



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111088129 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201811235083.7

(22)申请日 2018.10.23

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72)发明人 王洪学 肖田鹏飞 胡圳 王宇遥  
白瑜

(51) Int. Cl.

C11D 17/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

## (54)发明名称

含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠及制备方法

## (57)摘要

本发明公开了一种含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠及其制备方法,主要解决现有技术中洗涤剂组分间的相互作用会影响洗涤效率的问题,通过采用一种洗涤剂凝珠,包括包装膜和封装在包装膜形成的腔室内的洗涤剂;其特征在于,所述包装膜至少包括一种以重量份数计含有以下组分的水溶性聚乙烯醇薄膜:a)聚乙烯醇60~95份;b)热塑剂5~30份;其中,所述热塑剂选自一缩二丙二醇和至少一种选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二缩三丙二醇、三缩四丙二醇、一缩甘油醚的组合中的至少一种的技术方案,较好地解决了现有问题,可以作为洗涤剂凝珠包装材料使用。



1. 一种洗涤剂凝珠,包括包装膜和封装在包装膜形成的腔室内的洗涤剂;其特征在于,所述包装膜至少包括一种以重量份数计含有以下组分的热塑性聚乙烯醇薄膜:

a) 聚乙烯醇60~95份;

b) 热塑剂5~30份;

其中,所述热塑剂选自一缩二丙二醇和至少一种选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二缩三丙二醇、三缩四丙二醇、一缩甘油醚的组合中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的洗涤剂凝珠,其特征在于所述的洗涤剂包括表面活性剂、助洗剂和添加剂。

3. 根据权利要求2所述的洗涤剂凝珠,其特征在于所述表面活性剂选自直链烷基苯磺酸盐,脂肪醇硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚和多元醇一种或两种以上;所述助洗剂选自螯合剂、护色剂、柔顺剂、抑菌剂和酶的一种或两种以上;所述添加剂选自防腐剂、色素、香精的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的洗涤剂凝珠,其特征在于,所述的腔室为一个或两个以上;其中,每个腔室的形状独立选自圆形、方形、椭圆形、心型和星形中的任意种。

5. 根据权利要求1所述的洗涤剂凝珠,其特征在于,所述的聚乙烯醇薄膜的厚度为5-90  $\mu\text{m}$ ,薄膜的溶解时间为30-600s。

6. 根据权利要求4所述的洗涤剂凝珠,其特征在于,所述的形成每个腔室的包装膜的溶解时间相同或不同;进一步优选所述的形成每个腔室的包装膜的溶解时间不同,溶解时间的间隔为10-1200s。

7. 根据权利要求1所述的洗涤剂凝珠,其特征在于,所述的聚乙烯醇聚合度为300~3000;聚乙烯醇的醇解度以摩尔分数计为70%~99%;所述的热塑剂还含有聚醚多元醇和多元醇酯中至少一种,其中,聚醚多元醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙三醇、乙二醇-丙二醇共聚物、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃中的至少一种;进一步优选:所述的水溶性聚乙烯醇薄膜还优选包括组分:c) 助剂0.1~10份;所述助剂优选为开口剂、爽滑剂、表面活性剂、抗氧剂和苦味剂中的任意种。

8. 一种权利要求1~7任一所述的洗涤剂凝珠的制备方法,包括以下步骤:

(1) 包装膜的制备

将所述的聚乙烯醇、热塑剂和任选的助剂,按照所述份数加入到双螺杆挤出机中,通过熔融、捏合、成型,得到所述的包装膜;或将所述的聚乙烯醇、热塑剂和任选的助剂,按照所述份数加入到双螺杆挤出机中,通过熔融、捏合、成型,得到热塑性聚乙烯醇粒子;再将粒子通过单螺杆吹塑和流延的方式制备得到所述的包装膜;

(2) 洗涤剂凝珠的制备

将所述包装膜制成模腔,将洗涤剂注入模腔,然后封合,得到所述洗涤剂凝珠。

9. 根据权利要求8所述的聚乙烯醇组合物制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机的加工温度为120~240 $^{\circ}\text{C}$ ,双螺杆挤出机螺杆转速为30~300rpm;所述模腔优选由吸塑方式得到,所述封合优选为热封。

## 含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明公开了一种聚乙烯醇洗涤剂凝珠及其制备方法,该洗涤剂凝珠包括聚乙烯醇薄膜材料和洗涤剂。该聚乙烯醇薄膜组合物含有以下组分:聚乙烯醇60~95份;热塑剂5~30份;助剂0.1~10份。热塑性聚乙烯醇组合物主要解决现有技术中热塑法制备水溶性聚乙烯醇薄膜水溶性差、加工成膜性差以及洗涤剂各组分相互作用影响洗涤效率的问题。该洗涤剂凝珠包括热塑性聚乙烯醇薄膜材料和洗涤剂。本发明的洗涤剂凝珠有较好的加工成膜性且薄膜具有较好的水溶性,较好地解决了现有问题,可以作为洗涤剂凝珠包装材料使用。

### 背景技术

[0002] 聚乙烯醇是一种具有优异的隔氧性、隔油性、耐磨性、耐化学腐蚀性的水溶性高分子聚合物。由其制备的聚乙烯醇薄膜可广泛应用于食品、医疗、洗涤及纺织品等包装和农药等有毒物、汽油等特殊物品运输方面。目前,常用的聚乙烯醇薄膜均为溶液成型法。溶液加工成型具有工艺复杂、成本高、能耗高、产量低等缺点。与溶液成型不同,热塑加工成型则具有工艺简单、效率高、成本和能耗低等优点。因此,热塑加工成型成为国内外企业和科研院所研究开发的热点。但是,聚乙烯醇分子链上具有很多羟基,使其分子内和分子间形成大量氢键,导致其熔融温度与分解温度非常接近,难以塑化。因此,对聚乙烯醇进行改性,降低熔融温度,提高热稳定性能是实现聚乙烯醇热塑加工成型的必要条件。目前,聚乙烯醇热塑加工的方法主要有共聚法、共混法、后反应法和增塑法等,其中,增塑改性方法简单、高效,国内外研究也较多,如日本可乐丽公司、日本合成化学公司、美国杜邦公司、四川维尼纶厂、四川大学、北京化工大学、华南理工大学、北京工商大学等单位采用水、无机盐、丙三醇、多元醇及其低聚物、己内酰胺、醇胺等单一或复合增塑改性剂,以降低聚乙烯醇的熔点,改善其加工流动性。

[0003] 近年来,国内聚乙烯醇树脂产能一直在扩大,尤其在煤化工快速发展以后,通过低成本的煤为原料制备聚乙烯醇树脂的产业给原本不景气市场带来更大的冲击。开发聚乙烯醇加工应用新技术及新产品对国内聚乙烯醇产业较为重要。

[0004] 洗涤剂凝珠是一种创新性的洗涤产品,已在欧美等国家大量使用。传统洗衣粉含有大量的填充剂元明粉,有效洗涤剂成分很少,使用不利于环境保护。尽管洗衣液的使用缓解了粉尘污染等缺点,但是普通的洗衣液仍然含有大量的水,对于洗衣效率和成本都影响较大。洗衣凝珠不同于其它的洗涤产品,其包装采用单位定量包装,根据大小可以选择衣服的件数。并且包装的为高浓度无水洗涤剂,可以提达2倍以上的洁净力。使用时,只需要将洗衣凝珠直接放入洗衣机的滚筒内,再将衣物倒入,启动洗衣程序即可,使用非常方便。

[0005] CN 205396681 U开发了一种湿封法生产洗衣凝珠,此方法采用环形吸塑模具,模具包括抽真空系统、模具本体、型腔和真空室,模具本体表面均布有若干纵横排列的型腔,所述型腔靠近模具轴线的一侧具有若干真空室,型腔通过若干抽气孔与真空室连通。专利CN 207415965 U也公开了一种湿封法生产洗衣凝珠,通过合理利用材料,提高了包装洗衣

凝珠吸塑模具的工作效率和使用寿命。专利CN 207001701 U描述了一种洗衣凝珠的包装切口结构,通过此结构加工得到多组分凝胶包装壳体,所述技术主要包括不同位置的两个洗衣凝珠包装壳体,两个包装壳体之间形成包装切口。加工时,通过在第一接触面与第二接触面之间设置的粘接剂,将第一洗衣凝珠包装壳体和第二洗衣凝珠包装壳体很好地结合在一起,同时提高了两者与水的接触面积,保证了洗衣凝珠溶解水时的效率。

[0006] 本发明公开的聚乙烯醇组合物是通过热塑化加工方法制备的产品,该类产品可以通过热塑加工成型的方式制备成薄膜类产品,该产品具有好的溶解性和透明性,可在洗涤剂凝珠包装材料领域使用。

## 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中洗涤剂组分间的相互作用会影响洗涤效率的问题,提供一种含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠,采用水溶性好且可热塑加工的热塑性聚乙烯醇膜作为包装膜之一,在洗涤衣物过程中,该凝珠的包装膜可以使各洗涤剂组分分开包装,并且可以控制组分在不同时间释放,从而减少各组分间的相互影响提高洗涤剂的洗涤效率,且该热塑性聚乙烯醇膜形成的包装膜包装的部分可以实现低于20秒的释放速度。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠的制备方法,该制备方法操作方便,成本低,有利于大规模生产及应用。

[0009] 为了解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠,包括包装膜和封装在包装膜形成的腔室内的洗涤剂;其中,所述包装膜至少包括一种以重量份数计含有以下组分的热塑性聚乙烯醇薄膜:

[0010] a) 聚乙烯醇60~95份;

[0011] b) 热塑剂5~30份;

[0012] 其中,所述热塑剂选自一缩二丙二醇和至少一种选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二缩三丙二醇、三缩四丙二醇、一缩甘油醚的组合中的至少一种。

[0013] 上述技术方案中,所述的洗涤剂优选包括表面活性剂、助洗剂和添加剂。其中表面活性剂包括直链烷基苯磺酸盐,脂肪醇硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚和多元醇一种或多种;助洗剂包括螯合剂、护色剂、柔顺剂、抑菌剂和酶的一种或多种;添加剂包括防腐剂、色素、香精的一种或多种。

[0014] 上述技术方案中,所述的腔室优选为一个或两个以上;其中,每个腔室的形状独立优选自圆形、方形、椭圆形、心型和星形中的任意种。

[0015] 上述技术方案中,所述的聚乙烯醇薄膜的厚度为5-90 $\mu\text{m}$ ,薄膜的溶解时间为30-600s。

[0016] 上述技术方案中,所述的形成每个腔室的包装膜的溶解时间相同或不同;进一步优选所述的形成每个腔室的包装膜的溶解时间不同,溶解时间的间隔为10-1200s。

[0017] 上述技术方案中,所述的聚乙烯醇聚合度为300~3000;聚乙烯醇的醇解度以摩尔分数计为70%~99%;所述的热塑剂还含有聚醚多元醇和多元醇酯中至少一种,其中,聚醚

多元醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙三醇、乙二醇-丙二醇共聚物、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃中的至少一种；进一步优选：所述的热塑性聚乙烯醇薄膜还优选包括组分：c) 助剂0.1~10份；所述助剂优选为开口剂、爽滑剂、表面活性剂、抗氧化剂和苦味剂中的任意种。

[0018] 上述技术方案中，所述的腔室是由所述包装薄膜形成，所述包装薄膜可以全部选自含有所述组分的水溶性好的热塑性聚乙烯醇薄膜，也可以选自其他的水溶性聚乙烯醇薄膜；即可以选自至少一种聚乙烯醇组合物薄膜或是多种聚乙烯醇组合物薄膜。

[0019] 为了解决上述技术问题之二，本发明采用的技术方案如下：一种上述解决技术问题之一所述技术方案中任一所述的含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠的制备方法，包括以下步骤：

[0020] (1) 包装膜的制备

[0021] 将所述的聚乙烯醇、热塑剂和任选的助剂，按照所述份数加入到双螺杆挤出机中，通过熔融、捏合、成型，得到所述的包装膜；或将所述的聚乙烯醇、热塑剂和任选的助剂，按照所述份数加入到双螺杆挤出机中，通过熔融、捏合、成型，得到热塑性聚乙烯醇粒子；再将粒子通过单螺杆吹塑和流延的方式制备得到所述的包装膜；

[0022] (2) 洗涤剂凝珠的制备

[0023] 将所述包装膜制成模腔，将洗涤剂注入模腔，然后封合，得到所述洗涤剂凝珠。

[0024] 上述技术方案中，所述双螺杆挤出机的加工温度为120~240℃，双螺杆挤出机螺杆转速为30~300rpm；所述模腔优选由吸塑方式得到，所述封合优选为热封。

[0025] 本发明通过采用含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠，包括包装膜和封装在包装膜形成的腔室内的洗涤剂，所述包装膜至少包括含有所述组分的水溶性聚乙烯醇薄膜，可以控制组分在不同时间释放，从而减少各组分间的相互影响提高洗涤剂的洗涤效率，且该含热塑性聚乙烯醇膜的包装膜包装的部分可以实现低于20秒的释放速度。

[0026] 采用本发明的技术方案，得到的含热塑性聚乙烯醇膜的洗涤剂凝珠，所述包装膜至少包括含有所述组分的水溶性好的热塑性聚乙烯醇薄膜，可以控制组分在不同时间释放，从而减少各组分间的相互影响提高洗涤剂的洗涤效率，且该含热塑性聚乙烯醇膜的包装膜包装的部分可以实现低于20秒的释放速度，取得了较好的技术效果。

[0027] 本发明的性能按以下方法测定。

[0028] 差示扫描量热 (DSC) 分析：采用美国Thermal Analysis公司Discovery DSC差示扫描量热仪测定，氮气气氛条件，气体流量50mL/min，第一次升温范围40~220℃，恒温1分钟，降温范围为220~-50℃，恒温1分钟，第二次升温范围-50~220℃，全过程变温速率均为10℃/min。测试结果包括玻璃化温度( $T_g$ )；熔点( $T_m$ )；结晶温度( $T_c$ )等。

[0029] 熔融指数 (MFR) 测定：按ASTM D1238标准，采用LLOYD DAVENPORT MFI-10/230熔融指数仪测定，料筒温度190℃，重量负荷2.16或10kg，口模直径2mm、长度8mm，预加热时间4min，每隔设定时间自动切样，取5次求平均值，以每10分钟的克数 (g/10min) 来表示。

[0030] 薄膜水溶性测试方法：截取60mm长、60mm宽的薄膜试样三片，准备盛有500ml水的容器，室温下磁力搅拌，磁子速度为500rpm。薄膜放入到水中后开始计时，待薄膜完全溶解后停止计时。每个样品测试三次，取平均值。

[0031] 采用本发明的技术方案，不仅可以使热塑加工工艺容易实现，并且使制备的热塑性聚乙烯醇粒子更均匀、流动性和加工成膜性好，薄膜加工制备过程更稳定，制备的薄膜更

均匀且水溶性好,取得了较好的技术效果。

[0032] 下面通过实施方式对本发明作进一步的阐述。

### 附图说明

[0033] 图1为洗涤剂凝珠结构示意图。

[0034] 图2为实施例6洗衣凝珠结构示意图。

[0035] 图3为实施例7洗衣凝珠结构示意图。

[0036] 图4为实施例8洗衣凝珠结构示意图。

[0037] 图5为实施例9洗衣凝珠结构示意图。

### 具体实施方式

[0038] 以下就本发明进行详细的说明。

[0039] 用于本发明的水溶性好的热塑性聚乙烯醇组合物包含聚乙烯醇和塑化剂。该组合物制备方法为一步法热塑化加工制备热塑性聚乙烯醇的方法。

[0040] 在先前的技术中,为了制备热塑性的聚乙烯醇粒子通常采用两步法:1) 首先将聚乙烯醇、塑化剂和各种助剂一起加入到搅拌釜或高混机中进行预混合;2) 然后将得到的预混和浆料加入到单螺杆挤出机中进行造粒。本发明揭示的组合物制备方法采用一步法,即将聚乙烯醇、塑化剂和功能助剂直接加入到双螺杆挤出机中,通过熔融、捏合、挤出、造粒制备热塑性聚乙烯醇。与两步法相比,该方法加工成本更低,效率更高。

[0041] 在本发明中,聚乙烯醇一般是指通过乙烯基酯聚合并醇解所得的聚合物。发明中的聚乙烯醇还包括例如于聚乙烯醇的主链使不饱和羧酸或其衍生物、不饱和磺酸或其衍生物、碳原子数2~30的 $\alpha$ -烯烃等接枝共聚合而成的改性聚乙烯醇聚合物,通过使乙烯基酯与不饱和羧酸或其衍生物、不饱和磺酸或其衍生物、碳原子数2~30的 $\alpha$ -烯烃等共聚合而成的改性聚乙烯基酯皂化所制造的改性聚乙烯醇,未改性或改性聚乙烯醇系聚合物的羟基的一部分用福尔马林、丁醛、苯甲醛等的醛类交联的所谓的聚乙烯基缩醛树脂等。

[0042] 用于制造聚乙烯醇的上述乙烯基酯可列举例如醋酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、支链烷烃羧酸(Versatic acid) 乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯等。

[0043] 用于制造聚乙烯醇的上述共聚单体可举出例如:乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯等的烯烃类;丙烯酸及其盐;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十八烷酯等的丙烯酸酯类;甲基丙烯酸及其盐;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯等的甲基丙烯酸酯类;丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙烷磺酸及其盐、丙烯酰胺丙基二甲基胺及其盐、N-羟甲基丙烯酰胺及其衍生物等的丙烯酰胺衍生物;甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙烷磺酸及其盐、甲基丙烯酰胺丙基二甲基胺及其盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺及其衍生物等的甲基丙烯酰胺衍生物;N-乙基甲酰胺、N-乙基乙酰胺、N-乙基吡咯啉酮等的N-乙基

酰胺基类;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等的乙烯基醚类;丙烯腈、甲基丙烯腈等的腈类;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯等的卤代乙烯基类;乙酸烯丙酯、烯丙基氯等的烯丙基化合物;顺丁烯二酸、衣康酸等的饱和羧酸、及其盐或其酯等的衍生物;乙烯基三甲氧基硅烷等的乙烯基硅烷化合物;乙酸异丙烯基等。一般选择的聚乙烯醇中共聚单体摩尔百分含量一般为0-15%。

[0044] 生产的聚乙烯醇一般为颗粒状、圆柱体型、圆锥体型、正方体型、长方体型、片状、圆片状、S状、V状、中空圆柱体型、中空圆锥体型、中空正方形或中空长方体型等,直径一般在0.5~15mm间,产品会进一步的粉碎。在本发明中,考虑到聚乙烯醇的加工性优选粒径在0.1~1mm的聚乙烯醇。

[0045] 聚乙烯醇的物性主要是由该聚合物的聚合度和醇解度决定的。聚乙烯醇的聚合度是根据国标GB/T 12010.5-2010中的方法测定的。该方法是将聚乙烯醇醇解完全后得到的样品配置成水溶液,通过测定的溶液的极限黏度而换算出聚乙烯醇的平均聚合度(数均聚合度)。在本发明中,聚乙烯醇的聚合度优选为300~3000。

[0046] 聚乙烯醇的醇解度是按照国标GB/T 12010.2-2010中的附录D的方法测试得到的。该方法是根据测定聚乙烯醇中再醇解出的醋酸含量进一步推算出聚乙烯醇醇解度的方法。本发明中,聚乙烯醇的醇解度优选为70%-99%。

[0047] 聚乙烯醇由于含有大量的羟基,因而熔融温度和分解温度接近且熔体流动性差,可热塑加工窗口窄。为了改善其热塑加工性常用的方法有共聚改性的化学法和添加塑化剂的物理改性方法。添加的塑化剂分为无机类和有机类的塑化剂。常用的有机类塑化剂包括水、醇类、酯类、酰胺类和酸酐类的塑化剂。本发明专利中所用的塑化剂为非水类的塑化剂,所用的塑化剂为多元醇、聚醚多元醇类或多元醇酯化物中的至少一种。所述的多元醇优选为乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、三缩四丙二醇、一缩甘油醚等。所述的聚醚多元醇优选为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙三醇、乙二醇-丙三醇共聚物、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃。所述的多元醇酯优选为乙二醇酯和丙三醇酯类化合物。

[0048] 本发明中制备得到的聚乙烯醇粒子具有热塑加工性,可以通过加热熔融制备流延膜和吹膜得产品。该类产品可以用于包装洗涤液产品。

[0049] 本发明中的聚乙烯醇薄膜可以包装的洗涤剂为无水的高浓缩洗涤剂,该洗涤剂可以大幅提高洗衣效率。洗涤剂通常由表面活性剂、助洗剂和添加剂组成,其中阴离子表面活性剂和非离子型表面活性剂去污效果较好。在洗衣液中常加入低泡的非离子表面活性剂。常用的表面活性剂包括直链烷基苯磺酸盐,脂肪醇硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基磺酸盐等,该类表面活性剂为阴离子表面活性剂,常见的有脂肪醇硫酸钠、脂肪酸钾、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、十二烷基磺酸钠、月桂醇聚醚硫酸钠等。目前常用的非离子型表面活性剂包括脂肪醇聚氧乙烯醚和多元醇,常见的有脂肪酸甲酯乙氧基化物、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和甘油。助洗剂还包括活性酶、柔顺剂和亲肤剂等。常见的添加剂包括香精、色素和溶剂等。本发明公开的组合物可以包装上述的洗涤剂单个组分或是混合物,并且具有较好的热封性能。

[0050] 在洗涤剂包装中,常见的为单组分包装,即洗衣液只是一种混合物,薄膜通过吸塑

的方式形成上下两层外包装形状,将洗涤剂注入膜腔内,然后将上下两层膜通过热压封合的形式封合成单组分的定量包装袋。该洗涤剂凝珠的外形可以为方形、圆形、椭圆形、三角形等形状。为了提高洗衣效率,发挥各组分的洗涤效果避免各组分相互影响,洗涤剂凝珠常作为多组分包装的形式,如2、3、4、5等多种组分包装的形式。根据各组分用量的配比,可以将洗涤剂凝珠制备成不同的包装形式,常见的为做成多组分包装凝珠,用量大的作为主体的凝珠,用量少的组分在大凝珠表面形成单独的洗涤剂腔室,其形状可以为圆形、方形和条形等。洗涤剂凝珠多为定量包装,定量的范围为5克、10克、15克、20克等。本发明公开的聚乙烯醇薄膜可以用于包装洗涤液,其水溶速度快,并且可以根据不同的使用要求,使用不同水溶速的薄膜,这样可以保证多组分洗涤剂凝珠中的各组分在洗衣过程中释放时间不同,也不影响各组分作用的发挥。

[0051] 洗涤剂凝珠采用环形吸塑模具,并设置多个凝胶包装壳体,壳体间通过热封合,壳体材料使用热塑性聚乙烯醇薄膜外包装材料,同时在不同壳体内注入不同种类的高浓缩洗衣液,并热封成多组分洗衣凝珠。单组份、双组份以及三组份凝珠。

[0052] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,有必要指出的是,本实施例只用于本发明进一步说明,不能理解为本发明保护范围的限制,该领域技术熟料人员根据上述内容对本发明做出一些非本质的改进和调整,仍属于本发明保护范围。

#### [0053] 【实施例1】

[0054] a) 按重量比,将75份PVA(聚合度为500、醇解度为88%)、15份丙三醇和二丙二醇的混合物同时加入到双螺杆挤出机中,挤出机1~9段及模头的温度分别为160℃、170℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃及170℃,螺杆转速为250rpm。挤出样条经冷却后采用切粒机造粒,得到热塑性聚乙烯醇粒料。所得的粒子 $T_g$ :23℃, $T_c$ :124℃, $T_m$ :186℃。熔指:12g/10min(2.16kg,190℃)。

[0055] b) 将由步骤a)制得的浅黄色热塑性聚乙烯醇粒料加入到单螺杆挤出机,挤出机1、2、3段和模头的温度依次为190℃、195℃、195℃和195℃,螺杆转速20rpm,PVA粒料经塑化、熔融、挤出、辊输送和牵伸,收卷得到热塑性聚乙烯醇流延膜。薄膜的厚度40um,水溶速度为55秒。

#### [0056] 【实施例2】

[0057] a) 按重量比,将75份PVA(聚合度为1300、醇解度为88%)、25份丙三醇和二丙二醇的混合物同时加入到双螺杆挤出机中,挤出机1~9段及模头的温度分别为160℃、170℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃及170℃,螺杆转速为250rpm。挤出样条经冷却后采用切粒机造粒,得到热塑性聚乙烯醇粒料。所得的粒子 $T_g$ :23℃, $T_c$ :119℃, $T_m$ :176℃。熔指:2.6g/10min(10kg,190℃)。

[0058] b) 将由步骤a)制得的浅黄色热塑性聚乙烯醇粒料加入到单螺杆挤出机,挤出机1、2、3段和模头的温度依次为190℃、195℃、195℃和195℃,螺杆转速20rpm,PVA粒料经塑化、熔融、挤出、辊输送和牵伸,收卷得到热塑性聚乙烯醇流延膜。薄膜的厚度40um,水溶速度为120秒。

#### [0059] 【实施例3】

[0060] a) 按重量比,将75份PVA(聚合度为1700、醇解度为88%)、25份丙三醇和二丙二醇的混合物同时加入到双螺杆挤出机中,挤出机1~9段及模头的温度分别为160℃、170℃、



180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃及170℃，螺杆转速为250rpm。挤出样条经冷却后采用切粒机造粒，得到热塑性聚乙烯醇粒料。所得的粒子 $T_g$ :26℃， $T_c$ :120℃， $T_m$ :178℃。熔指:1.6g/10min(10kg,190℃)。

[0061] b) 将由步骤a) 制得的浅黄色热塑性聚乙烯醇粒料加入到单螺杆挤出机，挤出机1、2、3段和模头的温度依次为190℃、195℃、195℃和195℃，螺杆转速20rpm，PVA粒料经塑化、熔融、挤出、辊输送和牵伸，收卷得到热塑性聚乙烯醇流延膜。薄膜的厚度40um，水溶速度为600秒。

[0062] 【实施例4】

[0063] a) 按重量比，将75份PVA(聚合度为1700、醇解度为88%)、25份丙三醇、二丙二醇和聚乙二醇的混合物同时加入到双螺杆挤出机中，挤出机1~9段及模头的温度分别为160℃、170℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃及170℃，螺杆转速为250rpm。挤出样条经冷却后采用切粒机造粒，得到热塑性聚乙烯醇粒料。所得的粒子 $T_g$ :21℃， $T_c$ :116℃， $T_m$ :178℃。熔指:2.2g/10min(10kg,190℃)。

[0064] b) 将由步骤a) 制得的浅黄色热塑性聚乙烯醇粒料加入到单螺杆挤出机，挤出机1、2、3段和模头的温度依次为190℃、195℃、195℃和195℃，螺杆转速20rpm，PVA粒料经塑化、熔融、挤出、辊输送和牵伸，收卷得到热塑性聚乙烯醇流延膜。薄膜的厚度40um，水溶速度为770秒。

[0065] 【实施例5】

[0066] a) 按重量比，将75份PVA(聚合度为1700、醇解度为88%)、25份丙三醇、二丙二醇和单硬脂酸甘油酯的混合物同时加入到双螺杆挤出机中，挤出机1~9段及模头的温度分别为160℃、170℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃、180℃及170℃，螺杆转速为250rpm。挤出样条经冷却后采用切粒机造粒，得到热塑性聚乙烯醇粒料。所得的粒子 $T_g$ :29℃， $T_c$ :116℃， $T_m$ :178℃。熔指:1.4g/10min(10kg,190℃)。

[0067] b) 将由步骤a) 制得的浅黄色热塑性聚乙烯醇粒料加入到单螺杆挤出机，挤出机1、2、3段和模头的温度依次为190℃、195℃、195℃和195℃，螺杆转速20rpm，PVA粒料经塑化、熔融、挤出、辊输送和牵伸，收卷得到热塑性聚乙烯醇流延膜。薄膜的厚度40um，水溶速度为590秒。

[0068] 【实施例6】

[0069] 利用实施例1中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为洗衣凝珠包装膜(如图2)，薄膜通过吸塑的方式形成上下两层外包装形状，将洗涤剂注入模腔内，然后将上下两层膜通过热压封合的形式封合成单组分的定量洗衣凝珠。其中模腔形状可以为方形、圆形、椭圆形、三角形等中的一种或几种。该单组分洗衣凝珠在水中溶破速度小于20秒。

[0070] 【实施例7】

[0071] 利用实施例1中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为二元组分洗衣凝珠中组分1的外层包装膜，利用实施例2中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为组分1和组分2的隔层膜以及组分2的外层包装膜(如图3)。薄膜通过吸塑的方式形成包装形状，首先将组分1注入模腔1，热压封合；接着将组分2注入模腔2，再次热压封合形成二元组分的定量洗衣凝珠。其中模腔形状可以为方形、圆形、椭圆形、三角形等中的一种或几种。该二元组分洗衣凝珠，可实现组分1的快速释放，在水中溶破速度小于20秒；组分2的中速释放，在水中溶破速度小于60秒。

**[0072] 【实施例8】**

[0073] 利用实施例1中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为三元组分洗衣凝珠中组分1的外层包装膜,利用实施例2中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为组分2的外层包装膜,利用实施例3中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为组分1、2与组分3的隔层包装膜以及组分3的外层包装膜(如图4)。薄膜通过吸塑的方式形成包装形状,首先将组分1、2分别注入模腔1、2,热压封合;接着将组分3注入模腔3,再次热压封合形成三元组分的定量洗衣凝珠。其中模腔形状可以为方形、圆形、椭圆形、三角形等中的一种或几种。该三元组分洗衣凝珠,可实现组分1的快速释放,在水中溶破速度小于20秒;组分2的中速释放,在水中溶破速度小于60秒;组分3的慢速释放,在水中溶破速度小于250秒。

**[0074] 【实施例9】**

[0075] 利用实施例1中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为二元组分洗衣凝珠中组分1的包装膜,利用实施例2中的热塑性聚乙烯醇流延膜作为组分2的包装膜(如图5)。薄膜通过吸塑的方式形成包装形状,分别将组分1、2注入模腔1、2,利用热压封合的方式使组分1、2隔离并分别完成包装。其中模腔形状可以为方形、圆形、椭圆形、三角形等中的一种或几种。该二元组分洗衣凝珠,可实现组分1的快速释放,在水中溶破速度小于20秒;组分2的中速释放,在水中溶破速度小于60秒。



图1



图2

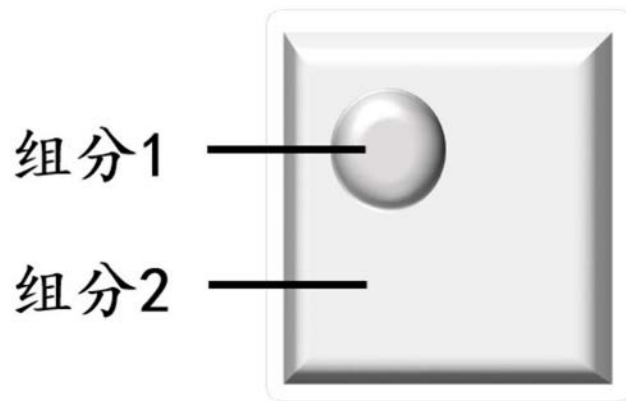


图3

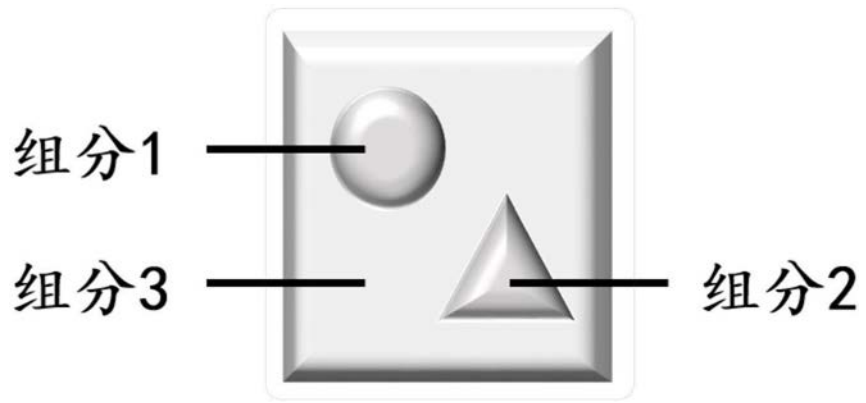


图4

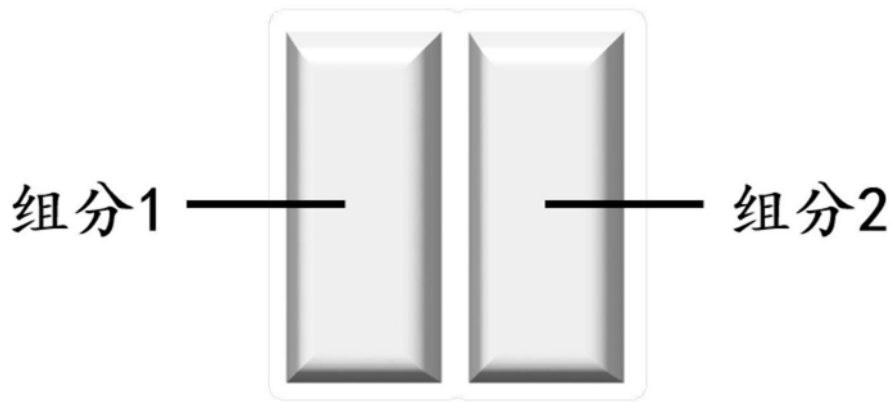


图5