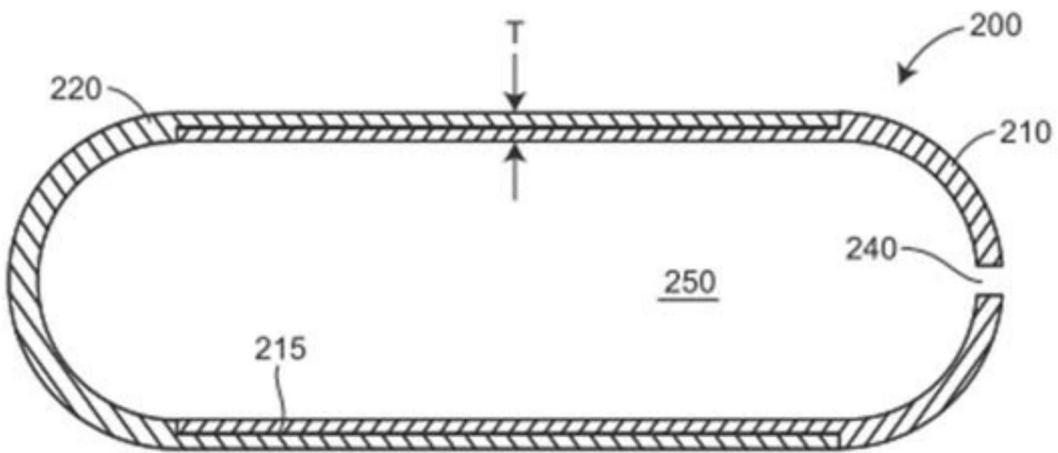


图3

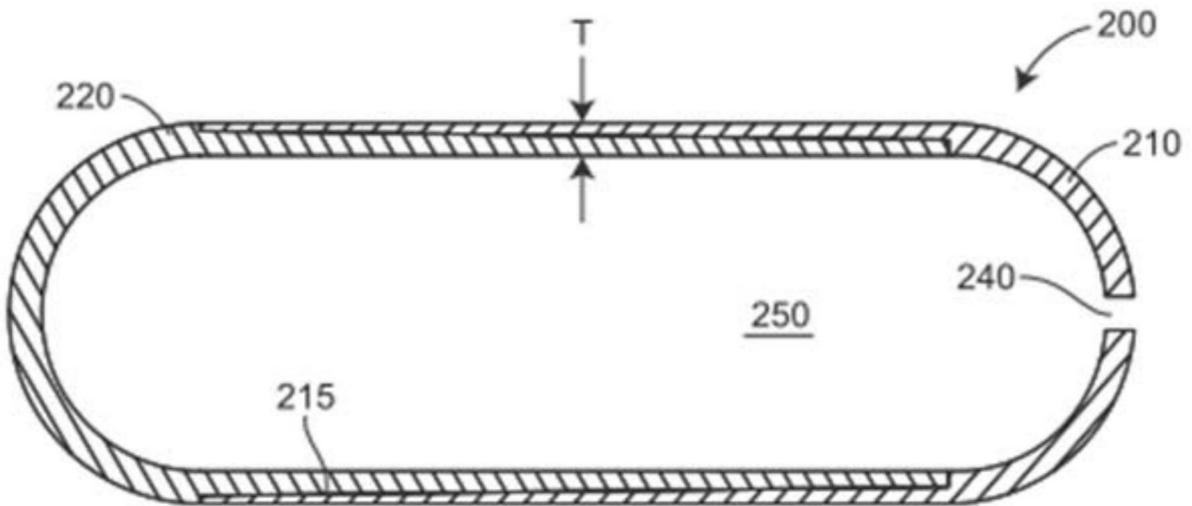


图4

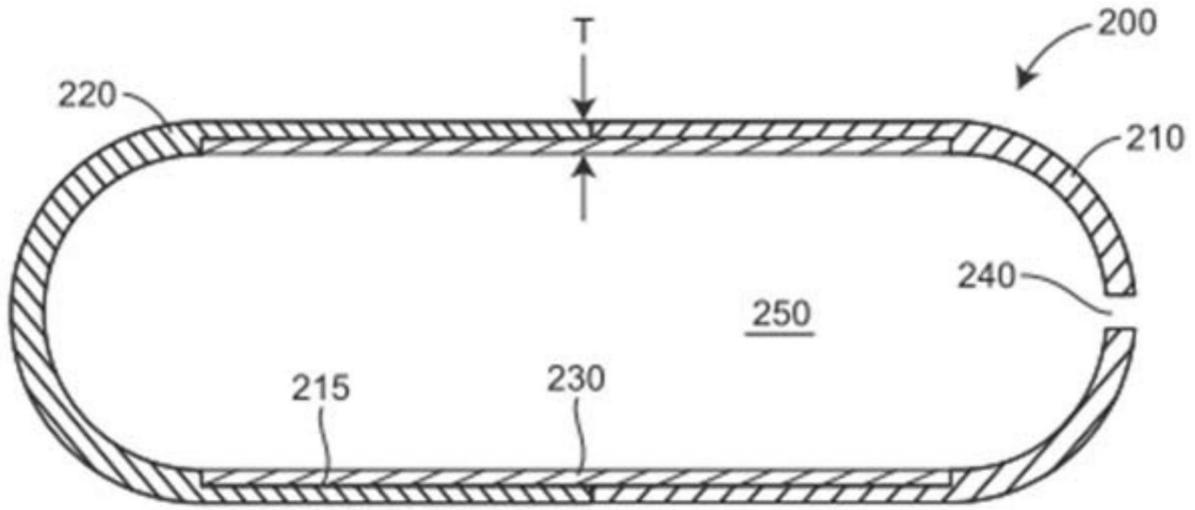


图5