



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118382659 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202280080626.0

(22) 申请日 2022.12.07

(30) 优先权数据

63/286,943 2021.12.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/052184 2022.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/107585 EN 2023.06.15

(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 佩尔西·布罗姆比二世

德米特里耶·达维多维奇

拉马斯瓦米·拉马斯瓦米

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

专利代理师 周丹 朴圣洁

(51) Int.Cl.

*C08J 5/18* (2006.01)

*B29C 51/00* (2006.01)

*C08L 29/04* (2006.01)

*C11D 17/04* (2006.01)

权利要求书6页 说明书31页 附图8页

按照条约第19条修改的权利要求书7页

(54) 发明名称

水溶性膜和由其制成的深冲制品

(57) 摘要

热成型制品包括热成型为呈限定内部袋体积的袋的形式的膜,所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;其中呈限定内部袋体积的袋的形式的热成型膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述制品的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒;并且所述制品的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

1. 一种热成型制品,其包括热成型为呈限定内部袋体积的袋的形式的膜,所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

其中呈限定内部袋体积的袋的形式的热成型膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述制品的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒;并且所述制品的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚乙烯醇树脂包括:

第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

3. 根据权利要求2所述的制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

4. 根据权利要求3所述的制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

5. 根据权利要求2至4中任一项所述的制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

6. 根据权利要求2至5中任一项所述的制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

7. 根据权利要求6所述的制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

8. 根据权利要求2至7中任一项所述的制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的制品,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

11. 根据权利要求2至10中任一项所述的制品,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

15. 一种单位剂量制品,其包括密封隔室和容纳在所述密封隔室中的组合物,其中所述单位剂量制品包括:

- (a) 第一膜,所述第一膜以限定内部袋体积的袋的形式热成型,所述袋具有开口;以及
- (b) 第二膜,所述第二膜在所述开口处密封到所述第一膜以产生所述密封隔室,

其中所述第一膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;并且

其中以限定内部袋体积的袋的形式热成型的所述第一膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述第一膜的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且所述第一膜的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

16. 根据权利要求15所述的单位剂量制品,其中所述第二膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约50重量份的范围内的量提供。

17. 根据权利要求15或16所述的单位剂量制品,其中所述第一膜和所述第二膜的所述聚乙烯醇树脂包括第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的混合物,

其中基于所述膜中聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,并且基于所述膜中聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的单位剂量制品,其中容纳在所述密封隔室中的所述组合物包括液体组合物。

19. 根据权利要求18所述的单位剂量制品,其中基于所述液体组合物的总重量,所述液体组合物包括10%-30%的水。

20. 根据权利要求15至19中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二膜包括聚乙烯醇均聚物、阴离子聚乙烯醇共聚物或其组合。

21. 根据权利要求20所述的单位剂量制品,其中所述阴离子聚乙烯醇共聚物选自磺化阴离子聚乙烯醇共聚物和羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物。

22. 根据权利要求21所述的单位剂量制品,其中所述羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物包

括衍生自选自以下的单体的羧酸酯单体单元:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯以及其混合物。

23. 根据权利要求15至22中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第一膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约5至约25重量份的范围内的量提供在所述第一膜中。

24. 根据权利要求15至23中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约5至约30或约5至约25重量份的范围内的量提供在所述第二膜中。

25. 根据权利要求15至23中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约25至约50重量份的范围内的量提供在所述第二膜中。

26. 根据权利要求17至25中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

27. 根据权利要求26所述的单位剂量制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

28. 根据权利要求17至27中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

29. 根据权利要求17至28中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

30. 根据权利要求29所述的单位剂量制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

31. 根据权利要求17至30中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

32. 根据权利要求15至31中任一项所述的单位剂量制品,其中基于100重量份的总聚乙烯醇聚合物,所述增塑剂以在约10至约30重量份的范围内的量提供。

33. 根据权利要求15至32中任一项所述的单位剂量制品,其中所述增塑剂选自山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

34. 根据权利要求33所述的单位剂量制品,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

35. 根据权利要求17至34中任一项所述的单位剂量制品,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

36. 根据权利要求15至35中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜、所述第二膜或两者进一步包括选自以下的聚合物:聚乙烯醇、阴离子聚乙烯醇共聚物、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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

37. 根据权利要求15至36中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜、所述第二膜或两者进一步包括一种或多种选自以下组成的组的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

38. 根据权利要求17至37中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜包括所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约70wt.%,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约1.5mol%至约2.0mol%的范围内,并且所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约21cP至约26cP的范围内。

39. 根据权利要求17至38中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜包括所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约30wt.%,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约3.8mol%至约4.2mol%的范围内,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约14cP至约19cP的范围内。

40. 根据权利要求17至39中任一项所述的单位剂量制品,其中

(a) 所述第一膜包括

所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约70wt.%,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约1.5mol%至约2.0mol%的范围内,并且所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约21cP至约26cP的范围内;

所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约30wt.%,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约3.8mol%至约4.2mol%的范围内,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约14cP至约19cP的范围内;以及

增塑剂,基于所述第一膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,所述增塑剂以在约18至约23重量份的范围内的量提供,其中所述增塑剂由山梨醇和甘油组成;

(b) 所述第二膜包括

阴离子聚乙烯醇共聚物,其中所述阴离子聚乙烯醇共聚物是羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物,其中包括所述羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物的羧酸酯基团包括丙烯酸甲酯,以及

增塑剂,基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇,所述增塑剂以在约35至约45重量份的范围内的量提供;

(c) 所述单位剂量制品包括容纳在所述密封隔室中的液体衣物洗涤剂;并且

(d) 所述单位剂量制品的特征在于拉伸比为至少2.3,当根据液体释放测试进行测试时释放时间为至少30秒,并且残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

41. 一种改善热成型膜的液体释放时间的方法,所述方法包括:

使拉伸比介于2.3与3.1之间的热成型膜与液体洗涤剂或溶剂接触至少两天;

其中所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

其中基于洗涤剂或溶剂的总重量,所述液体洗涤剂或溶剂包括约10%至约30%的水。

42. 根据权利要求41所述的方法,其中所述聚乙烯醇树脂包括:

第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

45. 根据权利要求42至44中任一项所述的方法,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

46. 根据权利要求42至45中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

47. 根据权利要求46所述的方法,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

48. 根据权利要求42至47中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

49. 根据权利要求41至48中任一项所述的方法,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

50. 根据权利要求49所述的方法,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

51. 根据权利要求42至50中任一项所述的方法,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

52. 根据权利要求41至51中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

53. 根据权利要求41至52中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

54. 根据权利要求41至53中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

## 水溶性膜和由其制成的深冲制品

### 技术领域

[0001] 本公开总体上涉及水溶性膜和相关制品。更具体地,本公开涉及适用于使深冲型材热成型的水溶性膜,以及包括所述膜的热成型制品,当以封装液体组合物的袋或包的形式提供时,所述膜表现出袋或包中期望的延迟液体释放和低残留值。

### 背景技术

[0002] 水溶性聚合物膜通常用作包装材料,以简化待递送的材料分散、倾倒、溶解和投配。例如,由水溶性膜制成的袋通常用于包装如衣物洗涤剂或餐具洗涤剂的家庭护理组合物。消费者可以将袋装组合物直接添加到如桶、水槽或洗衣机等混合容器中。有利地,这提供了精确的投配,同时消除了消费者测量组合物的需要。袋装组合物还可以减少将与从容器施配类似组合物如从瓶倾倒液体衣物洗涤剂相关联的混乱。总之,可溶的预先测量的聚合膜袋为消费者在各种应用中的使用提供了便利。

[0003] 可溶性单位剂量(SUDS)可以被设计成包含多个空腔,每个空腔具有其自身的形状和大小。一些商用水溶性膜在较复杂的单位剂量设计中,例如在具有深盒状空腔的单位剂量中表现不佳。另外,一些商用水溶性膜表现出优异的冷水溶解性,但在防止液体内容物过早释放方面表现不足,而这一点现在正是一些监管机构所要求的,以防止例如在儿童将可溶性单位剂量放在口中时液体材料立即释放。进一步地,尽管一些商业水溶性膜可以表现出适合的液体释放延迟以满足法规要求,但这些膜通常显示出不充分的溶解性,使得在使用单位剂量并释放其内容物后仍残留不可接受的膜残留物。因此,本领域需要一种适用于使深冲型材热成型的水溶性膜,例如用于水溶性单剂量包装,所述水溶性膜可以形成为用于容纳液体洗涤剂的包装,当形成为包装时,所述包装的液体内容物将在可溶性包装被放置在20°C的水中时保持至少30秒,同时不会留下不可接受水平的残留物。

### 发明内容

[0004] 本公开的一方面提供了一种热成型制品,其包括热成型为呈限定内部袋体积的袋的形式的膜,所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供,其中限定所述内部袋体积的袋的形式的热成型膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内,所述制品的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

[0005] 本公开的另一方面提供了一种单位剂量制品,其包括密封隔室和容纳在所述密封隔室中的组合物,其中所述单位剂量制品包括:(a)第一膜,所述第一膜以限定内部袋体积的袋的形式热成型,所述袋具有开口;以及(b)第二膜,所述第二膜在所述开口处密封到所述第一膜以产生所述密封隔室,其中所述第一膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;并且其中以限定内部袋体积的袋的形式热成型的所述第一膜的特征在于拉伸比在约

2.3至约2.9的范围内;所述第一膜的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且所述第一膜的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

[0006] 本公开的另一方面提供了一种改善热成型膜的液体释放时间的方法,所述方法包括:使拉伸比在2.3至3.1的范围内的热成型膜与液体洗涤剂或溶剂接触至少两天,其中所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂(phr),所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供,其中基于洗涤剂或溶剂的总重量,所述液体洗涤剂或溶剂包括约10%至约30%的水。

[0007] 关于本文所描述的组合物和方法,经考虑任选的特征选自本文所提供的各个方面、实施例和实例,所述特征包含但不限于组分、其组成范围、取代基、条件和步骤。

[0008] 通过结合附图审阅以下具体实施方式,其它方面和优势对于本领域普通技术人员将是显而易见的。虽然膜、制品、袋以及其制做和使用方法可能具有各种形式的实施例,但下文的描述包含具体实施例,其中应理解本公开是说明性的,并且不旨在将本发明限制于本文所描述的具体实施例。

## 附图说明

[0009] 为了进一步便于理解本发明,在此附上四个附图。

[0010] 图1示出了根据本公开的膜A的动态机械分析(DMA)热谱图,其表明在热成型至2.6或更大的拉伸比时出现次级玻璃化转变温度。

[0011] 图2示出了根据本公开的膜B的DMA热谱图,其表明在热成型至2.6或更大的拉伸比时出现次级玻璃化转变温度。

[0012] 图3示出了未根据本公开的膜C的DMA热谱图,其表明在热成型至2.6或更大的拉伸比时没有出现次级玻璃化转变温度。

[0013] 图4A示出了用于液体释放测试的使用烧杯和塑料网格来帮助保持漂浮袋完全浸没在水中的一种设置。

[0014] 图4B示出了用于液体释放测试的使用中的设置。

## 具体实施方式

[0015] 本公开的一方面提供了一种热成型制品,其包括热成型为呈限定内部袋体积的袋的形式的膜,所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约25重量份的范围内的量提供,其中呈限定所述内部袋体积的袋的形式的热成型膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内,所述制品的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

[0016] 一般而言,相对于热成型前的膜厚度,膜的热成型导致膜在被拉入空腔或模具时变薄。因此,随着膜的拉伸比增加,膜的厚度预计会减小。预计膜的这种变薄会导致在给定温度下热成型膜内所含的组合物更快释放,因为在水与封装组合物之间存在更少的膜材料。进一步地,不旨在受理论的束缚,据信热成型促进聚合物链对准并将应力引入到聚合物基质中,相对于未热成型的相同膜,这可能导致膜的分解时间减少,并且一旦膜与水接触,

膜将含有任何封装组合物的时间长度减少(即,表明液体释放时间减少)。有利地,发现对于由包含约5至约25phr的量的增塑剂的热成型膜制备的本公开的制品,通过使膜与包括约10wt%至约30wt%水的液体洗涤剂组合物或溶剂接触,可以松弛来自热成型的应力。相对于已经热成型并且没有与此类液体洗涤剂或溶剂接触的膜,或者相对于初始增塑剂含量较高(大于40phr)的热成型膜,聚合物链的这种应力减轻与改善的液体释放时间相关。如本文所使用的,“聚乙烯醇共聚-[单体]聚合物”涵盖部分水解的聚乙酸乙烯酯共聚物(即,包含乙酸乙烯酯单体单元、乙烯醇单体单元和共聚单体(例如,马来酸酯)单元的三元共聚物)和完全水解的聚乙酸乙烯酯共聚物(即,包含乙烯醇单体单元和共聚单体(例如,马来酸酯)单元的真正共聚物)。

[0017] 如本文所使用的,“包括”意指在实践本公开时可以共同使用的不同组分、成分或步骤。相应地,术语“包括”涵盖更具限制性的术语“本质上由……组成”和“由……组成”。本发明组合物可以包括以下、本质上由以下组成或由以下组成:本文所公开的必需和任选要素中的任何要素。例如,热成型包可以“本质上由”本文所描述的膜组成以利用其热成型特性,同时包含非热成型膜(例如,盖子部分)和例如通过喷墨印刷而印刷在膜上的任选标记。本文中说明性地公开的本发明可以在不存在本文未具体公开的任何要素或步骤的情况下适当实践。

[0018] 聚合物行业(《聚合物科学与技术百科全书(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)》,约翰威利父子公司(John Wiley&Sons, Inc.),1967,第6卷,第764页)将膜(如根据本公开制成的膜)定义为“幅度和宽度较薄且最大厚度为0.010英寸的成型塑料”。

[0019] 自支撑膜是能够支撑自身重量的膜。均匀膜是指几乎没有破裂、撕裂、孔洞、气泡和条纹的膜。

[0020] 考虑到根据本公开的水溶性膜,根据MonoSol测试方法MSTM-205,厚度为约1.5密耳(约0.038mm)的膜在20°C (68°F)的水中在300秒或更短时间内溶解。

[0021] 如本文所使用的,术语包和袋应被视为可互换的。在某些实施例中,术语包和袋分别用于指使用膜制成的容器和优选地具有密封在其中的材料的密封容器,例如采用测得的剂量递送系统的形式。密封袋可以由任何适合的方法制成,包含如热封、溶剂熔接和粘合剂密封(例如,使用水溶性粘合剂)等此类过程和特征。

[0022] 除非另有说明,否则所有百分比、份数和比率均基于形成的膜组合物的总干重,并且所有测量都是在约25°C下进行的。除非另有说明,否则与所列成分有关的所有此类重量都基于活性水平,并且因此不包含市售材料中可能包含的载剂或副产物。

[0023] 本文阐述的所有范围包含范围的所有可能子集和此类子集范围的任何组合。默认情况下,范围包含所述端点,除非另有说明。在提供值的范围的情况下,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它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含在较小的范围内,并且也涵盖在本公开内,这受制于所陈述范围内的任何明确排除的限值。在所陈述范围包含限值中的一个或两个限值的情况下,还考虑排除那些所包含的限值中的任一个或两个限值的范围为本公开的一部分。

[0024] 本文所公开的尺寸和值不应理解为严格限于所列举的确切数值。相反,除非另有

说明,否则每个此类尺寸旨在包含所列举值和所述值周围的功能上等效的范围两者。例如,公开为“15mm”的尺寸旨在包含“约15mm”,并且“约15mm”可以包含从14.5mm至15.4mm的范围,例如通过数值舍入。

[0025] 如本文所使用的,并且除非另有说明,否则术语“wt.%”和“wt%”旨在指所标识的要素在按整个膜的重量计的“干”(非水)份数(当适用时)或按封装在袋内的整个组合物的重量计的份数(当适用时)中的组成。如本文所使用的,并且除非另有说明,否则术语“PHR”旨在指每一百份水溶性聚合物(或树脂;无论是聚乙烯醇还是其它物质)中所标识的要素在水溶性膜中的组成。

[0026] 如下所述,本文所描述的膜和由其制备的袋令人惊讶地提供了一种或多个益处,包括但不限于(a)使用自动化设备将膜转化为拉伸比为至少约2.6的深冲袋或制品的优异能力(可成形性);(b)当根据本文所公开的液体释放测试进行测试时,袋具有合格等级;和/或(c)当根据本文所公开的残留测试进行测试时,残留值小于9%;和/或(d)在伸展状态下保持透明度,如通过伸展膜相对于未伸展状态下的膜的透射率变化小于5%来证明的。在实施例中,本公开的膜和由其制备的袋表现出选自上述(a)、(b)、(c)和(d)的至少两个益处。在一些实施例中,本公开的膜和由其制备的袋表现出当根据液体释放测试进行测试时等级合格(b)以及选自(a)和(c)的至少一个益处。在一些实施例中,本公开的膜和由其制备的袋表现出当根据液体释放测试进行测试时等级合格(b)以及优异的深冲袋转化(a)。在一些实施例中,本公开的膜和由其制备的袋表现出当根据液体释放测试进行测试时等级合格(b)以及当根据本文所公开的残留测试进行测试时残留值小于9%(c)。在一些实施例中,本公开的膜和由其制备的袋表现出当根据液体释放测试进行测试时等级合格(b)并且在伸展状态下保持透明度(d)。在实施例中,本公开的膜和由其制备的袋表现出(a)、(b)、(c)和(d)中的每一个。

[0027] 如本文所使用的,除非另有说明,否则“深冲”型材是指拉伸比为至少2.6的型材。良好的膜可成形性可以通过目视检查来确定,其中膜平滑且均匀地遵循空腔的形式(例如,空腔的壁、角和底部),并且热成型制品区域(例如,热成型形状的壁、角和底部)没有缺陷或使缺陷最小化(例如,在热成型形状中的预期光滑表面中没有折叠或折痕)。在实施例中,“深冲”型材是指拉伸比为至少2.9的型材。

[0028] 膜可以通过溶液流延方法制成。膜可以用于通过任何适合的过程来形成制品或袋,包含热成型和例如围绕制品周边的膜层进行的溶剂密封或热封。例如,袋可以用于将待递送的材料投配到大量水中。

[0029] 除非另有说明,否则考虑膜、制品、袋及相关制做和使用方法包含实施例,所述实施例包含以下进一步描述的要素、特征和步骤中的一个或多个的任何组合(包含实例和附图中所示的那些)。

### [0030] 水溶性膜

[0031] 包含空腔的数量以及空腔的形状和大小的单位剂量设计可以用于与商业一次性使用剂量(SUDS)进行区分,并取得优于所述商业一次性使用剂量的优势。随着空腔深度的增加、空腔数量的增加以及空腔形状变得更像盒子而不是椭圆形,用于制备SUDS的膜的可成形性变得更加重要。本公开的膜可以设计成在复杂的单位剂量设计中发挥作用,并具有一个或多个优势,如可成形为深冲型材和/或盒状型材。本文所描述的膜以及相关制品和袋

可以包括增塑的溶液流延水溶性膜。所述膜任选地进一步包含一种或多种选自以下的添加剂:填充剂、表面活性剂、防粘连剂、抗氧化剂、消泡剂、漂白剂、厌恶剂、调味剂、其它功能性成分以及前述物质的组合。在一方面,水溶性膜可以包括总量为至少约50wt %的PVOH树脂,所述树脂包括一种或多种PVOH聚合物。

[0032] 不旨在受理论的束缚,据信如下所述,适度低粘度的树脂允许聚合物分子在热成型温度下更容易流动,并在较低温度下更快溶解(例如12cP至28cP,或约14cP至约26cP,或约18cP至约24cP)。然而,树脂的粘度不应太低,否则粘度不足以产生物理上结实且坚韧的可溶性单位剂量。

[0033] 膜可以具有任何适合的厚度,并且约76微米( $\mu\text{m}$ )或88微米的膜厚度是典型的,并且是特别考虑的。所考虑的其它值和范围包含约5至约200 $\mu\text{m}$ 的范围内、或约20至约100 $\mu\text{m}$ 的范围内、或约60至约120 $\mu\text{m}$ 、或约70至约100 $\mu\text{m}$ 、或约40至约90 $\mu\text{m}$ 、或约50至约80 $\mu\text{m}$ 、或约60至约65 $\mu\text{m}$ 的值,例如65 $\mu\text{m}$ 、76 $\mu\text{m}$ 、88 $\mu\text{m}$ 或90 $\mu\text{m}$ 。

[0034] PVOH树脂

[0035] 本文所描述的膜包含一种或多种聚乙烯醇(PVOH)聚合物,以构成所述膜的PVOH树脂含量,并且可以包含PVOH共聚物树脂。

[0036] 聚乙烯醇是一种合成树脂,通常通过聚乙酸乙烯酯的醇解(通常被称为水解或皂化)制备。在几乎所有乙酸酯基团都已转化为醇基的情况下,完全水解的PVOH是一种仅溶解于大于约140°F(约60°C)的热水中的强氢键合、高度结晶的聚合物。如果在聚乙酸乙烯酯的水解后允许保留足够数量的乙酸酯基团,即,PVOH聚合物部分水解,则聚合物的氢键合更弱,结晶度更低,并且通常可溶于低于约50°F(约10°C)的冷水中。因此,部分水解的聚合物是乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物,其是PVOH共聚物,但通常被称为均聚物PVOH。

[0037] 具体地,PVOH树脂可以包含部分或完全水解的PVOH共聚物,所述共聚物包含阴离子单体单元、乙烯醇单体单元以及任选地乙酸乙烯酯单体单元。在各个实施例中,阴离子单体单元可以是以下中的一种或多种:乙烯基乙酸、丙烯酸烷基酯、马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯、富马酸二烷基酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸、衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸单烷基酯、柠康酸二烷基酯、柠康酸酐、中康酸、中康酸单烷基酯、中康酸二烷基酯、戊二酸、戊二酸单烷基酯、戊二酸二烷基酯、戊二酸酐、乙烯基磺酸、烷基磺酸、乙磺酸、2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-磺基乙基丙烯酸酯、前述物质的碱金属盐(例如,钠、钾或其它碱金属盐)、前述物质的酯(例如,甲基、乙基或其它C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>或C<sub>6</sub>烷基酯)以及前述物质的组合(例如,多种类型的阴离子单体或相同阴离子单体的等效形式)。例如,阴离子单体可以包含马来酸单甲酯和其碱金属盐(例如,钠盐)中的一种或多种。

[0038] 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,羧基的 $\alpha$ 碳与不饱和键(例如,马来酸、富马酸)接触。在这些实施例的另一类中,羧基的 $\alpha$ 碳与具有甲基支链的不饱和键(例如,柠康酸、中康酸)接触。在这些实施例的另一类中,羧基的 $\beta$ 碳与不饱和键(例如,衣康酸、顺式戊二酸、反式戊二酸)接触。经考虑提供烷基羧基的单体。特别考虑了马来酸酯型(例如,马来酸二烷基酯,包含马来酸单甲酯)或衣康酸酯型(即,衣康酸)共聚单体。

[0039] 在某些含羧酸酯的PVOH共聚物中,如果羧酸酯单元转化为羧酸基团,则所述羧酸酯单元能够通过与其相邻羟基环化而容易地形成稳定的 $\gamma$ -内酯环部分。具体地,当含羧酸酯的PVOH共聚物与液体衣物洗涤剂制剂接触时,会形成此类 $\gamma$ -内酯环。化学不相容性源于液体衣物洗涤剂制剂中存在的酸-碱平衡,并且通常为胺-脂肪酸平衡和/或胺-阴离子表面活性剂酸平衡的形式。即使洗涤剂制剂由于存在摩尔过量的胺而处于碱性pH,可交换的氢离子仍可与PVOH共聚物的羧酸酯基团反应。当这种情况发生时,羧酸基团形成,并且如果内酯具有稳定的五元( $\gamma$ )环结构,则所述羧酸基团进而将容易与相邻羟基反应以形成分子内内酯。其它液体产品不胜枚举,可能存在类似的化学不相容性。聚合物的溶解性以及因此膜的溶解性受到这种形成内酯的反应的显著影响;在一些情况下可能出现完全不溶性,从而导致聚合物残留物附着在与聚合物/膜一起分散在液体中的物体上(例如,在利用由此类膜制成的洗涤剂袋的洗涤循环结束时附着在衣物上)。相比之下,其它含羧酸酯的PVOH共聚物可以潜在地形成小于五元或大于五元的内酯环部分;然而,由于空间效应和/或熵效应,这些内酯部分是不稳定的,并且因此,在存在衣物洗涤剂的情况下,此类共聚物没有表现出与可以形成 $\gamma$ -内酯环部分的含羧酸酯的PVOH共聚物相同的溶解性变化。

[0040] 在实施例中,聚乙烯醇树脂包括聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物。在前述实施例的细化中,聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以包含一种或多种选自以下的单体单元:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其碱金属盐。聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以是聚乙酸乙烯酯和马来酸酐的部分水解或完全水解的共聚物。在实施例中,聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包含至少1mol%的马来酸酯改性和至多约8mol%的马来酸酯改性,例如,约1.5mol%、约1.75mol%、约2mol%、约2.4mol%、约2.5mol%、约2.8mol%、约3mol%、约3.2mol%、约3.5mol%、约3.8mol%、约4mol%、约4.2mol%、约4.5mol%、约5mol%、约6mol%、约7mol%、或约8mol%。

[0041] 在聚乙烯醇树脂包括聚乙烯醇聚合物或共聚物的共混物的实施例中,聚乙烯醇聚合物中的至少一种可以包括第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物。在实施例中,聚乙烯醇聚合物的共混物可以进一步包含第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物。第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以在粘度、改性度、水解度或前述的组合方面不同。在实施例中,第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。在实施例中,第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。如本文所使用的,并且除非另有说明,否则聚合物单体单元“衍生自”单体,只要所述单体经历过聚合并且现在提供在聚合物中。

[0042] 在实施例中,基于单体单元的总摩尔数,第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以包含约1mol%至约3mol%的马来酸酯改性。在实施例中,基于单体单元的总摩尔数,第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以包含约3mol%至约5mol%的马来酸酯改性。在实施例中,基于单体单元的总摩尔数,第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以包含约1mol%至小于3mol%的马来酸酯改性,并且第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以包含大于3mol%且至多约5mol%的马来酸酯改性。在聚乙烯醇树脂包括PVOH聚合物的共混物的实施例中,所述共混物包含聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物,PVOH树脂共混物的马来酸酯基团的算术加权平

均量可以为至少约2mol %马来酸酯改性和至多约8mol %马来酸酯改性,例如,约2.1mol %、约2.2mol %、约2.3mol %、约2.5mol %、约2.6mol %、约2.7mol %、约3mol %、约3.2mol %、约3.5mol %、约3.8mol %、约4mol %、约4.5mol %、约5mol %、约6mol %、约7mol %、或约8mol %。改性 $\bar{m}$ 的算术加权平均值通过公式 $\bar{m} = \sum(W_i \cdot m_i)$ 来计算,其中 $W_i$ 是相应PVOH共聚物的重量百分比,并且 $m_i$ 是PVOH共聚物中的改性的相应mol %。

[0043] 不旨在受理论的束缚,据信,与仅包括一种类型的聚乙烯醇聚合物的膜相比,包括在粘度、改性度、水解度或其组合方面不同的两种聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的膜在热成型时更不易于在膜内形成有序结构域,从而导致液体释放时间由于热成型膜中的应力降低而改善。

[0044] 基于膜的总重量,膜中PVOH树脂的量可以在约55至约95重量 %的范围内,或例如约60重量 %至90重量 %,或约65重量 %至约85重量 %。在包含PVOH聚合物的共混物的实施例中,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以在约50wt. %至约90wt. %的范围内提供,例如,约60wt. %至约80wt. %,或约70wt. %。在包含PVOH聚合物的共混物的实施例中,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物可以在约10wt. %至约50wt. %的范围内提供,例如,约20wt. %至约40wt. %,或约30wt. %。在实施例中,PVOH树脂由第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物组成,并且基于PVOH聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt. %至约90wt. %、约55wt. %至约85wt. %、约60wt. %至约80wt. %、约65wt. %至约75wt. %的范围内或约70wt. %的量提供,其中剩余部分由第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成。

[0045] 膜的总PVOH树脂含量的水解度(D.H.或DH)可以为至少80 %、84 %或85 %且至多约99.7 %、98 %或96 %,例如在约84 %至约90 %、或85 %至88 %的范围内或86.5 %,或在88 %至95 %、约89 %至93 %、或89.5 %至92 %的范围内,例如,约89 %、约90 %、约92 %、约93 %、约94 %、约95 %、或约96 %。如本文所使用的,水解度表示为转化为乙烯醇单元的乙酸乙烯酯单元的摩尔百分比。

[0046] 树脂共混物的水解度也可以由算术加权平均水解度( $\overline{H^o}$ )来表征。例如,包括两种或更多种PVOH聚合物的PVOH树脂的 $\overline{H^o}$ 通过公式 $\overline{H^o} = \sum(W_i \cdot H_i)$ 来计算,其中 $W_i$ 是相应PVOH聚合物的重量百分比,并且 $H_i$ 是相应的水解度。

[0047] PVOH聚合物的粘度( $\mu$ )通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计测量新鲜制备的溶液来确定,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。国际惯例规定4 %聚乙烯醇水溶液在20°C时的粘度。除非另有说明,否则本文中以厘泊(cP)为单位指定的所有粘度应当理解是指4 %聚乙烯醇水溶液在20°C时的粘度。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,否则意味着指定粘度是树脂的平均粘度,其固有地具有对应的分子量分布。

[0048] 不旨在受理论的束缚,据信PVOH的较低粘度(分子量)允许分子在高温下更容易地运动,并且因此膜在深空腔中更容易流动。不旨在受理论的束缚,据信PVOH树脂的较低粘度允许在任何给定温度下具有更大的链移动性;在热成型步骤后的冷却和应力松弛时,较低分子量的PVOH聚合物可以更容易地移动到优选的堆积和氢键合构象,从而产生较高的机械

强度。应认识到,这种趋势无法持续到“零”粘度,并且因此水溶性膜中提供的PVOH树脂或一种或多种PVOH树脂的组合的平均粘度可以为至少约14cP、或至少约16cP、或至少约17cP、或至少约18cP、或至少约19cP、或至少约20cP且至多约26cP、或至多约24cP、或至多约23cP、或至多约22cP、或至多约21cP、或至多约20cP,例如在约12cP至28cP、或约14cP至约26cP、或约18cP至约24cP的范围内。如果膜的PVOH树脂部分是一种或多种树脂的组合,则所述组合的平均粘度可以对应于刚才例如通过单个组分粘度值的加权平均描述的值和范围。在另一种类型的实施例中,PVOH树脂(以其预期比率)的组合可以制成4%水溶液并测量其粘度。单独或组合使用的适合的PVOH树脂的粘度可以在约10cP至约40cP、或约5cP至约38cP、或约10cP至约36cP、或约10cP至约20cP、或约12cP至约20cP、或约14cP至约19cP、或约12cP至约34cP、或约14cP至约32cP、或约18cP至约30cP、约20cP至约28cP、约21cP至约26cP的范围内,例如32cP、或26cP、或23.5cP、或21cP、或19cP、或16.5cP、或14cP。本领域中众所周知的是,PVOH树脂的粘度与PVOH树脂的重均分子量( $\overline{M}_w$ )相关,并且粘度通常被用作 $\overline{M}_w$ 的替代物。当提及包括PVOH聚合物共混物的PVOH树脂的粘度时,使用加权自然对数平均粘度( $\overline{\mu}$ )。包括两种或更多种PVOH聚合物的PVOH树脂的 $\overline{\mu}$ 通过公式 $\overline{\mu} = e^{\sum W_i \cdot \ln \mu_i}$ 来计算,其中 $\mu_i$ 是相应PVOH聚合物的粘度。

[0049] 在包括PVOH聚合物的共混物的实施例中,所述共混物包含第一PVOH-共-马来酸酯聚合物和第二PVOH-共-马来酸酯聚合物,所述第一PVOH-共-马来酸酯聚合物的粘度可以在约18至约30cP的范围内,例如,约19至约28cP、约20至约26cP或约21至约26cP。在包括PVOH聚合物的共混物的实施例中,所述共混物包含第一PVOH-共-马来酸酯聚合物和第二PVOH-共-马来酸酯聚合物,所述第二PVOH-共-马来酸酯聚合物的粘度可以在约10至约20cP的范围内,例如,约12至约19cP或约14至约19cP。

[0050] 除了PVOH共聚物之外,用于膜中的其它水溶性聚合物可以包含但不限于乙醇-乙酸乙烯酯共聚物(有时称为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、普鲁兰多糖、水溶性天然聚合物(包含但不限于瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、果胶、支链淀粉、海藻酸及其盐)以及淀粉、水溶性聚合物衍生物(包含但不限于改性淀粉、乙氧基化淀粉和羟丙基化淀粉)、前述物质以及前述物质中的任何物质的组合的共聚物。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,以及前述物质中的任何物质的组合。在实施例中,膜可以包含聚乙烯亚胺、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、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糊精、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。此类水溶性聚合物,无论是PVOH还是其它,都可以从各种来源商购获得。

[0051] 增塑剂

[0052] 增塑剂是添加到材料(通常是树脂或弹性体)中的使所述材料更柔软、更柔韧(通

过降低聚合物的玻璃化转变温度)并且更容易加工的液体、固体或半固体。在增塑剂水平低的情况下,膜可能变脆,难以加工或易于破裂。在增塑剂水平升高的情况下,膜可能太软、太弱或难以加工以实现期望用途。水被认为是PVOH和其它聚合物的非常高效的增塑剂;所述聚合物包含但不限于水溶性聚合物,然而,水的挥发性使其实用性受到限制,因为聚合物膜需要对各种环境条件(包含低相对湿度和高相对湿度)至少具有一定的抵抗力(坚韧性)。

[0053] 增塑剂可以包含但不限于甘油、二甘油、山梨醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇(DPG)、四甘醇、丙二醇、至多400MW的聚乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷(TMP)、聚醚多元醇、2-甲基-1,3-丙二醇(例如MP Diol®)、乙醇胺以及其混合物。在一些实施例中,增塑剂选自甘油、二甘油、丙二醇、乙二醇、二甘醇、二丙二醇、至多MW 400的聚乙二醇(例如,PEG200)、山梨醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、聚醚多元醇以及前述物质的组合。在一种类型的实施例中,增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。在一种类型的实施例中,增塑剂选自甘油、丙二醇、山梨醇、2-甲基-1,3-丙二醇以及其组合。在另一种类型的实施例中,增塑剂包含甘油、山梨醇或前述物质的组合。

[0054] 非水增塑剂的总量可以在每一百份PVOH树脂约5至约30重量份(PHR)、或约5至约25PHR、或约10至约25PHR、或约15至约24PHR、或约18至约23PHR的范围内,例如,约18PHR、约20PHR、约21PHR、约22PHR、约23PHR或约24PHR。

#### [0055] 辅助膜成分

[0056] 水溶性膜可以含有其它助剂和处理剂,如但不限于:表面活性剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、防泡剂(消泡剂)、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)、如苦味剂(例如,地那铵盐,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;黄酮类,如槲皮素和柚皮素;以及苦木素类,如苦木素和马钱子碱)等厌恶剂和辛味剂(例如,辣椒碱、胡椒碱、异硫氰酸酯烯丙基和树脂氟瑞辛),以及其它功能性成分,其量适合于其预期目的。在实施例中,水溶性膜可以包含表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

[0057] 适合的表面活性剂可以包含非离子、阳离子、阴离子和两性离子类别。适合的表面活性剂包含但不限于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、叔炔二醇和烷醇酰胺(非离子)、聚氧乙烯化胺、季铵盐和季铵化聚氧乙烯化胺(阳离子)以及胺氧化物、N-烷基甜菜碱和磺基甜菜碱(两性离子)。其它适合的表面活性剂包含二丁酸二辛酯磺酸钠、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。在各个实施例中,水溶性膜中表面活性剂的量可以例如在约0.1wt%至4.0wt%、或约1.0wt%至3.0wt%、或约1.5wt%至约2.5wt%、或约0.1PHR至约9PHR、或约0.1至约8PHR、或约0.1至约6PHR、或约0.5PHR至约2.9PHR、或约0.5PHR至约1.5PHR、或约1PHR至约6PHR、或约1.5PHR至约5PHR、或约2PHR至约4PHR的范围内。

[0058] 适合的填充剂/增量剂/防粘连剂/去黏剂包含但不限于淀粉、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

以及其金属盐,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,水溶性膜中填充剂/增量剂/防粘连剂/去黏剂的量可以例如在约1wt%至约6wt%、或约1wt.%至约4wt.%、或约2wt.%至约4wt.%、或约1PHR至约6PHR、或约1PHR至约4PHR、或约2PHR至约4PHR的范围内。在一些实施例中,膜可以基本上不含二氧化硅。如本文所使用的,并且除非另有说明,否则“基本上不含二氧化硅”是指膜的二氧化硅含量小于约500ppm。例如,小于约400ppm、小于约300ppm、小于约200ppm或小于约100ppm。

[0059] 防粘连剂(例如,硬脂酸)当存在于膜中时可以有至少0.1PHR、或至少0.5PHR、或至少1PHR,或在约0.1至5.0PHR、或约0.1至约3.0PHR、或约0.4至1.0PHR、或约0.5至约0.9PHR、或约0.5至约2PHR、或约0.5至约1.5PHR、或0.1至1.2PHR、或0.1至2.7PHR的范围内,例如0.5PHR、0.6PHR、0.7PHR、0.8PHR或0.9PHR的量存在于膜中。

[0060] 本公开的水溶性膜可以通过聚乙烯醇、增塑剂和任何任选的次级添加剂或辅助添加剂的混合物的流延、吹塑模制、挤出或吹塑挤出来获得。用于PVOH的溶剂流延过程在本领域中是众所周知的。例如,在成膜过程中,将聚乙烯醇树脂和次级添加剂溶解在溶剂(通常是水)中,计量到表面上,使其基本上干燥(或强制干燥)以形成流延膜,并且然后将所得流延膜从流延表面上去除。所述过程可以分批执行,并且在连续过程中更高效地执行。

[0061] 在形成连续的聚乙烯醇膜时,传统实践是计量溶液的溶液到移动流延表面,例如连续移动的金属筒或带上,从而使溶剂基本上从液体中去除,由此形成自支撑流延膜,并且然后从流延表面剥离所得的流延膜。

[0062] 任选地,水溶性膜可以由一个层或多个类似层组成的自支撑膜。

#### [0063] 热成型制品

[0064] 本公开提供了一种水溶性单位剂量制品。水溶性单位剂量制品至少包括第一热成型隔室和任选地容纳在所述隔室中的组合物。下文更详细地描述了适合的组合物。最终的水溶性单位剂量制品包括水溶性膜,所述水溶性膜被热成型(成形)为使得单位剂量制品包括至少一个被水溶性膜包围的内部隔室。作为本文公开内容的一方面考虑的中间构造可以包含处于未密封状态的制品的元件或制品的部分,例如,以允许在最终填充之前将组合物提供到中间构造中。水溶性单位剂量制品被构造成使得组合物在储存期间不会从隔室泄漏。然而,当水溶性单位剂量制品与水接触时,水溶性膜溶解并将内部隔室的内容物释放到例如洗涤液、大量水或其它环境中(例如,在农业组合物的情况下释放到土壤上)。

[0065] 最终的单位剂量制品的隔室应理解为意指单位剂量制品内的封闭内部空间,当存在组合物时,其容纳组合物。在实践中,隔室可以没有组合物,或者没有安置在其中的固体或液体类型的组合物,例如,仅含有空气以提供在溶解前的一段时间内具有一定浮力的制品。

[0066] 使膜热成型是加热膜、使其成形(例如,在模具中)并且然后使膜冷却的过程,因此膜将保持其形状,例如模具的形状。可以使用任何适合的手段施加热。例如,在将膜供给到表面上之前或一旦在表面上,可以通过使膜在加热元件下穿过或通过热空气来直接加热膜。可替代地,可以例如通过加热表面或将热的物品施加到膜上来间接加热膜。在一些实施例中,使用红外光加热膜。膜可以被加热至约50至约150°C、约50至约120°C、约60至约130°C、约70至约120°C或约80至约100°C的范围内的温度。热成型前水溶性膜的厚度可以在约5至约200μm的范围内,或在约20至约100μm、或约60至约120μm、或约70至约100μm、或约40至

约90 $\mu\text{m}$ 、或约50至约80 $\mu\text{m}$ 、或约60至约65 $\mu\text{m}$ 的范围内,例如65 $\mu\text{m}$ 、76 $\mu\text{m}$ 、88 $\mu\text{m}$ 或90 $\mu\text{m}$ 。

[0067] 热成型可以通过任何适合的工艺来执行,包含真空热成型(通过空腔或使用阳模)、压力热成型(例如正气压,任选地利用真空辅助)和机械热成型(例如覆盖在阳模上,任选地利用真空辅助)。在一种类型的实施例中,热成型是真空热成型。在另一种类型的实施例中,真空热成型通过使用空腔模具来进行。空腔模具可以具有单个空腔或者可以包含两个或多个空腔。一旦膜在表面的水平部分上,将膜抽入模具中的真空可以施加约0.2至约5秒、或约0.3至约4秒、或约0.5至约3秒。例如,此真空可以使得其提供在10mbar至1000mbar的范围内或在100mbar至600mbar的范围内的负压。

[0068] 根据所需的尺寸,可以制做制品的模具可以具有任何形状、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。例如,最终制品的体积可以为约5ml至约300ml、或约10至150ml、或约20至约100ml,并且相应地调整模具大小。在一些实施例中,可以选择模具大小,使得最终制品的体积为25mL或更小、或20mL或更小、或15mL或更小、或10mL或更小、或5mL或更小,例如,在约5mL至约50mL或约5mL至约30mL的范围内。

[0069] 作为替代或补充,可以通过任何适合的手段来润湿膜,例如,在将膜供给到表面上之前或者一旦在表面上,直接通过将湿润剂(包含水、膜组合物的溶液、膜组合物的增塑剂或前述物质的任何组合)喷涂到膜上,或间接通过润湿表面或通过将湿物品施加到膜上。

[0070] 一旦膜在模具的顶部以第一取向被加热和/或润湿,就可以优选地使用真空将其拉入适当的模具中以进入第二取向。

[0071] 膜从第一取向到第二取向在z方向上行进的距离是拉伸深度。模制膜的填充可以通过利用任何适合的手段来完成。在一些实施例中,最优选方法将视产品形式和所需填充速度而定。在一些实施例中,通过在线填充技术将要包含在所得袋中的产品填充到模制膜中。然后使用第二膜,通过任何适合的方法来封闭经填充的开口包,以形成袋。这可以在处于水平位置期间以连续的恒定运动完成。封闭可以通过以下来完成:在打开的包上方和上面连续供给第二膜(与热成型膜相同或不同),优选地为水溶性膜,并且然后优选地将第一膜和第二膜密封在一起,通常密封在模具之间的区域中并且因此在包之间。

[0072] 可以利用任何适合的密封包和/或其各个隔室的方法。此类手段的非限制性实例包含热封、溶剂熔接、溶剂或湿密封,以及其组合。通常,仅用热或溶剂处理将要形成密封的区域。可以通过任何方法施加热或溶剂,通常对封闭材料施加,且通常仅对将要形成密封的区域施加。如果使用溶剂或湿密封或熔接,则可能优选的是还施加热。优选的湿密封或溶剂密封/熔接方法包含选择性地将溶剂施加到模具之间的区域上,或者施加到封闭材料上,例如通过将溶剂喷涂或印刷到这些区域上,并且然后在这些区域上施加压力,以形成密封。例如可以使用如上所述的密封辊和密封带(任选地还提供热)。

[0073] 在一些实施例中,包括本公开的水溶性膜的热成型制品可以由至少15mm、或至少20mm、或至少25mm的拉伸深度(在热成型步骤中膜从第一取向到第二取向在z方向上行进的距离)来表征,其中膜的初始厚度在75-90 $\mu\text{m}$ 的范围内。在一些实施例中,根据本公开的热成型制品包括包含壁、角和底部的热成型空腔,并且可以由至少25mm的拉伸深度来表征。

[0074] 在一些实施例中,包括本公开的水溶性膜的热成型制品可以由至少2.5、或至少2.6、或至少2.7、或至少2.8、或至少2.9、或至少3.0、或至少2.7、或至少3.5、或至少4.0的拉伸比来表征。拉伸比是拉伸前模具表面面积与膜面积的比率。在一些实施例中,根据本公开

的热成型制品包括包含壁、角和底部的热成型空腔,并且可以由至少2.6的拉伸比来表征。在一些实施例中,根据本公开的热成型制品包括包含壁、角和底部的热成型空腔,并且可以由至少3.0的拉伸比来表征。在一些实施例中,根据本公开的热成型制品包括包含壁、角和底部的热成型空腔,并且可以由至少3.6的拉伸比来表征。相对于原始膜厚度的拉伸比是描述膜变薄程度的另一个参数,例如,从较厚的膜可以耐受较高拉伸比的角度来看。在一些实施例中,包括本公开的水溶性膜的热成型制品可以由初始膜厚度与拉伸深度比的比率来表征,例如由本文和实施例中描述的拉伸深度比和膜厚度来表征。

[0075] 本公开的单位剂量制品可以包含密封隔室和容纳在所述密封隔室中的组合物,其中所述单位剂量制品包括:(a) 第一膜,所述第一膜以限定内部袋体积的袋的形式热成型,所述袋具有开口;以及(b) 第二膜,所述第二膜在所述开口处密封到所述第一膜以产生所述密封隔室,其中所述第一膜和所述第二膜选自本文所公开的任何水溶性膜,以限定内部袋体积的袋的形式热成型的所述第一膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述第一膜的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且所述第一膜的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。在实施例中,所述第一膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供。在实施例中,第一膜和第二膜是相同的。在实施例中,第一膜和第二膜是相同的,除了第二膜不是热成型的。在实施例中,第一膜和第二膜是不同的,并且在树脂类型(例如,改性或未改性的聚乙烯醇、不同粘度的PVOH、不同水解度等)、树脂量、增塑剂类型、增塑剂量和/或加工助剂的类型和量方面不同。

[0076] 在实施例中,每100份聚乙烯醇聚合物中,所述膜包括约70份第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物、约30份第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和约20至25份增塑剂,并且当热成型为2.9的拉伸比时,所述膜在与液体衣物洗涤剂接触一天、或7天、或14天后当通过液体释放测试评估时具有合格等级。在实施例中,每100份聚乙烯醇聚合物中,所述膜包括约70份第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物、约30份第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和约20至25份增塑剂,并且当热成型为3.1的拉伸比时,所述膜在与液体衣物洗涤剂接触7天或14天后当通过液体释放测试评估时具有合格等级。在实施例中,每100份聚乙烯醇中,所述膜包括约70份第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物、约30份第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和约40至45份增塑剂,并且当热成型为2.9的拉伸比时,所述膜在与液体衣物洗涤剂接触一天、或7天、或14天后当通过液体释放测试评估时具有合格等级。

[0077] 作为补充或替代,热成型形状(例如,由模具决定)可以由其像盒子的程度(例如,与更圆的形状相比)来表征。模具和所得热成型空腔的盒状由在壁的相交处例如在单独的侧壁之间以及侧壁与空腔底部之间提供的曲率半径决定。因此,在一方面,模具的特征可以在于在任何相交处具有10mm或更小的曲率半径(即模具整体的最小曲率半径)被认为是更像盒状的型材。在其它实施例中,例如,半径为8mm或更小,或者在0.1mm至5mm的范围内。

[0078] 膜可用于产生包含例如洗涤剂组合物的制品和/或袋。清洁活性剂可以采取任何形式,如粉末、凝胶、糊剂、液体、片剂或其任何组合。膜还可用于需要改进的湿式处理和冷水残留的任何其它应用。膜形成制品和/或袋的至少一个侧壁,任选地形成整个制品和/或袋,并且优选地形成至少一个侧壁的外表面。

[0079] 本文所描述的膜还可以用于制做具有两个或更多个隔室的制品和/或袋,所述隔

室由相同的膜制成或与其它聚合物材料的膜组合制成。另外的膜可以例如通过相同或不同聚合材料的流延、吹塑模制、挤出或吹塑挤出来获得,如本领域中已知的。在一种类型的实施例中,适合用作另外的膜的聚合物、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、包含淀粉和明胶的多糖、如黄原胶和卡拉胶等天然胶。例如,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、羟基乙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯以及其组合,或选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和羟基丙基甲基纤维素 (HPMC) 以及其组合。一种经考虑类型的实施例的特征在于包材料 (例如如上所述的PVOH共聚物) 中的聚合物水平为至少60%。

[0080] 本公开的制品和/或袋可以包含至少一个密封隔室。因此,制品和/或袋可以包括单个隔室或多个隔室。水溶性袋或小袋可以由在接口处密封的两层水溶性聚合物膜形成,或者由自身折叠并密封的单个膜形成。膜中的一个或两个包含上述PVOH膜。膜限定了含有用于释放到水性环境中的任何期望组合物的内部制品和/或袋容器体积。

[0081] 袋容器体积没有特别限制。在一种类型的实施例中,袋容器体积为25mL或更小。在另一个实施例中,体积小于25mL。在另一种类型中,袋容器体积小于50mL。

[0082] 用于袋中的组合物没有特别限制。在包括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。进而,组合物可以采取任何适合的形式,包括但不限于液体、固体以及其组合 (例如悬浮在液体中的固体)。在一些实施例中,袋包括第一隔室、第二隔室和第三隔室,每个隔室分别含有不同的第一组合物、第二组合物和第三组合物。特别考虑了液体洗涤剂。

[0083] 多隔室制品和/或袋的隔室可以具有相同或不同的大小和/或体积。本发明的多隔室制品和/或袋的隔室可以以任何适合的方式分开或结合。在一些实施例中,第二隔室和/或第三隔室和/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,所述第二隔室进而以三明治构型叠加在第一隔室上。可替代地,第二隔室和第三隔室可以叠加在第一隔室上。然而,还同等地设想第一隔室、第二隔室和任选地第三隔室以及后续隔室可以以并排关系附接到彼此。隔室可以包装成串,每个隔室可通过穿孔线单独地分开。因此,最终用户可以单独地从串的剩余部分撕下每个隔室,例如以便用来自隔室的组合物对织物进行预处理或后处理。在一些实施例中,第一隔室可以至少被第二隔室包围,例如以轮胎和轮辋构型,或以袋中袋构型。

[0084] 本公开的制品和/或袋可以包括一个或多个不同的膜。例如,在单个隔室实施例中,包可以由自身折叠且在边缘处密封的一个壁或可替代地在边缘处密封在一起的两个壁制成。在多隔室实施例中,制品和/或包可以由一个或多个膜制成,使得任何给定的包隔室可以包括由单个膜或具有不同组成的多个膜制成的壁。在一个实施例中,多隔室制品和/或袋包括至少三个壁:外部上壁;外部下壁;以及分隔壁。外部上壁和外部下壁大致相对并形成制品和/或袋的外部。分隔壁在制品和/或袋的内部,并且沿着密封线固定到大致相对的外壁。分隔壁至少将多隔室制品和/或袋的内部分成第一隔室和第二隔室。

[0085] 在一个实施例中,制品和/或袋包括第一密封隔室和第二密封隔室。第二隔室与第一密封隔室呈大致重叠关系,使得第二密封隔室和第一密封隔室共享制品和/或袋内部的

分隔壁。

[0086] 在一个实施例中,包括第一隔室和第二隔室的制品和/或袋进一步包括第三密封隔室。第三密封隔室与第一密封隔室呈大致重叠关系,使得第三密封隔室和第一密封隔室共享制品和/或袋内部的分隔壁。

[0087] 在一些实施例中,第一组合物和第二组合物选自以下组合之一:液体,液体;液体,粉末;粉末,粉末;液体,凝胶;液体,糊剂;粉末,凝胶;粉末;糊剂;凝胶;糊剂;凝胶,凝胶;糊剂,糊剂。

[0088] 在一些实施例中,第一组合物、第二组合物和第三组合物选自以下组合之一:固体,液体,液体和液体,液体,液体。其它组合可以包含类似组合中的凝胶或糊剂。

[0089] 在一个实施例中,单个隔室或多个密封隔室含有组合物。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。

[0090] 在一个实施例中,组合物可以选自以下的组: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、用于手洗和/或机洗的餐具洗涤剂;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、以及漂白剂和衣物添加剂、洗发水和沐浴露。

[0091] 成型制品和/或袋可以通过切割装置来切割。切割可以使用任何已知的方法来完成。可能优选的是,切割也以连续的方式进行,并且优选地以恒定的速度进行,并且优选地在水平位置期间进行。切割装置可以例如是尖锐物品,或热物品,或激光,由此在后面的情况下,热物品或激光‘烧’穿膜/密封区域。

[0092] 多隔室袋的不同隔室可以以并排方式一起制成,其中所得结合袋可以或可以不通过切割分离。可替代地,隔室可以单独制做。

[0093] 在一些实施例中,可以根据包括以下步骤的过程来制做制品和/或袋: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,以产生叠加在第一隔室上方的第二模制隔室;c)用第三膜填充和封闭第二隔室;d)密封第一膜、第二膜和第三膜;以及e)切割膜以产生多隔室制品和/或袋。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。

[0094] 在一些实施例中,第二隔室和/或第三隔室可以在单独的步骤中制成,并且然后与第一隔室组合,如欧洲专利申请第08101442.5号或第W0 2009/152031号中描述的。

[0095] 在一些实施例中,可以根据包括以下步骤的过程来制做制品和/或袋:a)在第一成型机上使用第一膜、任选地使用热和/或真空来形成第一隔室;b)用第一组合物填充第一隔室;c)在第二成型机上任选地使用热和真空使第二膜变形,以制做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在第一隔室上;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制品和/或袋。

[0096] 可以基于执行以上过程的适合性来选择第一成型机和第二成型机。在一些实施例中,第一成型机优选地为水平成型机,并且第二成型机优选地为旋转滚筒成型机,优选地位于第一成型机上方。

[0097] 应理解,通过使用适当的供给站,可以制造并入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制品和/或袋。

[0098] 在一些实施例中,将适合的材料喷涂或撒在膜和/或制品和/或袋上,所述适合的

材料如活性剂、润滑剂、厌恶剂或其混合物。在一些实施例中,膜和/或袋上印刷有例如油墨和/或活性剂。

**[0099] 制品和/或袋内容物**

**[0100]** 本发明制品和/或袋可以含有各种组合物,例如家庭护理组合物。多隔室制品和/或袋可以在每个单独的隔室中含有相同或不同的组合物。组合物靠近水溶性膜。组合物与膜之间的距离可以小于约10cm,或小于约5cm,或小于约1cm。通常,组合物邻近膜或与膜接触。膜可以呈袋或隔室的形式,在袋或隔室中含有组合物。

**[0101]** 多隔室制品和/或袋可以用于保持含有不相容成分(例如,漂白剂和酶)的组合物彼此物理分离或分隔。认为这种分隔可以延长此类成分的使用寿命和/或降低此类成分的物理不稳定性。另外或可替代地,这种分隔可以提供如欧洲专利申请第09161692.0号中所描述的美学益处。

**[0102]** 有用组合物(例如,家庭护理组合物)的非限制性实例包含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(如织物软化剂)、洗发剂、沐浴露,以及其它个人护理组合物。用于本发明制品和/或袋的组合物可以采取液体、固体或粉末的形式。液体组合物可以包括固体。固体可以包含粉末或附聚物,如微胶囊、珠粒、面条状物或一个或多个珠光球或其混合物。此类固体元素可以通过洗涤或作为预处理、延迟或顺序释放组分提供技术益处;另外或可替代地,其可以提供美学效果。

**[0103]** 在容纳在密封隔室中的组合物包括液体组合物的实施例中,液体组合物可以包括10%-30%的水,例如,10%-25%的水、10%-20%的水、10%-18%的水、10%-17%的水或10%-16%的水。在实施例中,容纳在密封隔室中的液体组合物可以包括10%-18%的水。在实施例中,容纳在密封隔室中的液体组合物可以包括12%-16%的水。

**[0104]** 对于含有邻近或接触包括制品的膜的液体组合物的制品,液体组合物的组分可以迁移到膜中,或者膜的组分可以迁移到液体组合物中,或者两者皆可。这种组分的迁移可能影响膜的组成,并且相应地影响膜的物理性质。不旨在受理论的束缚,据信与膜接触的液体组合物中提供的水的量影响膜与液体组合物之间的组分迁移。对于包括少量水(例如少于10wt.%)的组合物,可以减少组分迁移,使得膜的物理性质不会受到显著影响。对于包括大量水(例如大于30wt.%)的组合物,由于膜在液体组合物中的溶解性增加,膜的物理完整性可能受到影响。

**[0105]** 本公开进一步提供了一种改善本公开的热成型膜的液体释放时间的方法,所述方法包含:使拉伸比介于2.3与3.1之间的热成型膜与液体洗涤剂或溶剂接触至少两天;其中所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约25重量份的范围内的量提供;其中基于洗涤剂或溶剂的总重量,所述液体洗涤剂或溶剂包括约10%至约30%的水。

**[0106]** 洗涤剂或溶剂没有特别限制,只要基于洗涤剂或溶剂的总重量,水含量在约10至约30wt.%的范围内,例如约10-25wt.%、约10-20wt.%、约10-18wt.%、约10-17wt.%、约10-16wt.%、约12至18wt.%或约12至16wt.%。组合物的剩余部分可以包含任何液体洗涤剂成分、增塑剂或本文所公开的其它溶剂。在实施例中,洗涤剂或溶剂组合物可以包含甘油、丙二醇、胺、烷基醚、烷基乙氧基化物、脂肪酸、脂肪醇、烷基磺酸以及其组合。

[0107] 测试液体衣物洗涤剂1 (LLD1)

[0108] 用作本文所公开的用于测试的膜的袋或包内所含的组合物的适合的液体衣物洗涤剂具有以下配方。LLD1含有总共大约10%的水,包含添加到配方中的水和其它原材料中所含的水。

|        |                                 |          |
|--------|---------------------------------|----------|
| [0109] | 成分                              | 量 (wt %) |
|        | 脂肪醇乙氧基化物, $C_{12-15}$ ; 7摩尔乙氧基化 | 38.94%   |
|        | 甘油                              | 11.59%   |
|        | 丙二醇                             | 7.56%    |
|        | 去离子水或软水                         | 4.61%    |
|        | 单乙醇胺                            | 3.53%    |
|        | 直链烷基磺酸 (LAS)                    | 13.10%   |
|        | 椰子脂肪酸                           | 4.03%    |
|        | 月桂基醚硫酸钠; 3或2摩尔乙氧基化              | 10.08%   |
|        | 聚醚酰亚胺乙氧基化物                      | 2.52%    |
|        | 混合酶                             | 4.03%    |

[0110] 测试液体衣物洗涤剂2 (LLD2)

[0111] 用作本文所公开的用于测试的膜的袋或包内所含的组合物的另一种适合的液体衣物洗涤剂具有以下配方。LLD2含有总共大约14%的水,包含添加到配方中的水和其它原材料中所含的水。

|        |                                 |          |
|--------|---------------------------------|----------|
|        | 成分                              | 量 (wt %) |
| [0112] | 脂肪醇乙氧基化物, $C_{12-15}$ ; 7摩尔乙氧基化 | 38.33%   |
|        | 甘油                              | 11.41%   |
|        | 丙二醇                             | 7.44%    |
|        | 去离子水或软水                         | 10.08%   |
|        | 单乙醇胺                            | 3.47%    |
| [0113] | 直链烷基磺酸 (LAS)                    | 12.90%   |
|        | 椰子脂肪酸                           | 3.97%    |
|        | 月桂基醚硫酸钠; 3或2摩尔乙氧基化              | 9.92%    |
|        | 聚醚酰亚胺乙氧基化物                      | 2.48%    |

[0114] 测试液体衣物洗涤剂2 (LLD3)

[0115] 用作本文所公开的用于测试的膜的袋或包内所含的组合物的另一种适合的液体衣物洗涤剂具有以下配方。LLD3含有总共大约4%的水,包含构成膜的原材料中所含的水。

|        |                                 |          |
|--------|---------------------------------|----------|
| [0116] | 成分                              | 量 (wt %) |
|        | 脂肪醇乙氧基化物, $C_{12-15}$ ; 7摩尔乙氧基化 | 47.85%   |
|        | 甘油                              | 12.08%   |
|        | 丙二醇                             | 7.88%    |
|        | 去离子水或软水                         | 0.00%    |

|                   |        |
|-------------------|--------|
| 单乙醇胺              | 3.68%  |
| 直链烷基磺酸 (LAS)      | 12.61% |
| 椰子脂肪酸             | 4.20%  |
| 月桂基醚硫酸钠;3或2摩尔乙氧基化 | 9.09%  |
| 聚醚酰亚胺乙氧基化物        | 2.63%  |

[0117] 液体释放测试

[0118] 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:

[0119] • 2L烧杯和1.2升去离子 (DI) 水

[0120] • 含有液体组合物的待测试水溶性袋 (通常为20-30mL; 记录体积); 将袋在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 4\%$ 相对湿度 (RH) 或 $38 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $80 \pm 4\%$ 相对湿度 (RH) 下预调节至少24小时

[0121] • 胶囊/框架支架

[0122] • 温度计

[0123] • 鳄鱼夹或塑料网格

[0124] • 计时器

[0125] 在进行实验之前,确保有足够的DI水来将实验重复五次,并确保烧杯洁净干燥。虽然此方法总体上符合ASTM D4332-13《用于测试的调节容器、包装或包装组件的标准实践 (Standard Practice for Conditioning Containers, Packages or Packaging Components for Testing)》,但此测试方法中并未保持 $50 \pm 2\%$  RH的控制。

[0126] 为了设置测试,小心地将水溶性袋附接到鳄鱼夹,所述鳄鱼夹附接到框架支架。如果使用塑料网格,则将水溶性袋放置在空烧杯中,并且将网格放置在烧杯上,如图4A所示。袋在烧杯中的取向应使得允许袋有自然浮力(如果有的话)(即袋的将浮至顶部的一侧应朝向顶部放置)。如果袋是对称的,则袋的取向通常无关紧要。

[0127] 接下来,用1200毫升的 $20^\circ\text{C}$ DI水填充2L烧杯。如果使用鳄鱼夹设置,则将袋放入水中。

[0128] 确保将袋的所有面完全浸没。袋一放入水中就启动计时器,或者如果使用塑料网格设置,则将水添加到烧杯中。

[0129] 液体内容物释放被定义为液体离开浸没的袋的第一视觉证据。

[0130] 使用计时器记录液体内容物释放到周围水中的时间(释放时间),停止点为45秒。

[0131] 针对每个袋给出合格或不合格等级。如果可溶袋保持其液体持续30秒或更长时间,则接收合格等级。如果可溶袋未保持其液体持续至少30秒,则接收不合格等级。

[0132] 对于所测试的每个膜,用新DI水和新水溶性袋将此过程重复五次。根据测试和安全相关法规的一般原则,当至少85%的测试袋在至少30秒内没有释放其内容物时,测试将成功,置信水平为90%。

[0133] 除非另外报告,否则对每个膜样品类型测试总共至少15个袋。对于每个样品,报告调节条件(例如,袋形成后的老化天数)和所测试膜的厚度。

[0134] 空气释放测试

[0135] 使用以下材料如下分析根据空气释放测试表征或待测试延迟溶解性的水溶性膜和/或袋:

[0136] • 2L烧杯和1.2升去离子 (DI) 水

[0137] • 含有空气的待测试水溶性袋;将袋在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 4\%$ 相对湿度 (RH) 或 $38 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $80 \pm 4\%$ 相对湿度 (RH) 下预调节至少24小时

[0138] • 胶囊/框架支架

[0139] • 温度计

[0140] • 鳄鱼夹或塑料网格

[0141] • 计时器

[0142] 在进行实验之前,确保有足够的DI水来将实验重复五次,并确保烧杯洁净干燥。

[0143] 为了设置测试,小心地将水溶性袋附接到鳄鱼夹,所述鳄鱼夹附接到框架支架。如果使用塑料网格,则将水溶性袋放置在空烧杯中,并且将网格放置在烧杯上,如图4A所示。袋在烧杯中的取向应使得允许袋有自然浮力(如果有的话)(即袋的将浮至顶部的一侧应朝向顶部放置)。如果袋是对称的,则袋的取向通常无关紧要。

[0144] 接下来,用1200毫升的 $20^\circ\text{C}$ DI水填充2L烧杯。如果使用鳄鱼夹设置,则将袋放入水中。

[0145] 确保将袋的所有面完全浸没。袋一放入水中就启动计时器,或者如果使用塑料网格设置,则将水添加到烧杯中。

[0146] 空气内容物释放被定义为空气离开浸没的袋的第一视觉证据。

[0147] 使用计时器记录空气释放到周围水中的时间(释放时间),停止点为45秒。

[0148] 针对每个袋给出合格或不合格等级。如果气泡不可见持续30秒或更长时间,则接收合格等级。如果气泡在30秒内可见,则接收不合格等级。如本文所述,热成型膜的液体释放时间可以通过将热成型膜暴露于含水洗涤剂或溶剂来改善。液体释放时间通常在时间 $T=24$ 小时或更长时间下测量。因此,空气释放时间 (ART) 可以被认为是袋的液体组合物作用于热成型膜之前, $T=0$ 时袋的释放时间。

[0149] 对于所测试的每个膜,用新DI水和新水溶性袋将此过程重复五次。根据测试和安全相关法规的一般原则,当至少85%的测试袋在至少30秒内没有释放其内容物时,测试将成功,置信水平为90%。

[0150] 除非另有说明,否则本文提及的“根据液体释放测试”测量的液体释放时间是用具有大约14wt%水的LLD2测试的。

[0151] 残留测试

[0152] 此方法可以用于定量评估膜残留物。在预定的储存时间后,从调节环境( $38^\circ\text{C}$ , 80%相对湿度 (RH)) 中收集含有如液体衣物洗涤剂 (LLD) 等液体组合物的袋。本文所描述的袋在与LLD3 (4%水LLD) 接触的情况下调节63天。将袋切开,并将LLD排放到废物容器中。通过用Kim擦拭布进行擦拭,将洗涤剂从膜上完全去除。收集胶囊内部的ATR光谱 ( $n=3$ )。每个样品都将使用称重船和切割成54mm圆形的咖啡棕色棉织物进行测试。测量并记录称重船的重量,对清洁后的膜进行称重并记录,对圆形织物的干重进行称重并记录。用800mL的 $10^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 自来水填充1000mL烧杯,加入搅拌棒,并将烧杯放置在热板上。将热板的RPM设置为550。将袋切成大约4个相等的片。将所有四个片放入烧杯中,并且袋片一接触水就启动计时器。

[0153] 真空瓶装配有橡胶环、布氏漏斗 (Buchner funnel) 和真空泵。将圆形织物放在布

氏漏斗内部,使得漏斗的所有孔都被覆盖。使用DI水来润湿和稳定织物的边缘。在袋片已经处于水中持续约14分45秒后,启动真空泵。当计时器达到15分钟时,停止搅拌,并将烧杯中的液体以不会使织物移位的速度直接倒入织物和漏斗的中心。在过滤所有液体后,检查烧杯和搅拌棒是否有可见的残留物。将来自喷射瓶的DI水喷涂到烧杯和搅拌棒的侧面,将烧杯旋转几次,并将水倒入布氏漏斗中。允许真空泵运行以抽出尽可能多的水。一旦真空泵被关闭,就用镊子拉起织物的一个边缘,然后拉起另一个边缘;用镊子将两个边缘夹在一起,并将织物转移到称重船。使样品干燥至少6小时。在样品干燥后,将称重船、织物和膜的重量作为最终重量,并且从最终重量中减去称重船和织物的原始重量,以得到膜残留物的重量。残留物百分比计算如下:残留物% = (残留物重量/膜初始重量)\*100。将0.02的校正系数添加到残留物结果中,以解释过滤过程期间的任何织物损耗。

[0154] 针对每个袋给出合格或不合格等级。除非另有定义,否则对残留测试结果的提及是指在与LLD3接触的情况下储存63天后的残留物%。对于本文所描述的袋,如果在与LLD3接触的情况下储存63天后的残留物%小于9%,则给出合格等级,如果在与LLD3接触的情况下储存63天后的残留物%为至少9%,则给出不合格等级。在实施例1中,根据本公开的膜在与LLD3接触的情况下储存84天后具有不超过10%的残留物。

#### [0155] 透射率测试

[0156] 此测试方法可以使用BYK Haze-Gard I或具有BYK智能图表软件的等效物来测量膜的透射率、雾度和清晰度。膜样本的吸收和散射行为将决定有多少光将通过以及物体将如何通过透明产品出现。

[0157] 总透射率是透射光与入射光的比率。它受吸收和反射性质的影响。根据漫射部分的角度分布,透明膜将呈现不同的外观。雾度是在通过时偏离入射光束平均大于2.5度的光的百分比。它会造成对比度的损耗。清晰度是在小于2.5度的角范围内确定的透明质量。

[0158] 如果需要校准,则使用BYK校准标准序列号#1306881。膜可以进行调节,但不是必须的。如果膜被调节,则记录调节参数。检查膜样品测试区域,并去除任何污垢、指纹和任何种类的磨损。将膜样品放置在固定器的较小锥形环的顶部。然后将较大的环放置在较小的环外部,直到膜没有褶皱且光滑,以获得雾度读数。膜的任何缺陷都应最小化,因为这些缺陷会影响光透过样品的方式。

[0159] 将膜样本放置在适当的端口。如果测量模式中的任一种是透射率或雾度,则从雾度端口开始。只有从清晰度端口开始,才能获得清晰度读数。点击测量按钮,并且当指示灯闪烁时,不要移动或转移样品。雾度读数与距离有关,并且膜应与雾度端口开口齐平。

[0160] 对每个样品进行至少三次测量,在每次读数前在膜固定器中来回移动样品。膜可以在测试前进行单轴伸展。相对于膜在其未伸展状态下的透射率值,本公开的膜在以伸展因子3进行伸展(即,原始长度的3倍)后有利地表现出小于20%、小于15%、小于10%或小于5%的透射率值变化。

#### [0161] 动态力学分析

[0162] 使用Discover DMA 850或具有TIROS v 5.4软件的等效物进行DMA。待测试的水溶性膜可以是平坦的非热成型膜、未暴露于液体衣物洗涤剂的熱成型膜和暴露于液体衣物洗涤剂后的熱成型膜。将膜在23°C、50% RH或38°C、80% RH下在与液体衣物洗涤剂接触的情况下调节和/或储存至少24小时。

[0163] 实验1:恒定频率和幅度下的标准温度斜坡。从-50°C开始,以5°C/分钟的速度将温度升至140°C。使用10hz频率和10 $\mu$ m幅度,预载力为0.1N。

[0164] 实验2:应力松弛分析。将温度平衡至22°C。将膜张紧至200%伸长率并保持5分钟。监测初始应力和松弛后的应力。释放应力并监测膜恢复持续15分钟。

[0165] 收集示出储存模量、损耗模量、 $\tan\delta$ 、长度和玻璃化转变温度的DMA热谱图。

[0166] 下文使用编号段落描述了制品和方法的各个方面。

[0167] 方面A

[0168] A1.一种热成型制品,其包括热成型为呈限定内部袋体积的袋的形式的膜,所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂(PHR),所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

[0169] 其中呈限定内部袋体积的袋的形式的热成型膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述制品的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒;并且所述制品的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

[0170] A2.根据A1所述的制品,其中所述聚乙烯醇树脂包括:

[0171] 第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

[0172] 第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

[0173] 其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

[0174] A3.根据A2所述的制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

[0175] A4.根据A3所述的制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

[0176] A5.根据权利要求A2至A4中任一项所述的制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

[0177] A6.根据权利要求A2至A5中任一项所述的制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

[0178] A7.根据A6所述的制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

[0179] A8.根据A2至A7中任一项所述的制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

[0180] A9.根据A1至A8中任一项所述的制品,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘

油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

[0181] A10. 根据A9所述的制品,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

[0182] A11. 根据A2至A10中任一项所述的制品,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

[0183] A12. 根据A1至A11中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

[0184] A13. 根据A1至A12中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

[0185] A14. 根据A1至A13中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

[0186] A15. 根据A1至A14中任一项所述的制品,其中所述增塑剂以在约5至约25PHR、约10至约25PHR、约15至约25PHR或约18至约23PHR的范围内的量提供。

[0187] 方面B

[0188] B1. 一种单位剂量制品,其包括密封隔室和容纳在所述密封隔室中的组合物,其中所述单位剂量制品包括:

[0189] (a) 第一膜,所述第一膜以限定内部袋体积的袋的形式热成型,所述袋具有开口;以及

[0190] (b) 第二膜,所述第二膜在所述开口处密封到所述第一膜以产生所述密封隔室,

[0191] 其中所述第一膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;并且

[0192] 其中以限定内部袋体积的袋的形式热成型的所述第一膜的特征在于拉伸比在约2.3至约3.1的范围内;所述第一膜的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且所述第一膜的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

[0193] B2. 根据B1所述的单位剂量制品,其中所述第二膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约50重量份的范围内的量提供。

[0194] B3. 根据B1或B2所述的单位剂量制品,其中所述第一膜和所述第二膜的所述聚乙烯醇树脂包括第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的混合物,

[0195] 其中基于所述膜中聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,并且基于所述膜中聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

[0196] 其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

[0197] B4.根据B1至B3中任一项所述的单位剂量制品,其中容纳在所述密封隔室中的所述组合物包括液体组合物。

[0198] B5.根据B4所述的单位剂量制品,其中基于所述液体组合物的总重量,所述液体组合物包括10%-30%的水、约10%-25%的水、约10%-20%的水、约10%-18%的水、约10%-17%的水或约10%-16%的水。

[0199] B6.根据B1至B5中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二膜包括聚乙烯醇均聚物、阴离子聚乙烯醇共聚物或其组合。

[0200] B7.根据B6所述的单位剂量制品,其中所述阴离子聚乙烯醇共聚物选自磺化阴离子聚乙烯醇共聚物和羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物。

[0201] B8.根据B7所述的单位剂量制品,其中所述羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物包括衍生自选自以下的单体的羧酸酯单体单元:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯以及其混合物。

[0202] B9.根据B1至B8中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第一膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约5至约25重量份的范围内的量提供在所述第一膜中。

[0203] B10.根据B1至B9中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约5至约30或约5至约25重量份的范围内的量提供在所述第二膜中。

[0204] B11.根据B1至B9中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约25至约50重量份的范围内的量提供在所述第二膜中。

[0205] B12.根据B3至B11中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

[0206] B13.根据B12所述的单位剂量制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

[0207] B14.根据B3至B13中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20℃下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

[0208] B15.根据B3至B14中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

[0209] B16.根据B15所述的单位剂量制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

[0210] B17.根据B3至B16中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马

来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20℃下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

[0211] B18.根据B1至B17中任一项所述的单位剂量制品,其中基于100重量份的总聚乙烯醇聚合物,所述增塑剂以在约10至约30重量份或约10至约25重量份的范围内的量提供。

[0212] B19.根据B1至B18中任一项所述的单位剂量制品,其中所述增塑剂选自山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

[0213] B20.根据B19所述的单位剂量制品,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

[0214] B21.根据B3至B20中任一项所述的单位剂量制品,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

[0215] B22.根据B1至B21中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜、所述第二膜或两者进一步包括选自以下的聚合物:聚乙烯醇、阴离子聚乙烯醇共聚物、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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

[0216] B23.根据B1至B22中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜、所述第二膜或两者进一步包括一种或多种选自由以下组成的组的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

[0217] B24.根据B3至B23中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜包括所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约70wt.%,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约1.5mol%至约2.0mol%的范围内,并且所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约21cP至约26cP的范围内。

[0218] B25.根据B3至B24中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜包括所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约30wt.%,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约3.8mol%至约4.2mol%的范围内,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约14cP至约19cP的范围内。

[0219] B26.根据B3至B25所述的单位剂量制品,其中

[0220] (a) 所述第一膜包括

[0221] 所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约70wt.%,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约1.5mol%至约2.0mol%的范围内,并且所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约

21cP至约26cP的范围内;

[0222] 所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约30wt.%,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约3.8mol%至约4.2mol%的范围内,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约14cP至约19cP的范围内;以及

[0223] 增塑剂,基于所述第一膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,所述增塑剂以在约18至约23重量份的范围内的量提供,其中所述增塑剂由山梨醇和甘油组成;

[0224] (b)所述第二膜包括

[0225] 阴离子聚乙烯醇共聚物,其中所述阴离子聚乙烯醇共聚物是羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物,其中包括所述羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物的羧酸酯基团包括丙烯酸甲酯,以及

[0226] 增塑剂,基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇,所述增塑剂以在约35至约45重量份的范围内的量提供;

[0227] (c)所述单位剂量制品包括容纳在所述密封隔室中的液体衣物洗涤剂;并且

[0228] (d)所述单位剂量制品的特征在于拉伸比为至少2.3,当根据液体释放测试进行测试时释放时间为至少30秒,并且残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

[0229] 方面C

[0230] C1.一种改善热成型膜的液体释放时间的方法,所述方法包括:

[0231] 使拉伸比介于2.3与3.1之间的热成型膜与液体洗涤剂或溶剂接触至少两天;

[0232] 其中所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

[0233] 其中基于洗涤剂或溶剂的总重量,所述液体洗涤剂或溶剂包括约10%至约30%的水。

[0234] C2.根据C2所述的方法,其中所述聚乙烯醇树脂包括:

[0235] 第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

[0236] 第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

[0237] 其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

[0238] C3.根据C2所述的方法,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

[0239] C4.根据C3所述的方法,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

[0240] C5.根据C2至C4中任一项所述的方法,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准EN ISO 15023-2:2006

附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

[0241] C6.根据C2至C5中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

[0242] C7.根据C6所述的方法,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

[0243] C8.根据C2至C7中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准EN ISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

[0244] C9.根据C1至C8中任一项所述的方法,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

[0245] C10.根据C9所述的方法,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

[0246] C11.根据C2至C10中任一项所述的方法,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

[0247] C12.根据C1至C11中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

[0248] C13.根据C1至C12中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

[0249] C14.根据C1至C13中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

[0250] C15.根据C1至C14中任一项所述的方法,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约25重量份、约10至约25重量份、约15至约25重量份或约18至约23重量份的范围内的量提供。

[0251] C16.根据C1至C15中任一项所述的方法,其中基于所述洗涤剂或溶剂的总重量,所述液体洗涤剂或溶剂包括约10%至约25%的水、约10至约20%的水、约10至约18%的水、约10至约17%的水或约10至约16%的水。

[0252] 实例

[0253] 将水性膜热成型为封装液体衣物洗涤剂的袋,在23°C、50% RH或38°C、80% RH下调节,并根据本文所阐述的测试方法测试液体释放、残留物、DMA和/或传递性。根据下表所示的配方制备膜A-F。

|        |                |                                                  | 膜 A       | 膜 B       | 膜 C       | 膜 D         | 膜 E        | 膜 F       |
|--------|----------------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|-----------|
| [0254] | 树脂             |                                                  |           |           |           |             |            |           |
|        | PVOH- 共 - 丙烯酸酯 |                                                  |           |           |           | 100 phr     |            |           |
|        | PVOH- 共 - 马来酸酯 | 标称 1.5-2 mol% 改性; 标称粘度 21-26 cP; 标称 DH 89%-93%   | 70 phr    | 70 phr    | 70 phr    |             |            |           |
|        | PVOH- 共 - 马来酸酯 | 标 称 3.8-4.2 mol%改性; 标称粘度 14-19 cP; 标称 DH 89%-91% | 30 phr    | 30 phr    | 30 phr    |             |            |           |
|        | PVOH- 共 - 马来酸酯 | 标 称 1.7-2.4 mol%改性; 标称粘度 28-32 cP; 标称 DH 94%     |           |           |           |             | 100 phr    |           |
|        | PVOH- 共 - 衣康酸酯 |                                                  |           |           |           |             |            | 100 phr   |
| [0255] | 增 塑 剂          |                                                  | 15-18 phr | 20-25 phr | 40-45 phr | 40-45 phr   | 20-25 phr  | 20-25 phr |
|        | 山梨醇            |                                                  | Y         | Y         | Y         | Y           | N          | Y         |
|        | 甘油             |                                                  | Y         | Y         | Y         | Y           | Y          | Y         |
|        | DPG            |                                                  | N         | N         | N         | Y           | N          | N         |
|        | PEG200         |                                                  | N         | N         | N         | N           | Y          | N         |
|        | 防 粘 连          |                                                  |           |           |           |             |            |           |
| [0255] | 二氧化硅           |                                                  | 0         | 0         | 0         | 1.5-2.5 phr | 0          | 0         |
|        | 淀粉             |                                                  | 2-3 phr   | 2-3 phr   | 2-3 phr   | 3-4 phr     | 2-3 phr    | 2-3 phr   |
|        |                |                                                  |           |           |           |             |            |           |
|        | 其它             |                                                  | 1-2 phr   | 1-2 phr   | 1-2 phr   | 5-7 phr     | 0.75-1 phr | 1-2 phr   |

[0256] 将膜热成型为拉伸比在2.1与3.6之间的袋。用液体衣物洗涤剂填充袋,通过DMA表征,并根据本文所描述的测试方法测试液体释放时间和/或残留物。还将膜单轴伸展至3倍,并根据透射试验测试膜的透射率。

[0257] 图1示出了在热成型(平坦膜)之前以及在2.6、2.0和3.6的拉伸比下膜A的DMA热谱图。膜A的DMA热谱图表明在热成型至至少2.6的拉伸比后出现次级玻璃化转变温度。不旨在受理论的束缚,据信次级玻璃化转变温度的出现表明热成型时在膜中形成有序的但非结晶的相。在将此膜暴露于液体衣物洗涤剂1周后,DMA热谱图(未显示)仅包含一种玻璃化转变温度,这与初始的平坦非热成型膜的热谱图一致。不旨在受理论的束缚,据信来自液体衣物洗涤剂的增塑剂和/或有机溶剂能够迁移到膜中,从而松弛有序相中的应力,使有序相恢复为无定形相。

[0258] 图2示出了在热成型(平坦膜)之前以及在2.6、2.0和3.6的拉伸比下膜B的DMA热谱图。膜B的DMA热谱图表明在热成型至至少2.6的拉伸比后出现次级玻璃化转变温度。在将此

膜暴露于液体衣物洗涤剂1周后,DMA热谱图(未显示)仅包含一种玻璃化转变温度,这与初始的平坦非热成型膜的热谱图一致。

[0259] 图3示出了在热成型(平坦膜)之前以及在2.6、2.0和3.6的拉伸比下膜C的DMA热谱图。膜C的DMA热谱图没有表明在热成型至至少2.6的拉伸比后出现次级玻璃化转变温度,但确实表明了玻璃化转变温度的变化。不旨在受理论的束缚,据信没有出现次级玻璃化转变温度是膜中增塑剂量(相对于膜A和B)增加的结果。

[0260] 下表1提供了在暴露于液体衣物洗涤剂之前各种膜在各种伸展因子下的透射率数据。

[0261] 表1:

[0262]

| 伸展因子                | 膜D透射率  | 膜B透射率  | 膜E透射率  | 膜F透射率  |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| 1.0                 | 86.006 | 87.519 | 85.411 | 88.206 |
| 1.5                 | 80.25  | 87.987 | 85.904 | 88.227 |
| 2.0                 | 60.98  | 87.977 | 85.971 | 87.428 |
| 2.5                 | 53.36  | 87.944 | 85.528 | 85.601 |
| 3.0                 | 48.48  | 86.506 | 84.722 | 84.370 |
| $\Delta$ 1.0至3.0(%) | 43.6%  | 1.2%   | 0.8%   | 4.3%   |

[0263] 将第二组水溶性膜热成型为袋,并根据本文所阐述的测试方法测试空气释放、液体释放和残留物。膜A-D如上所述。下表描述了膜G和H。

[0264]

| 树脂  |             |                                                 | 膜 G         | 膜 H       |
|-----|-------------|-------------------------------------------------|-------------|-----------|
|     | PVOH-共-马来酸酯 | 标称 1.5-2 mol%改性; 标称粘度 21-26 cP; 标称 DH 89%-93%   | 70 phr      |           |
|     | PVOH-共-马来酸酯 | 标称 3.8-4.2 mol%改性; 标称粘度 14-19 cP; 标称 DH 89%-91% | 30 phr      | 100 phr   |
|     | PVOH-共-马来酸酯 | 标称 1.7-2.4 mol%改性; 标称粘度 28-32 cP; 标称 DH 94%     |             |           |
| 增塑剂 |             |                                                 | 20-25 phr   | 25-30 phr |
|     | 山梨醇         |                                                 | Y           | Y         |
|     | 甘油          |                                                 | Y           | Y         |
|     | DPG         |                                                 | N           | N         |
|     | PEG200      |                                                 | N           | Y         |
| 防粘连 |             |                                                 |             |           |
|     | 二氧化硅        |                                                 | 1.5-2.5 phr | 0         |
|     | 淀粉          |                                                 | 2-3 phr     | 2-3 phr   |
| 其它  |             |                                                 | 1-2 phr     | 1-2 phr   |

[0265] 将膜转化为袋并评估空气释放。将膜热成型为2.3、2.9或3.3的拉伸比,并用与热成型膜具有相同组成的第二膜密封以形成空的(即,充气的)袋。将密封袋在23°C/50%RH或38°C/80%RH下储存1天、7天、14天或28天,并根据本文所描述的空气释放测试进行评估。测试膜是相对新鲜的膜,相对于流延时间老化大约一个月。结果在表3中示出。

[0266] 表3:

[0267]

|     |          |     | 23°C/50% RH |   |    |    | 38°C/80% RH |   |    |    |
|-----|----------|-----|-------------|---|----|----|-------------|---|----|----|
|     |          |     | 储存天数        |   |    |    | 储存天数        |   |    |    |
| 膜类型 | 膜厚度 (μm) | 拉伸比 | 1           | 7 | 14 | 28 | 1           | 7 | 14 | 28 |
| 膜 A | 88       | 2.3 | P           | P | P  | P  | P           | P | P  | P  |
| 膜 A | 88       | 2.9 | F           | F | F  | F  | F           | F | P  | P  |
| 膜 A | 88       | 3.3 | F           | F | F  | F  | F           | F | P  | P  |

[0268]

|     |    |     |   |   |   |   |   |   |   |   |
|-----|----|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 膜 B | 88 | 2.3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 膜 B | 88 | 2.9 | F | F | F | F | F | F | P | P |
| 膜 B | 88 | 3.3 | F | F | F | F | F | F | F | P |
| 膜 C | 88 | 2.3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 膜 C | 88 | 2.9 | F | F | F | F | F | P | P | P |
| 膜 C | 88 | 3.3 | F | F | F | F | F | P | P | P |
| 膜 D | 88 | 2.3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 膜 D | 88 | 2.9 | F | F | F | F | P | P | P | P |
| 膜 D | 88 | 3.3 | F | F | F | F | F | F | F | F |
| 膜 G | 88 | 2.3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 膜 G | 88 | 2.9 | F | F | F | F | P | P | P | P |
| 膜 G | 88 | 3.3 | F | F | F | F | F | F | F | F |

[0269] 通常,在23°C/50% RH或38°C/80% RH的储存期间,每个膜的空气释放性能在每个拉伸比下都得到了保持或改善。此外,在更高的温度和湿度条件下储存膜通常提高了空气释放性能。具体地,热成型至2.9的拉伸比的膜在23°C/50% RH下储存14或28天后具有不合格的空气释放等级,但在38°C/80% RH下储存14或28天后具有合格的空气释放等级。另外,对于热成型至3.3的拉伸比的膜,在38°C/80% RH下储存28天的膜A、B和C具有合格的空气释放等级,而在23°C/50%RH下储存28天的所有膜的具有不合格的空气释放等级。不旨在受理论的束缚,据信在高湿度条件下储存热成型膜会增加水向膜中的迁移,从而促进聚合物链从热成型产生的排列应力条件松弛,并进一步塑化膜并提高其物理完整性。因此,ART数据表明,水是改善LRT行为的必要组分。

[0270] 还评估了膜在与LLD2(约14%的水液体衣物洗涤剂)接触后的液体释放。将膜热成型为拉伸比在2.3与3.1之间的袋,并用LLD2填充。用与包括袋的膜具有相同组成的第二膜密封袋,并且根据本文所描述的液体释放测试,在储存于23°C/50% RH环境中时,在与液体衣物洗涤剂接触1天、7天或14天后测试密封袋的液体释放。这些测试膜不是相对新鲜的膜,并且相对于流延时间老化大约6.5个月。结果在表4中示出。

[0271] 表4:

[0272]

| 膜类型 | 膜厚度 (μm) | 拉伸比 | 23°C/50% RH |     |      |
|-----|----------|-----|-------------|-----|------|
|     |          |     | 1 天         | 7 天 | 14 天 |
| 膜 A | 88       | 2.3 | P           | P   | P    |
| 膜 A | 88       | 2.6 | P           | P   | P    |
| 膜 A | 88       | 2.9 | P           | P   | P    |
| 膜 A | 88       | 3.1 | F           | P   | F    |

[0273]

|     |    |     |   |   |   |
|-----|----|-----|---|---|---|
| 膜 B | 88 | 2.3 | P | P | P |
| 膜 B | 88 | 2.6 | P | P | P |
| 膜 B | 88 | 2.9 | F | P | P |
| 膜 B | 88 | 3.1 | F | F | F |
| 膜 C | 88 | 2.3 | P | P | P |
| 膜 C | 88 | 2.6 | P | P | P |
| 膜 C | 88 | 2.9 | P | P | P |
| 膜 C | 88 | 3.1 | F | F | F |
| 膜 D | 88 | 2.3 | P | P | P |
| 膜 D | 88 | 2.6 | P | P | P |
| 膜 D | 88 | 2.9 | P | P | P |
| 膜 D | 88 | 3.1 | F | F | P |
| 膜 G | 88 | 2.3 | P | P | P |
| 膜 G | 88 | 2.6 | P | P | P |
| 膜 G | 88 | 2.9 | P | P | P |
| 膜 G | 88 | 3.1 | F | P | P |
| 膜 H | 88 | 2.3 | P | P |   |
| 膜 H | 88 | 2.6 | P | P |   |
| 膜 H | 88 | 2.9 | F | F |   |
| 膜 H | 88 | 3.1 | F | F |   |

[0274] 表4中的结果表明,当热成型至2.3-2.6的拉伸比时,在与LLD3(含有约14%水的液体衣物洗涤剂)接触仅1天后,所有膜均通过液体释放测试。此外,对于热成型至2.9的拉伸比的膜,除了膜H之外的所有膜在与14%水LLD接触7天和14天后具有合格的液体释放等级,并且除了膜B和H之外的所有膜在与14%水LLD接触仅1天后具有合格的液体释放等级。

[0275] 表3和表4中的结果表明了热成型膜与LLD接触的效果。当热成型至2.9的拉伸比时,没有膜在23°C/50% RH下储存至多28天后具有合格的空气释放等级,而包括热成型至2.9的拉伸比并在23°C/50% RH下与14%水LLD接触的情况下储存仅1天的膜A、C、D和G的袋具有合格的液体释放等级。

[0276] 还评估了膜在与LLD2(含有约4%水的液体衣物洗涤剂)接触后的液体释放。将膜热成型为拉伸比在2.3与3.3之间的袋,并用LLD2填充。用与包括袋的膜具有相同组成的第二膜密封袋,并且根据本文所描述的液体释放测试,在储存于23°C/50% RH环境中时,在与液体衣物洗涤剂接触1天、7天、14天或28天后测试密封袋的液体释放。这些测试膜是相对新鲜的膜,相对于流延时间老化大约一个月。结果在表5中示出。

[0277] 表5:

[0278]

| 膜类型 | 膜厚度 (μm) | 拉伸比 | 23°C/50% RH |   |    |    | 38°C/80% RH |   |    |    |
|-----|----------|-----|-------------|---|----|----|-------------|---|----|----|
|     |          |     | 储存天数        |   |    |    | 储存天数        |   |    |    |
|     |          |     | 1           | 7 | 14 | 28 | 1           | 7 | 14 | 28 |
| 膜 A | 88       | 2.3 | P           | P | P  | P  | P           |   | P  | P  |
| 膜 A | 88       | 2.9 | F           | F | F  | F  | P           |   | P  | P  |
| 膜 A | 88       | 3.3 | F           | F | F  | F  | F           |   | P  | P  |
| 膜 B | 88       | 2.3 | P           | P | P  | P  | P           | P | P  | P  |
| 膜 B | 88       | 2.9 | F           | F | F  | P  | P           | P | P  | F  |
| 膜 B | 88       | 3.3 | F           | F | F  | P  | F           | F | F  | F  |
| 膜 C | 88       | 2.3 | P           | P | P  | P  | P           | P | P  | P  |
| 膜 C | 88       | 2.9 | F           | F | F  | F  | F           | P | P  | P  |
| 膜 C | 88       | 3.3 | F           | F | F  | F  | F           | F | F  | P  |
| 膜 D | 88       | 2.3 | P           | P | P  | P  | P           | P | P  | P  |
| 膜 D | 88       | 2.9 | F           | F | P  | P  | P           | P | P  | P  |
| 膜 D | 88       | 3.3 | F           | F | F  | F  | F           | F | F  | F  |
| 膜 G | 88       | 2.3 | P           | P | P  | P  | P           | P | P  | P  |
| 膜 G | 88       | 2.9 | F           | F | F  | F  | F           | P | P  | P  |
| 膜 G | 88       | 3.3 | F           | F | F  | F  | F           | P | P  | P  |

[0279] 表5中的结果表明,与含有约4%水的LLD接触的影响不如与含有14%水的LLD接触的影响显著。具体地,热成型至2.9的拉伸比的膜需要在23°C/50%RH下与4%水LLD接触至少14天才能达到合格的液体释放等级,但是相同的膜需要在相同的储存条件下与14%水LLD接触不超过7天才能达到合格等级。

[0280] 还测试了膜在与液体衣物洗涤剂长接触后的残留物。将膜热成型为袋,并用LLD2(含有约4%水的液体衣物洗涤剂)填充袋,用与包括袋的膜具有相同组成的第二膜进行密封,并根据本文所描述的残留测试进行测试。在最初形成袋时,这些测试膜相对新鲜,相对于流延时间老化了大约一个月。残留测试的结果在表6中示出。

[0281] 表6还包含与液体衣物洗涤剂接触后膜的山梨醇含量的测量结果。膜A、B、C、D和G均包括山梨醇作为增塑剂,所述膜被热成型为袋,并用LLD2填充袋并且用第二膜进行密封。在与液体衣物洗涤剂接触7天后,打开袋,去除洗涤剂,并通过液相色谱法测量每个膜的山梨醇含量。表6列出了在与液体衣物洗涤剂接触7天后,每个膜的山梨醇含量相对于初始山梨醇含量的相对变化。

[0282] 表6:

[0283]

| 膜类型 | 膜厚度 (μm) | 拉伸比 | 残留测试 | 山梨醇含量的相对变化 (7天) |
|-----|----------|-----|------|-----------------|
| 膜 A | 88       | 2.3 | P    | -98%            |

[0284]

|     |    |     |   |      |
|-----|----|-----|---|------|
| 膜 B | 88 | 2.3 | P | -90% |
| 膜 C | 88 | 2.3 | F | -97% |
| 膜 D | 88 | 2.3 | F | -96% |
| 膜 G | 88 | 2.3 | P | -94% |

[0285] 表6的结果表明,本公开的膜(膜A和B)在63天处表现出良好的残留值(<9%)。重要的是,与膜A、C和D相比,膜中每100份聚乙烯醇聚合物包括约20-25份增塑剂的膜B在与液体衣物洗涤剂接触84天后表现出显著更好的残留性能。膜G包含二氧化硅,但在其它方面与膜

B相同,在每次测量中表现出最佳残留值。表4还示出在与液体衣物洗涤剂接触7天后,每个膜的山梨醇含量显著降低。不旨在受理论的束缚,据信热成型膜的组分可以迁移到袋中所含的液体组合物中,反之亦然,并且液体组合物中水的存在可以促进组分的这种迁移。

[0286] 由于为适应特定的操作要求和环境而改变的其它修改和改变对本领域技术人员将是显而易见的,因此本公开不被认为限于为说明目的而选择的实例,并且覆盖了不构成偏离本公开的真实精神和范围的所有改变和修改。

[0287] 相应地,仅为了理解的清晰性而给出了前述描述,并且不应根据前述描述理解到不必要的限制,因为对于本领域的普通技术人员而言,处于本公开的范围内的修改可以是显而易见的。

[0288] 本说明书中引用的所有专利、专利申请和参考文献特此通过引用整体并入本文。在冲突的情况下,将以本说明书,包括定义为准。

[0289] 在整个说明书中,除非另外描述,否则当将化合物、组合物、制品、方法和工艺描述为包括组分、步骤或材料时,经考虑组合物、工艺或设备也可以包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:所述组分或材料的任何组合。

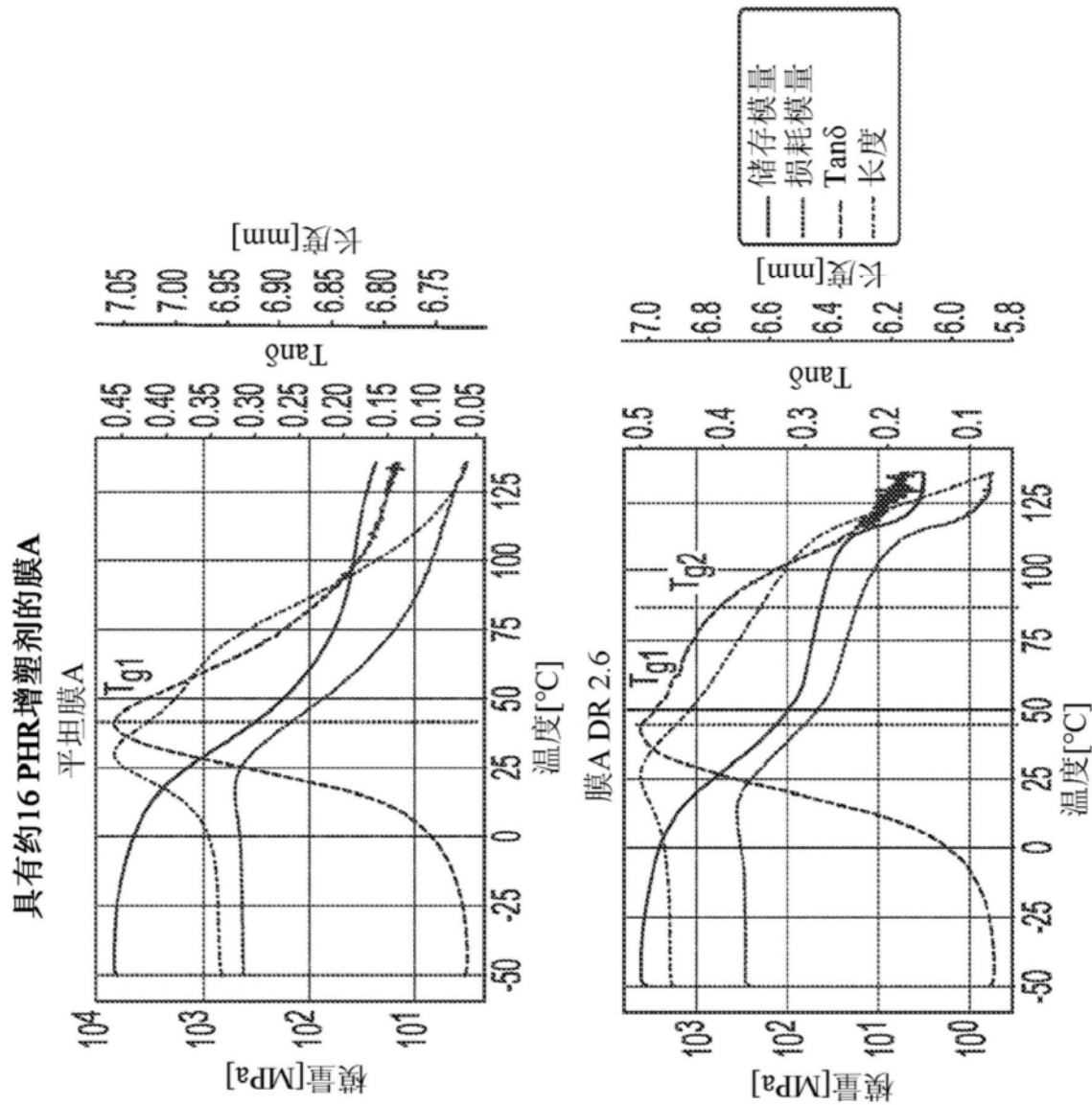


图1

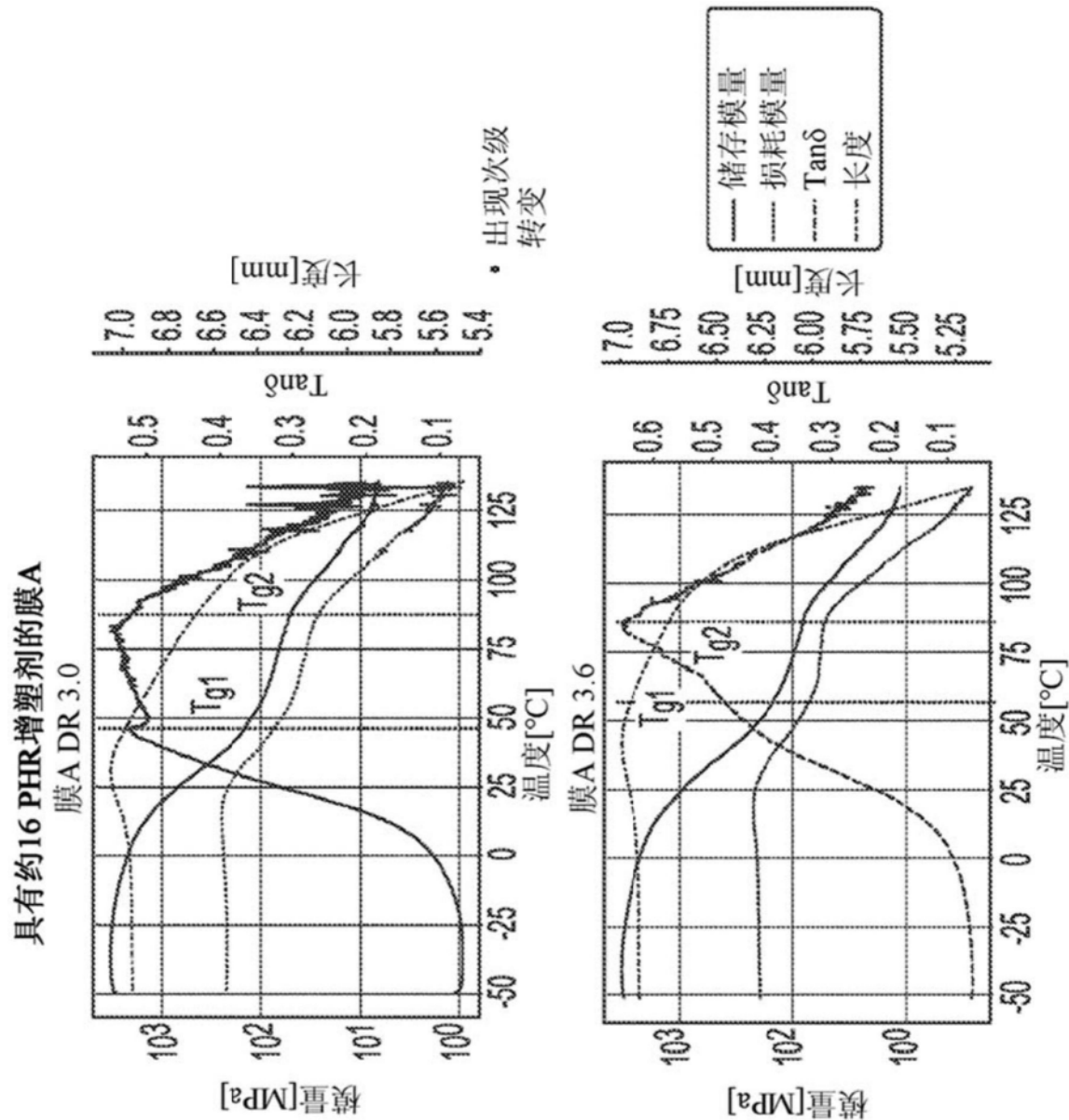
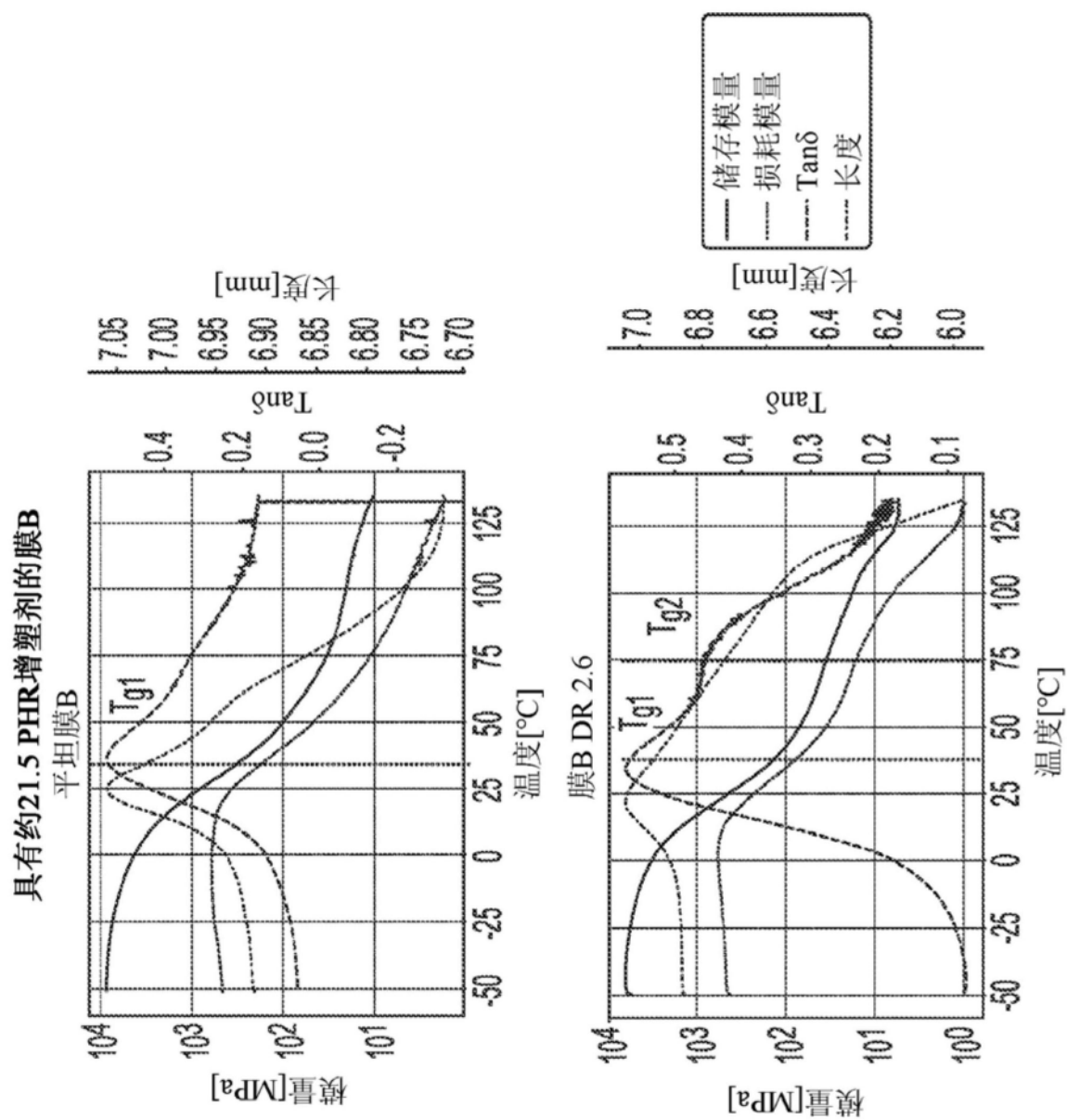


图1续



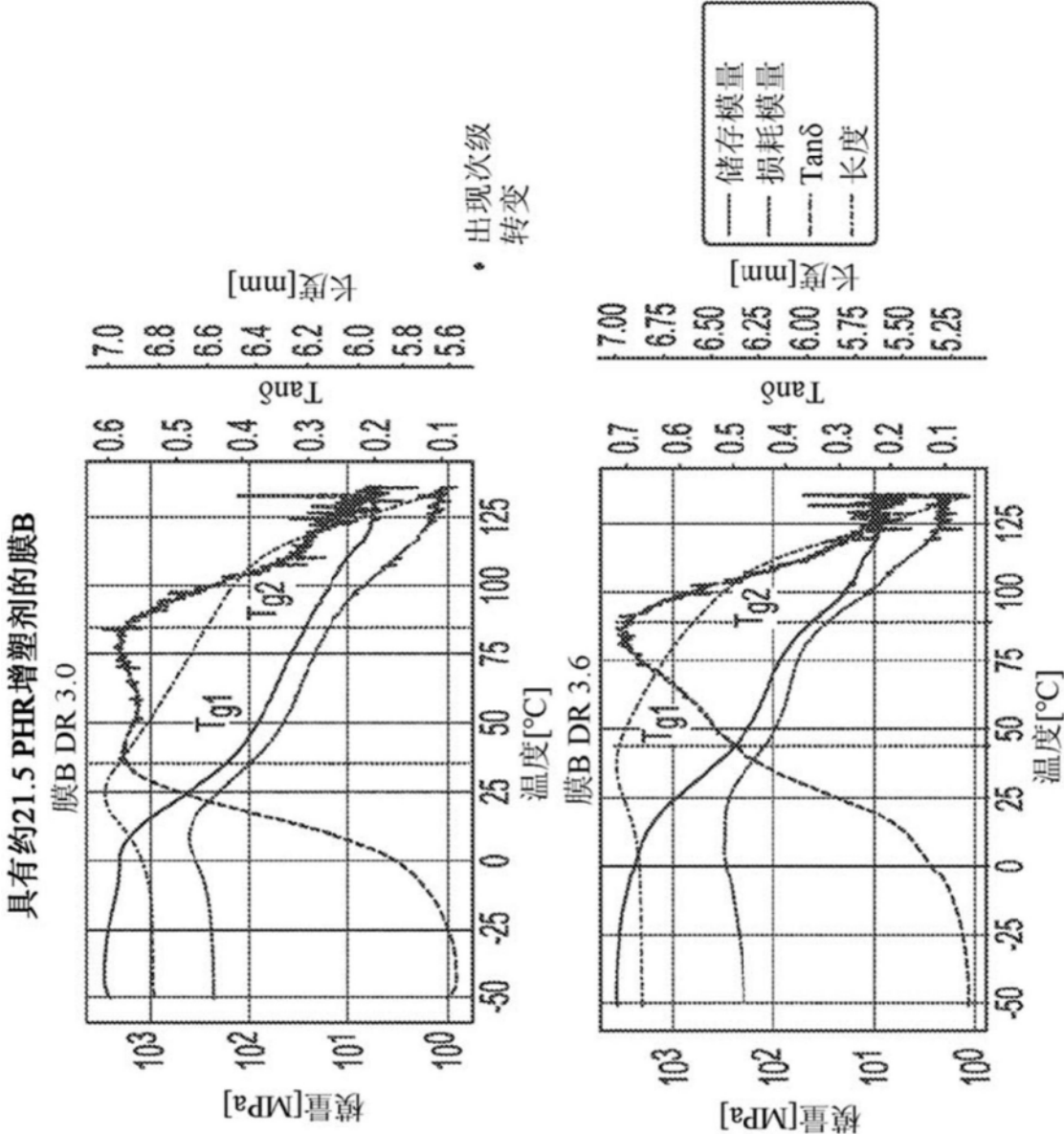


图2续

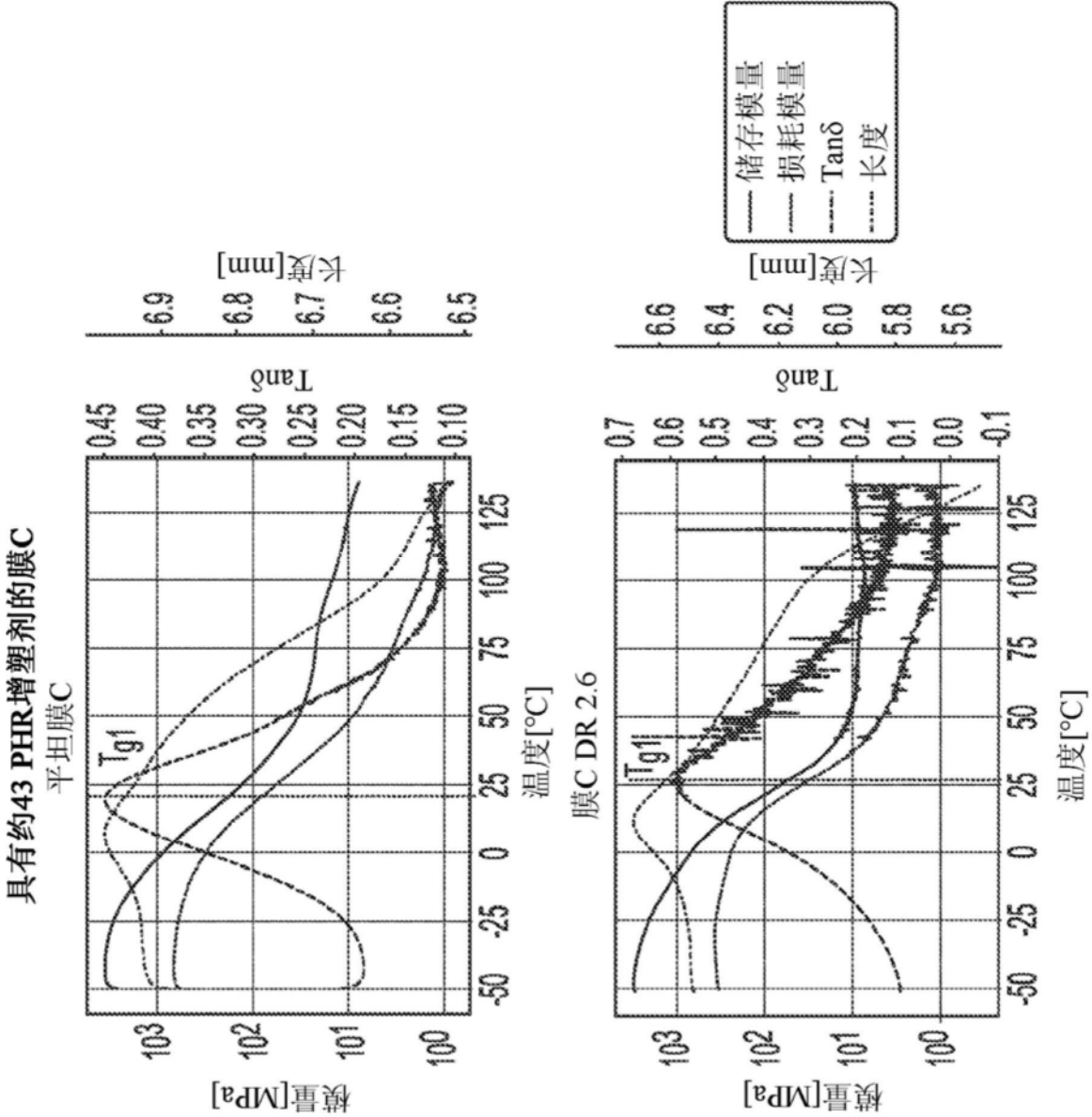


图3

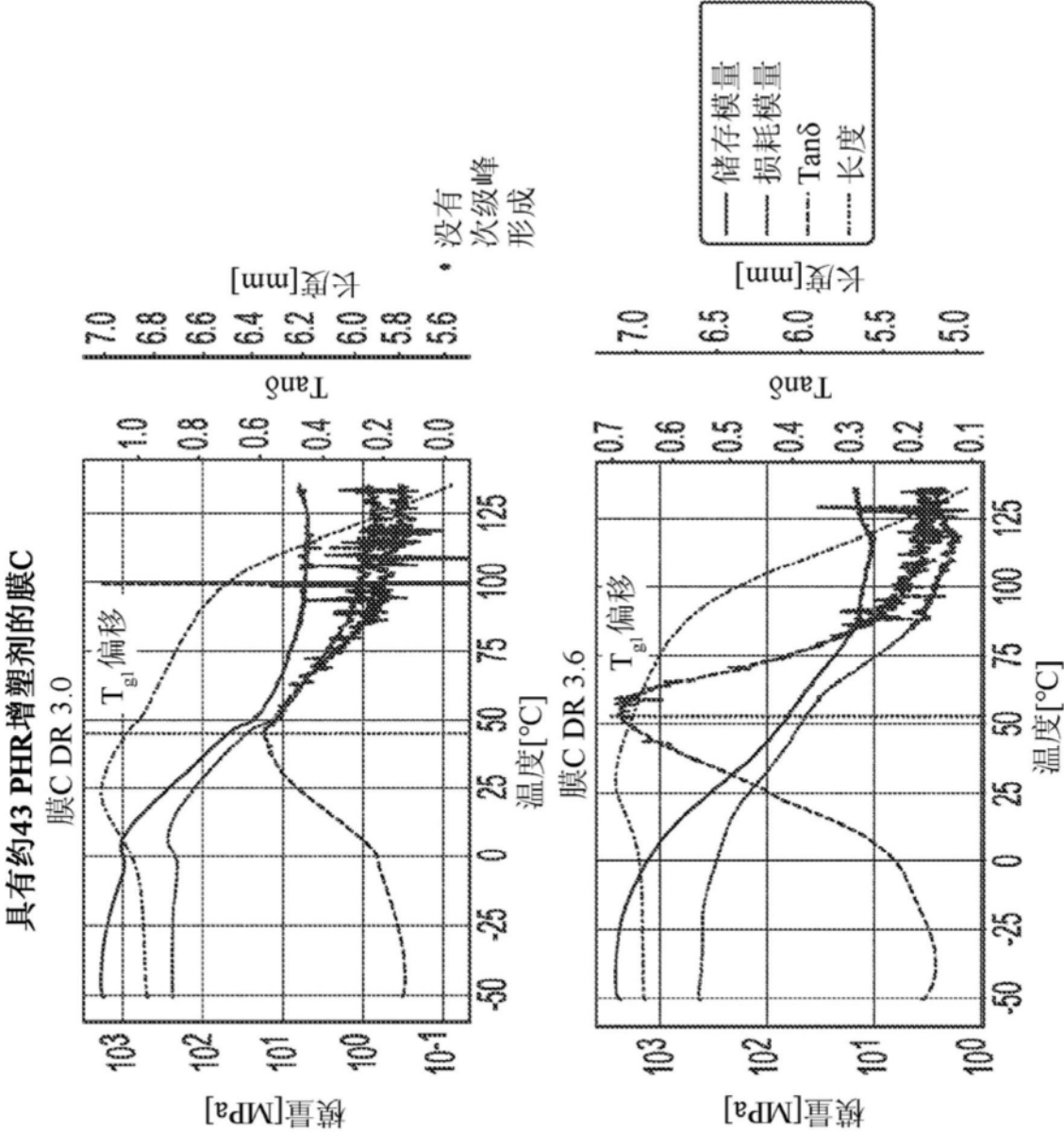


图3续



图4A

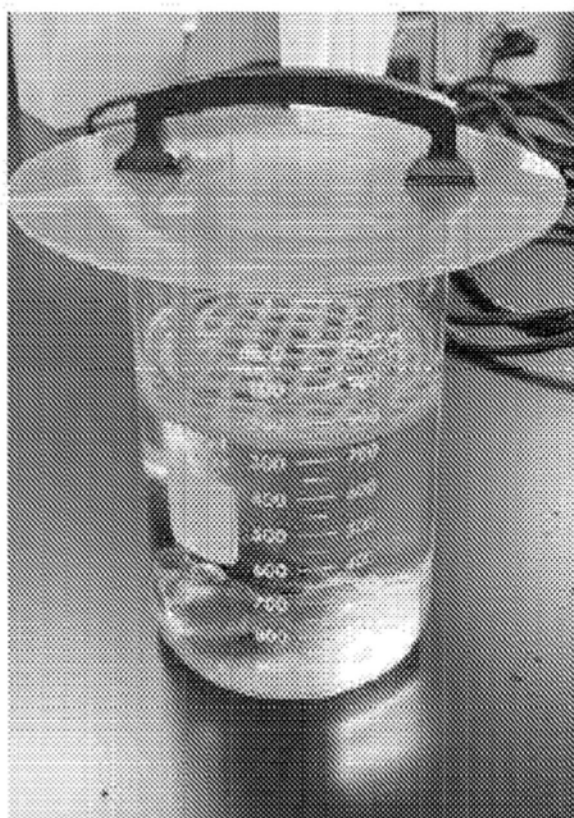


图4B

1. 一种热成型制品,其包括热成型为呈限定内部袋体积的袋的形式的膜,所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

其中呈限定内部袋体积的袋的形式的热成型膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述制品的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒;并且所述制品的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚乙烯醇树脂包括:

第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

3. 根据权利要求2所述的制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

4. 根据权利要求3所述的制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

5. 根据权利要求2至4中任一项所述的制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

6. 根据权利要求2至5中任一项所述的制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

7. 根据权利要求6所述的制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

8. 根据权利要求2至7中任一项所述的制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的制品,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

11. 根据权利要求2至10中任一项所述的制品,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的制品,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

15. 一种单位剂量制品,其包括密封隔室和容纳在所述密封隔室中的组合物,其中所述单位剂量制品包括:

- (a) 第一膜,所述第一膜以限定内部袋体积的袋的形式热成型,所述袋具有开口;以及
- (b) 第二膜,所述第二膜在所述开口处密封到所述第一膜以产生所述密封隔室,

其中所述第一膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;并且

其中以限定内部袋体积的袋的形式热成型的所述第一膜的特征在于拉伸比在约2.3至约2.9的范围内;所述第一膜的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒,并且所述第一膜的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

16. 根据权利要求15所述的单位剂量制品,其中所述第二膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约50重量份的范围内的量提供。

17. 根据权利要求15或16所述的单位剂量制品,其中所述第一膜和所述第二膜的所述聚乙烯醇树脂包括第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的混合物,

其中基于所述膜中聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,并且基于所述膜中聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的单位剂量制品,其中容纳在所述密封隔室中的所述组合物包括液体组合物。

19. 根据权利要求18所述的单位剂量制品,其中基于所述液体组合物的总重量,所述液体组合物包括10%-30%的水。

20. 根据权利要求15至19中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二膜包括聚乙烯醇均聚物、阴离子聚乙烯醇共聚物或其组合。

21. 根据权利要求20所述的单位剂量制品,其中所述阴离子聚乙烯醇共聚物选自磺化阴离子聚乙烯醇共聚物和羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物。

22. 根据权利要求21所述的单位剂量制品,其中所述羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物包

括衍生自选自以下的单体的羧酸酯单体单元:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯以及其混合物。

23. 根据权利要求15至22中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第一膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约5至约25重量份的范围内的量提供在所述第一膜中。

24. 根据权利要求15至23中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约5至约30或约5至约25重量份的范围内的量提供在所述第二膜中。

25. 根据权利要求15至23中任一项所述的单位剂量制品,其中基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,增塑剂以在约25至约50重量份的范围内的量提供在所述第二膜中。

26. 根据权利要求17至25中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

27. 根据权利要求26所述的单位剂量制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

28. 根据权利要求17至27中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

29. 根据权利要求17至28中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

30. 根据权利要求29所述的单位剂量制品,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

31. 根据权利要求17至30中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

32. 根据权利要求15至31中任一项所述的单位剂量制品,其中基于100重量份的总聚乙烯醇聚合物,所述增塑剂以在约10至约30重量份的范围内的量提供。

33. 根据权利要求15至32中任一项所述的单位剂量制品,其中所述增塑剂选自山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

34. 根据权利要求33所述的单位剂量制品,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

35. 根据权利要求17至34中任一项所述的单位剂量制品,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

36. 根据权利要求15至35中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜、所述第二膜或两者进一步包括选自以下的聚合物:聚乙烯醇、阴离子聚乙烯醇共聚物、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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

37. 根据权利要求15至36中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜、所述第二膜或两者进一步包括一种或多种选自由以下组成的组的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

38. 根据权利要求17至37中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜包括所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约70wt.%,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约1.5mol%至约2.0mol%的范围内,并且所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约21cP至约26cP的范围内。

39. 根据权利要求17至38中任一项所述的单位剂量制品,其中所述第一膜包括所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约30wt.%,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约3.8mol%至约4.2mol%的范围内,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约14cP至约19cP的范围内。

40. 根据权利要求17至39中任一项所述的单位剂量制品,其中

(a) 所述第一膜包括

所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约70wt.%,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约1.5mol%至约2.0mol%的范围内,并且所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约21cP至约26cP的范围内;

所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于所述聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的量为约30wt.%,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,基于总单体单元,所述马来酸酯单体单元的量在约3.8mol%至约4.2mol%的范围内,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约14cP至约19cP的范围内;以及

增塑剂,基于所述第一膜中100重量份的总聚乙烯醇聚合物,所述增塑剂以在约18至约23重量份的范围内的量提供,其中所述增塑剂由山梨醇和甘油组成;

(b) 所述第二膜包括

阴离子聚乙烯醇共聚物,其中所述阴离子聚乙烯醇共聚物是羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物,其中包括所述羧基化阴离子聚乙烯醇共聚物的羧酸酯基团包括丙烯酸甲酯,以及

增塑剂,基于所述第二膜中100重量份的总聚乙烯醇,所述增塑剂以在约35至约45重量份的范围内的量提供;

(c) 所述单位剂量制品包括容纳在所述密封隔室中的液体衣物洗涤剂;并且

(d) 所述单位剂量制品的特征在于拉伸比为至少2.3,当根据液体释放测试进行测试时释放时间为至少30秒,并且残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。

41. 一种改善热成型膜的液体释放时间的方法,所述方法包括:

使拉伸比介于2.3与3.1之间的热成型膜与液体洗涤剂或溶剂接触至少两天;

其中所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

其中基于洗涤剂或溶剂的总重量,所述液体洗涤剂或溶剂包括约10%至约30%的水。

42. 根据权利要求41所述的方法,其中所述聚乙烯醇树脂包括:

第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供;

其中第一聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物和第二聚乙烯醇-共-马来酸酯共聚物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

45. 根据权利要求42至44中任一项所述的方法,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

46. 根据权利要求42至45中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

47. 根据权利要求46所述的方法,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约3mol%至约5mol%的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

48. 根据权利要求42至47中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20°C下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

49. 根据权利要求41至48中任一项所述的方法,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

50. 根据权利要求49所述的方法,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

51. 根据权利要求42至50中任一项所述的方法,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt.%至约80wt.%的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

52. 根据权利要求41至51中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

53. 根据权利要求41至52中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

54. 根据权利要求41至53中任一项所述的方法,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

55. 一种呈限定内部袋体积的袋的形式的热成型膜,其中所述热成型膜是通过将膜热成型至约2.3至约2.9的范围内的拉伸比来制备的,

其中所述膜包括聚乙烯醇树脂和增塑剂的混合物,其中基于100重量份的总聚乙烯醇树脂,所述增塑剂以在约5至约30重量份的范围内的量提供;

其中所述聚乙烯醇树脂包括

第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约50wt.%至约90wt.%的范围内的量提供,以及

第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物,基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约10wt.%至约50wt.%的范围内的量提供,

其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物和所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物在马来酸酯改性度、粘度、水解度或其组合方面不同。

56. 根据权利要求55所述的热成型膜,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

57. 根据权利要求56所述的热成型膜,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单体单元以在约1mol%至约3mol%的范围内的量提供在所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

58. 根据权利要求55至57中任一项所述的热成型膜,其中所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约18至约30cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20℃下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

59. 根据权利要求55至58中任一项所述的热成型膜,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物包括马来酸酯单体单元,所述马来酸酯单体单元衍生自选自以下的组的成员:马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐以及其组合。

60. 根据权利要求59所述的热成型膜,其中基于单体单元的总摩尔数,所述马来酸酯单

体单元以在约3mol %至约5mol %的范围内的量提供在所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物中。

61. 根据权利要求55至60中任一项所述的热成型膜,其中所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物的粘度在约10至约20cP的范围内,如通过使用具有UL适配器的布鲁克菲尔德LV型粘度计在20℃下测量新鲜制备的4%聚乙烯醇水溶液来确定的,如英国标准ENISO 15023-2:2006附录E布鲁克菲尔德测试方法中所描述的。

62. 根据权利要求55至61中任一项所述的热成型膜,其中所述增塑剂选自以下的组:山梨醇、甘油、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、二丙二醇以及其组合。

63. 根据权利要求62所述的热成型膜,其中所述增塑剂包括山梨醇和甘油。

64. 根据权利要求55至63中任一项所述的热成型膜,其中基于聚乙烯醇聚合物的总重量,所述第一聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物以在约60wt. %至约80wt. %的范围内的量提供,并且所述第二聚乙烯醇-共-马来酸酯聚合物构成聚乙烯醇聚合物的剩余部分。

65. 根据权利要求55至64中任一项所述的热成型膜,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚乙烯醇聚合物:聚乙烯醇均聚物、聚乙烯醇共聚物以及其组合。

66. 根据权利要求55至65中任一项所述的热成型膜,其中所述混合物进一步包括选自以下的聚合物: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、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、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、淀粉、改性淀粉、瓜尔胶、阿拉伯树胶、黄原胶、卡拉胶、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸盐以及前述物质中的任何物质的共聚物。

67. 根据权利要求55至66中任一项所述的热成型膜,其中所述混合物进一步包括一种或多种选自以下的组分:表面活性剂、增塑剂增容剂、润滑剂、脱模剂、填充剂、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、去黏剂、消泡剂、纳米颗粒、漂白剂、厌恶剂、表面活性剂以及其组合。

68. 根据权利要求55至67中任一项所述的热成型膜,其中所述热成型膜的特征在于当形成为密封包并根据液体释放测试进行测试时,释放时间为至少30秒。

69. 根据权利要求55至68中任一项所述的热成型膜,其中所述热成型膜的特征在于残留值为至多9%,如通过残留测试确定的。