



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518069 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201480049727.7

P·梅尔坎多

(22)申请日 2014.09.25

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105518069 A

代理人 吴亦华

(43)申请公布日 2016.04.20

(51)Int.Cl.

C08K 3/22(2006.01)

(30)优先权数据

61/883757 2013.09.27 US

C08L 23/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.09

(56)对比文件

US 3355319 ,1967.11.28,权利要求1-8、说明书实施例8.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/057422 2014.09.25

GB 1291019 ,1972.09.27,说明书第1页左栏第11-22行,说明书第3页左栏第44-56行,右栏第72-114行,表1实施例1.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/048266 EN 2015.04.02

US 3267083 ,1966.08.16,权利要求1-8.

US 2002/0098326 A1,2002.07.25,权利要求1-16.

(73)专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

审查员 李胤

(72)发明人 S·巴克爾 A·S·卡里卡利

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

用于包装高含水制剂的水可分散膜

(57)摘要

本发明提供一种包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂的组合物。该组合物能够形成膜组合物,其根据介质的离子强度选择性在具有高含水量的介质中崩解。

1. 一种单位剂量形式,其包含:
包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂的膜组合物,
其中在所述(甲基)丙烯酸组分中的至少一部分所述羧酸基团被用碱中和,其中所述乙烯组分与所述(甲基)丙烯酸组分的比率在50:50至90:10之间;以及
在与所述膜组合物接触的pH在8与13之间且包含10重量%至95重量%水的介质。
2. 根据权利要求1所述的单位剂量形式,其中所述介质为液体衣物洗涤剂。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的单位剂量形式,其中所述介质包含硅酸钠、硅酸钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠或氢氧化钾。
4. 一种单位剂量形式,其包含:
包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂的第一膜组合物;
包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂的第二膜组合物;
与所述第一膜组合物接触的第一介质,其中所述第一介质包含10重量%至95重量%水;以及
与所述第二膜组合物接触的第二介质,其中所述第二介质包含10重量%至95重量%水。
5. 根据权利要求4所述的单位剂量形式,其中所述第一介质和所述第二介质包含70重量%至95重量%水。
6. 根据权利要求4或权利要求5所述的单位剂量形式,其中所述第一膜组合物在低于10摄氏度的水中崩解。
7. 根据权利要求4或权利要求5所述的单位剂量形式,其中所述第二膜组合物在低于10摄氏度的水中不崩解。
8. 根据权利要求4或权利要求5所述的单位剂量形式,其中所述第一膜组合物在低于10摄氏度的水中崩解,并且所述第二膜组合物在低于10摄氏度的水中不崩解。

用于包装高含水制剂的水可分散膜

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求2013年9月27日提交的美国临时申请第61/883,757号的优先权,所述申请以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本公开涉及当与具有高含水量的制剂接触时,根据制剂的离子强度,选择性崩解的组合物。

背景技术

[0004] 水可分散膜可用于许多应用。在家用和工业市场中,单位剂量传送系统中水可分散膜的使用为消费者提供几个益处,包括容易和方便使用、低成本以及由于降低暴露于存在于清洁制剂中的化学物质的对于使用者提高的安全性。许多包装单位剂量洗涤剂技术涉及水可分散膜包装的开发。当前,基于乙烯醇-醋酸乙烯酯共聚物(或更通常被称为部分水解的聚乙烯醇均聚物(PVOH)以及其与烷基纤维素化合物和羧酸的共聚物)的水可分散包装膜,由于其快速水分散性,保持为主要膜技术。

[0005] 液体衣物洗涤剂组合物通常配制有约70重量%至90重量%的高含水量的水。使用较高含水量具有几个优点,包括制剂成分的更快传递和分散性。然而,当前为包装单位剂量液体衣物洗涤剂而构造的水可分散单位剂量袋或包不适合用于包装具有高含水量的液体衣物洗涤剂。实际上,在基于PVOH的水可分散袋或包中包装的当前单位剂量液体衣物洗涤剂是高度浓缩的重垢型液体制剂,其具有约10重量%至24重量%的低水平含水量的水。在这些制剂中,低含水量的使用严格地限于约10重量%的水以确保液体洗涤剂与水可分散袋的相容性并且阻止袋过早溶解和分解。由于低含水量,与其液体衣物洗涤剂对应部分相比,液体单位剂量体系需要较高量的有机溶剂体系。较高量有机共溶剂(如丙二醇、乙二醇或丙三醇以及它们的组合)的使用允许改善的处理以及液体洗涤剂和包装膜的相容性。不利的是这些溶剂增加洗涤剂制剂成本,而不提供任何另外的清洁益处。

[0006] 在液体洗涤剂制剂中另一种重要成分是有机的中和剂,如碱。碱最常用于洗衣剂中以提供适当的pH和高碱度。在衣物洗涤剂中最有效的碱是钠和钾的硅酸盐、碳酸盐和氢氧化物。由于它们在提供改善的污物和污迹清除和阻止再沉积的有效性,这些通常是优选的。然而,在当前单位剂量液体洗涤剂中,由于与基于PVOH的包装膜的不相容性,有机碱的使用尤其成问题。因此,有机胺(如单乙醇胺)通常用作所选的中和剂,这进一步增加单位剂量洗涤剂体系的成本。

[0007] 因此存在对可用于制造单位剂量制品的膜组合物的需要,所述单位剂量制品用于包装具有约10重量%至约95重量%的水的高含水量液体制剂。

发明内容

[0008] 在一个方面中,本公开提供一种组合物,其包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物,其中在

共聚物上的至少一部分羧酸基团被中和;和交联剂。乙烯组分与(甲基)丙烯酸组分的比率在约50:50至90:10之间,并且组合物在pH在约8至13之间且包含约10重量%至约95重量%水的介质中不崩解。

[0009] 在另一个方面中,本公开提供一种包含膜组合物的单位剂量形式,所述膜组合物包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂,其中在(甲基)丙烯酸组分中的至少一部分羧酸基团被中和,其中乙烯组分与(甲基)丙烯酸组分的比率在约50:50至90:10之间。单位剂量形式还包含接与组合物触膜的pH在约8至13之间且包含约10重量%至约95重量%水的介质。

[0010] 在又一方面中,本公开提供一种包含第一膜组合物和第二膜组合物的单位剂量形式,所述第一膜组合物包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂,所述第二膜组合物包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂。单位剂量形式还包含与第一膜组合物接触的第一介质,其中第一介质包含约10重量%至约95重量%水,以及与第二膜组合物接触的第二介质,其中第二介质包含约10重量%至约95重量%水。

具体实施方式

[0011] 本公开提供可用于制造用于包装具有约25重量%至约70重量%或更高的高含水量的水基单位剂量洗衣组合物的制品的水可分散组合物。如本文所用,术语“组合物”可意指例如混合物、溶液或分散体。在某些实施例中,洗衣组合物基本上不含有机溶剂体系或相容剂。本公开的水可分散膜可由包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物的组合物制备。在其它实施例中,膜可由包含金属茂催化的聚烯烃或金属茂催化的聚烯烃和乙烯(甲基)丙烯酸共聚物的组合的组合物制备。适用于本公开的优选的聚合膜由具有10%至20%高(甲基)丙烯酸含量的较低分子量乙烯(甲基)丙烯酸共聚物的高度中和组合物(更通常被称为离聚物)制备。此类组合物可由本领域的技术人员已知的任何数量的方法形成。

[0012] 乙烯(甲基)丙烯酸(EAA)共聚物可用于广泛多种应用,其包括高性能粘合剂、柔性包装膜、袋以及挤压涂布和挤压层压应用。如本文所用,“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物。游离酸形式的乙烯(甲基)丙烯酸共聚物可用适合的碱中和到所需程度。根据中和度,可获得具有不同水分散性的乙烯(甲基)丙烯酸共聚物。举例来说,当(甲基)丙烯酸部分用化学计量的碱完全中和时获得完全水分散性或在某些条件下,完全水溶性,而根据其针对的应用,部分中和的EAA共聚物可是水可分散的、水敏感的或水不敏感的。

[0013] 这里,EAA共聚物首先用一价碱中和。中和后面可为第二交联步骤,其中剩余的(甲基)丙烯酸的一部分可用二价阳离子(如锌)离子交联。在一些实施例中,(甲基)丙烯酸部分完全或部分用一价碱中和并且含有某些添加剂、崩解剂和水可分散聚合物来改善所得浇铸膜的分散性和机械特性。

[0014] 使用具有在液体洗涤剂制剂中高含水量容限以及与无机中和剂增加的相容性的包装膜将为当前基于PVOH的包装膜提供经济的替代方案。此外,本公开的膜应提供优于基于PVOH的膜的保存期。在低温和低湿度环境下储存较长时间的PVOH膜变得太脆,其中明显损失重要的机械特性(如撕裂强度)。相反,当在高温和高湿度条件下储存时,PVOH膜变得太软且太粘而难以处理。此外,在高温和高湿度条件下PVOH膜的水解度增大,因此,膜失去水分散性,并且如果全部水解可变得完全不可分散。期望本文提出的包装膜提供与基于PVOH的包装膜相比改善的防潮性。

[0015] 高度中和的乙烯(甲基)丙烯酸的含水组合物可用于通过溶液浇铸法生产独立式的可分散离聚物膜。本公开的水可分散膜组合物由高度中和的乙烯(甲基)丙烯酸离聚物组成,所述高度中和的乙烯(甲基)丙烯酸离聚物用多价阳离子如锌(存在于交联剂中,例如氧化锌)轻度交联。膜是透明的、非粘性且热可密封的。优选的共聚物是具有(甲基)丙烯酸含量范围为10%至20%的基于官能化聚烯烃的离聚物组合物,其中(甲基)丙烯酸组分用硬碱(如氢氧化钠或氢氧化钾)中和到至少约70%至约95%,并且用多价阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 或 Zn^{2+})进一步轻度交联。在此实施例中,含有多价阳离子的交联剂以膜组合物的约0.1重量%至2重量%,优选0.2重量%至1重量%,更优选0.3重量%至0.5重量%并且最优选0.4重量%的浓度存在。

[0016] 在玻璃板上浇铸之后膜干燥或退火的温度显著影响膜在热水或冷水或这两者中是否崩解。在40摄氏度下于强制空气烘箱中干燥的浇铸膜在冷水(即,温度低于约10摄氏度的水)中快速破裂并崩解,而在60摄氏度下干燥的膜仅可分散于热水(即,温度高于约45摄氏度的水)。水可分散膜在宽温度和湿度范围内的储存期间是稳定的。因此,本发明提供一种制造膜的方法以保持冷水分散性并且提供改善的稳定性。

[0017] 添加水溶性塑化剂和添加剂提供改善的膜形成,然而,也导致总体膜崩解时间略微增大。另一方面,添加疏水性成膜助剂(如塑化剂和添加剂)提供改善的膜形成与快速膜破裂和崩解的合宜的平衡。

[0018] 本公开的水可分散膜是非常稳定的。此类膜在高pH和高离子强度含水制剂(例如,含水量为70重量%至95重量%的水并且无共溶剂和/或有机塑化剂)中是不可分散的并且维持其形状。具体地,当浸入其中离子强度足够高并且pH在8与13之间水基制剂时,本公开的膜保持无破损。然而,当用低离子强度制剂(如自来水)替换高pH/高离子强度水基制剂时,膜破裂并且崩解。如本文所用,术语“崩解”意指溶解、分散或可溶。此类高水/高离子强度制剂的示例包括含有约70重量%水的当前液体衣物洗涤剂、含有90重量%至95重量%水的家用次氯酸盐漂白溶液和含有70重量%水的饱和氯化钠溶液。

[0019] 根据处理条件和所提议的最终用途,水可分散膜可包含至少一个水可分散层。举例来说,对于需要包装膜快速和完全分散性以释放内含物的冷水洗涤应用,在约40摄氏度下干燥的单层膜可用于制造袋,而在约50至60摄氏度下处理的膜层可用于需要快速和完全膜分散性的热水洗涤。离聚物膜在结构上还可为多层以包括在40摄氏度下处理的膜层(其可分散于热水及冷水两者中)以及基于在约50至60摄氏度下处理的膜的第二层(其不分散于冷水但分散于热水中)。此类膜可用于制造用于洗衣应用的多组分袋。多层结构可包含两个或多个EAA膜或可包含EAA膜和非EAA膜的组合。

[0020] 在具体实施例中,组合物包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂。(甲基)丙烯酸组分中的至少一部分羧酸基团可用碱中和,产生盐。举例来说,羧酸基团可用钠阳离子中和以形成钠盐。在另一个实施例中,羧酸基团可用钾阳离子中和以形成钾盐。中和度可在约70%与约95%之间,优选在约85%与约95%之间,更优选在约90%与约95%之间。剩余的(甲基)丙烯酸中的一部分或所有可以离子交联。在其它实施例中,中和度可在约85%与约100%之间,优选在约90%与约100%之间,且更优选在约98%与约100%之间。本领域的技术人员将认识到测定中和度的适当方法。参见,例如,美国专利第3,472,825号。增大中和度增大组合物在低离子强度介质中的分散性。在共聚物中乙烯与(甲基)丙烯酸的重量比可在

约50:50与约90:10之间,优选在约70:30与约90:10之间,并且更优选在约75:25与约80:20之间。

[0021] 组合物可为固体组合物,如膜组合物。在其它实施例中,组合物可为液体组合物,其可作为涂覆为涂层或干燥以形成膜。当与pH在约8与约13之间并且包含约10重量%至约95重量%水的介质接触时,组合物可不崩解(例如,其可不溶或者可不溶解或分散)。介质可呈例如溶液、浆液、分散体或糊状物的形式。此类介质可为高离子强度介质,如盐分高于3%,更优选高于约7%的介质。高离子强度介质的示例包括苛性碱、家用漂白剂、海水、合成海水和市售衣物洗涤剂。组合物可在低离子强度介质中崩解,例如盐分为0%至约2%的介质(例如自来水、去离子水)。低离子强度介质的示例包括去离子水、标准自来水和洗衣机的洗涤液体。

[0022] 交联剂可包括例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 或 Zn^{2+} 。除交联剂以外,组合物可包括至少一种附加添加剂,如塑化剂、崩解剂和/或表面活性剂。塑化剂可为疏水性塑化剂、亲水性塑化剂或其组合。举例来说,塑化剂可为苜醇、UCON®LB-65(基于聚亚烷基二醇(PAG)的合成的水不可溶润滑剂)或T-BEP(三(丁氧基乙基)磷酸酯、磷酸烷基酯成膜助剂和塑化剂)。崩解剂可为例如丙烯酸、PVOH、淀粉、纤维素或第二共聚物。表面活性剂可为例如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂或其混合物。阴离子表面活性剂的示例包括本领域中已知的那些,如DOWFAX®2A1(烷基二苯基氧二磺酸盐)、月桂基硫酸铵、月桂基硫酸钠、月桂醇醚硫酸钠。非离子表面活性剂的示例包括本领域中已知的那些,如聚氧乙烯二醇烷基醚、聚氧丙烯二醇烷基醚、葡糖苷烷基醚、聚氧乙烯二醇辛基苯酚醚、聚氧乙烯二醇烷基苯酚醚、甘油烷基酯、聚氧乙烯二醇脱水山梨糖醇烷基酯以及脱水山梨糖醇烷基酯。两性表面活性剂的示例包括本领域中已知的那些,如Ammonyx®L0(月桂基胺氧化物)。

[0023] 在一些实施例中,膜组合物接触、含有、包围或包封介质以形成单位剂量形式,如袋或包装。在其它实施例中,两种膜组合物可用于单位剂量形式。第一膜组合物可接触、含有、包围或包封第一介质并且第二膜组合物可接触、含有、包围或包封第二介质。膜组合物可包括乙烯(甲基)丙烯酸共聚物和交联剂,如上文所讨论。在一些实施例中,第一膜组合物和第二膜组合物可均包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物。在其它实施例中,第一膜组合物可包含乙烯(甲基)丙烯酸共聚物并且第二膜组合物可包含非乙烯(甲基)丙烯酸共聚物。

[0024] 介质可为高离子强度介质并且pH可在约8与约13之间。介质可包含约10重量%至约95重量%水。在其它实施例中,介质可为约70重量%至约95重量%水。介质可基本上不含(例如低于5%)共溶剂和/或有机塑化剂。介质还可基本上不含相当大量的无机盐,但介质可包括有机胺盐以提供所需要的离子强度和碱度。此类有机胺盐的示例包括羧酸和脂肪酸酯的单取代、二取代或三取代的烷基胺盐。介质可为溶液,如液体衣物洗涤剂。介质可包含硅酸钠、硅酸钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠或氢氧化钾。

[0025] 在另外的实施例中,组合物可固定或包封添加剂以形成小颗粒。当置放颗粒与低离子强度介质接触时,添加剂随后可被释放。此外,膜组合物也可通过研磨或其它方式物理地减小尺寸以提供较高表面积包封活性成分。类似地,尺寸化颗粒还可通过本领域中已知的方法(如喷雾干燥和冻干)由液体组合物产生。

[0026] 实例

[0027] 表1:附录

[0028]

苯醇	成膜助剂	密苏里州圣路易斯, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
NaOH	(氢氧化钠) 中和剂	密苏里州圣路易斯, 西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
DOWFAX® 2A1	阴离子表面活性剂	密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical Co., Midland, MI)
KOH	(氢氧化钾) 中和剂	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公 司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
KP-140	(三丁氧基乙基磷酸酯) 成膜助剂	密苏里州圣路易斯的 ICL-IP 公司 (ICL-IP America Inc, St. Louis, MO)
UCON LB-65	成膜助剂	密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical Co., Midland, MI)
ZnO	氧化锌 (交联剂)	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公 司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
ZABC	碳酸氢锌氨 (可溶交联复合物)	不适用

[0029] 前驱体的制备: 组合物A和组合物B

[0030] 用于本实例的官能化聚烯烃组合物A和组合物B是分别用氢氧化钠和氢氧化钾中和的乙烯(甲基)丙烯酸组合物(80重量%乙烯和20重量%(甲基)丙烯酸)的混合物。A和B的中和度分别为85%和92%。组合物可通过本领域中已知的程序制备。参见, 例如, 美国专利申请第2011/0319521号; PCT公布申请第W02011034883号; 和PCT公布申请第W02012082624号。组合物A为用氢氧化钠中和的且pH为10且布洛克菲尔德黏度为500的(布洛克菲尔德RVT, #2轴, 20转/分, 25°C)的24%含水组合物。组合物B, 其为用氢氧化钾中和且pH为10且布洛克菲尔德黏度为500(布洛克菲尔德RVT, #2轴, 20转/分, 25°C)的24%含水组合物。

[0031] 含水膜浇铸

[0032] 使用不锈钢下拉棒将15克至25克的组合物浇铸在玻璃板上, 以提供目标厚度为76 μm的干燥膜。紧接着将板转移到强制空气烘箱并在40摄氏度下干燥45分钟。使支撑干燥膜的玻璃板在膜干燥后在室温下平衡几个小时。表2概括膜特性。

[0033] 实例1

[0034] 实例1的膜组合物由100%组合物A组成。膜不稳定。在膜形成后12小时, 其变脆并且破裂成片。

[0035] 实例2

[0036] 实例2的膜组合物由100%组合物B组成。膜在室温平衡后稳定。膜在22秒内破裂并且其在30秒内完全崩解。在使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤所得组合物时获得少量细磨粒。

[0037] 实例3

[0038] 实例3的膜组合物由99.6%组合物A组成并且用氧化锌浆液(30%氧化锌)轻度交联, 导致干燥膜中有0.4重量%氧化锌。膜在室温平衡之后稳定。膜在19秒内破裂并且其在23秒内完全崩解。在搅拌并使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤时没有获得磨粒。这说明少量交联剂的掺入提供稳定且冷水可分散的膜, 而不留下任何颗粒或沉积物。

[0039] 实例4

[0040] 实例4的膜组合物由93.9%组合物A、5.8%DOWFAX®2A1组成, 并且用可溶氧化锌复合物(ZABC)交联。可溶氧化锌复合物通过将等摩尔量的碳酸氢铵、氧化锌和氨水反应

制备。当使用可溶复合物交联剂代替浆液时,添加阴离子表面活性剂是必需的以提供二价离子稳定性。膜在室温平衡之后稳定。膜在26秒内破裂并且其在27秒内完全崩解。在使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤所得组合物时获得少量细磨粒。

[0041] 实例5

[0042] 实例5的膜组合物由与实例4相同的成分组成,并且以与实例1相同方式制备,例外为膜在45°C下干燥。膜在室温平衡之后稳定。膜在31秒内破裂并且其在37秒内完全崩解。在使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤所得组合物时获得少量细磨粒。这说明干燥温度的提高导致膜崩解时间的略微增加。

[0043] 实例6

[0044] 实例6的膜组合物由89.2%组合物A、5.5%DOWFAX®2A1、3.8%UCON®LB-65和1.5%的可溶氧化锌复合物(ZABC)组成。膜以与实例1中相同方式制备。膜为脆性的,具有裂纹。这说明随着交联溶液含量水平的增加,形成紧密交联的网状物。

[0045] 实例7

[0046] 实例7的膜组合物由93.1%组合物B、6.5%DOWFAX®2A1和0.4%的可溶氧化锌复合物(ZABC)组成。膜以与实例1相同方式制备。膜在室温平衡之后稳定。膜在18秒内破裂并且其在45秒内完全崩解。在使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤所得组合物时获得少量细磨粒。

[0047] 实例8

[0048] 实例8的膜组合物由89.5%组合物B、6.2%DOWFAX®2A1、3.9%UCON®LB-65和0.4%的可溶氧化锌复合物(ZABC)组成。膜以与实例1相同方式制备。膜在室温平衡之后稳定。膜在24秒内破裂并且其在29秒内完全崩解。在使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤所得组合物时获得少量细磨粒。

[0049] 实例9

[0050] 实例9的膜组合物由92%组合物A、5.7%DOWFAX®2A1、1.9%苜醇和0.4%的可溶氧化锌复合物(ZABC)组成。膜以与实例1相同方式制备。膜在室温平衡之后稳定。膜在35秒内破裂并且其在58秒内完全崩解。在使用25 μm (0.025mm) 网筛过滤所得组合物时获得少量细磨粒。这说明添加水微溶塑化剂(如苜醇)导致膜崩解时间的增加。该结果与富离子区域的优先塑化一致,其有效地破坏离子缔合并且导致较大链移动性以及增大的聚合物链互混。此类互混可改善膜形成但有损膜溶解和分散性。

[0051] 实例10

[0052] 实例10的膜组合物由98.5%组合物A和1.5%T-BEP组成。膜以与实例1相同方式制备。膜快速变形并破裂,其中爆裂时间为21秒,并且其在21区段内崩解。膜分散,其中在25 μm (0.025mm) 网筛上收集不到磨粒。

[0053] 实例11

[0054] 实例11的膜组合物由与实例10相同的成分组成。膜以与实例1相同方式制备,例外为膜在60°C下干燥。膜为不可渗透的并且在冷水中不破裂或分散。膜仅在热水中破裂和分散。这说明为了维持冷水分散性需要的膜形成温度应低于60°C并且更优选在35°C与50°C之间。

[0055] 比较例1

[0056] 比较例1的膜组合物为以商品名 MonoSol®M8900 出售的来自 MonoSol 公司

(MonoSol LLC)的市售改性的基于PVOH的膜。MonoSol®M8900为基于PVOH的热塑性膜,其可分散于冷水中并且使用MonoSol的专有溶液浇铸技术制造。膜是完全可分散的,其中爆裂时间为7秒并且崩解时间为33秒。

[0057] 崩解和分散性测试:

[0058] 崩解和分散性测试摘自在美国专利7,745,517中描述的滑动框架溶解度测试。该测试包括:

[0059] 1. 将膜切割成约3英寸×3英寸样本

[0060] 2. 将膜安装在滑动框架中并且置放在填充有400ml水的500ml烧杯中

[0061] a. 在约7摄氏度至18摄氏度下用于冷水或在约50摄氏度用于热水的硬水(500ppm CaCO₃)

[0062] b. 在约7摄氏度至18摄氏度下用于冷水或在约50摄氏度下用于热水的软水(0ppm CaCO₃)

[0063] 3. 将烧杯置放在电磁搅拌器上并且用400转/分的磁性搅拌棒搅拌水以产生涡流。

[0064] 4. 将框架下降于水中并用夹子固定,使得搅拌的水推压膜。

[0065] 5. 当膜丧失形状或破裂开时,记录爆裂时间。

[0066] 6. 当膜丧失被完全从框架除去时,记录崩解时间。

[0067] 7. 在崩解之后,移除支架,搅拌10分钟并且检查溶液未溶解的磨粒、沉积物或膜碎片。

[0068] 崩解等级:

[0069] 5=完全可分散

[0070] 4=在25μm网筛上无残留物

[0071] 3=在25μm网筛上有细磨粒

[0072] 2=在25μm网筛上有膜碎片

[0073] 1=不可分散/不可渗透

[0074] 表2:膜特性和冷水分散性测试

[0075]

序号	浇铸温度	膜形成	最终冷水崩解		
			爆裂时间(秒)	崩解时间(秒)	崩解等级**
比较例*	不适用	优异	7	33	5
实例 1	40C	差	未测试	未测试	未测试
实例 2	40C	良好	22	30	3
实例 3	40C	良好	19	23	4
实例 4	40C	良好	26	27	3
实例 5	45C	良好	31	37	3
实例 6	45C	差	未测试	未测试	未测试
实例 7	40C	良好	18	45	3
实例 8	35C	良好	24	29	3
实例 9	40C	良好	35	58	3
实例 10	40C	良好	21	21	4
实例 11	60	良好	不可渗透	不可渗透	1

* MonoSol M8900 为基于 PVOH 的热塑性膜，其可分散于冷水中并且使用 MonoSol 的专有的溶液浇铸技术制造。

**崩解等级：5=完全可分散，4=在 0.025 mm 网筛上无残留物，3=在 0.025 mm 网筛上有细磨粒，2=在 0.025 mm 网筛上有膜碎片，1=不可分散/不可渗透

[0076] 如表2中所示，具有快速破裂和崩解时间的独立式水可分散膜由本公开的组合物形成。与提供具有良好破裂和崩解时间的独立式膜组合物B相比，基于100%组合物A的膜是脆性的并且不可用。然而，基于100%组合物B的膜，在崩解之后，含有在25 μ m网筛上收集的呈磨粒形式的沉积物。水微溶和极性塑化剂改善膜形成特性但导致崩解时间和沉积物增加。另一方面，疏水性塑化剂改善膜形成而不有损膜分散性，如通过实例10所示。这与在磺化的聚苯乙烯离聚物上的已知的塑化机制一致，其中水溶性塑化剂优先使离聚物的富离子区域塑化，而疏水性成膜添加剂仅使连续疏水性相塑化。参见R.D.Lundberg、H.S.Makowski和L.Westerman, 聚合物中离子(in Ions in Polymers); A.Eisenberg编, 化学系列研究进展(Advances in Chem.Ser.), 187, 美国化学学会, 华盛顿哥伦比亚特区(Washington, D.C.), 1980年, 第5章。微水微溶添加剂(如苜醇)因此有效地使离子区域塑化, 因此破坏离子缔合并且导致较大链移动性以及增大的聚合物链互混。

[0077] 本公开的膜用多价阳离子(如ZnO)轻度交联。出乎意料地, 使用ZnO浆液发现赋予膜形成与膜破裂和崩解时间合宜的平衡, 如在实例3中所见。相比而言, 用可溶氧化锌复合物(ZABC)交联的实例7呈现出相对长的崩解时间并且当使用25 μ m网筛过滤时含有沉积物。

[0078] 另外, 在60 $^{\circ}$ C下形成的膜不分散于冷水中, 但膜分散于热水中。在高温下, 存在足够的热能以破坏充当物理交联剂的离子区域。该离解导致增大聚合物链移动性和颗粒聚结, 导致连续的疏水性相。膜因此呈现出大的膜形成特性, 但呈现出冷水分散性的损失。在60 $^{\circ}$ C以下, 离子聚集体仍大部分无破损处于玻璃化状态, 并且因此存在减小的聚合物链互混和颗粒聚结。

[0079] 暴露测试

[0080] 为了其在高含水制剂中的稳定性而测试膜条带。在暴露测试中, 将2cm \times 4cm膜条带浸入含有所关注的液体洗涤剂制剂的20ml小瓶3天。如果在该时间后膜仍无破损, 用自来水替换95%的洗涤剂溶液, 以便分析膜是否保持其溶解性和分散性。

[0081] 如表3所示,当浸入高水基液体洗涤剂时,对比的基于PVOH的膜MonoSol®8900软化。在用自来水替换液体洗涤剂时,膜不破裂或崩解。这说明MonoSol®M8900不与当前液体衣物洗涤剂制剂相容,所述当前液体衣物洗涤剂制剂含有70重量%或更多的高含水量并且还含有无机中和助剂如NaOH和KOH。实例6、实例9、实例10、实例11的膜组合物(其含有成膜添加剂或塑化剂)以及实例1(基于100%组合物A)的膜组合物当浸入高含水液体洗涤剂时皆变软。在三天后,当再引入自来水时,这些膜皆破裂并且崩解。实例4和实例5的膜组合物(其并不含有塑化剂但用无机交联剂轻度交联)在高含水洗涤剂中不软化。更重要的是,当再浸入自来水时,这些膜也破裂并且崩解。这说明膜的高稳定性以及膜与含有高含水量以及无机中和剂的当前液体衣物洗涤剂的高相容性。

[0082] 本发明的膜,在浸入由90重量%至95重量%按重量计的水组成的5%至10%次氯酸钠溶液时,保持无破损。此外,在再浸入自来水时,膜破裂并且崩解。另一方面,对比的膜MonoSol®M8900完全可分散于90重量%至95重量%按重量计的水次氯酸钠溶液中。

[0083] 表3:暴露测试

[0084]

序号	液体洗涤剂**		盐水(30%NaCl, pH 11.5)		5%至10%次氯酸钠溶液*** (NaClO)	
	约70wt%水/共溶剂		约70wt%水		90%至95%水	
	膜稳定性	冷水崩解	膜性能	冷水崩解	膜性能	冷水崩解
MONOSOL®M8900*	软化	否	无破损	否	溶解	不适用
实例1	软化	是	无破损	是	无破损	是
实例4	无破损	是	无破损	是	无破损	是
实例5	无破损	是	无破损	是	无破损	是
实例6	软化	是	无破损	是	无破损	是
实例9	软化	是	无破损	是	无破损	是
实例10	软化	是	无破损	是	无破损	是
实例11	软化	是	无破损	是	无破损	是
MonoSol M8900 为基于 PVOH 的热塑性膜, 其可分散于冷水中并且使用 MonoSol 的专有溶液浇铸技术制造。						
**本研究中使用的液体洗涤剂为市售液体衣物洗涤剂, Purex® Free & Clear (亚利桑那州斯科茨代尔的 Dial 公司 (The Dial Corporation, Scottsdale, AZ))。						
***本研究中使用的液体次氯酸钠为市售漂白溶液, Clorox® 洗衣机清洁剂 (加利福尼亚州奥克兰的高乐氏公司 (The Clorox Company, Oakland, CA))。						

[0085] 虽然已根据本发明的优选实施例描述了本发明,但可在本发明的精神和范围内对其进行修改。本申请因此旨在涵盖使用本文所公开的一般原理的本发明的任何变化、使用或改编。此外,本申请旨在涵盖属于本发明涉及的领域的已知或惯用实践并且属于所附权利要求书的限制内的与本发明的此类偏离。