



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109689970 B

(45) 授权公告日 2022.01.25

(21) 申请号 201780035266.1

(22) 申请日 2017.06.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109689970 A

(43) 申请公布日 2019.04.26

(30) 优先权数据
62/348,400 2016.06.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/036996 2017.06.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/214616 EN 2017.12.14

(73) 专利权人 艺康美国股份有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 黄荷清 大卫·乔丹

罗伯特·M·勒韦

杰弗里·克拉姆 陈卫国 魏明礼

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 高世豪

(51) Int.Cl.

D21H 17/37 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

D21H 21/20 (2006.01)

D21H 21/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106459304 A, 2017.02.22

审查员 徐艾清

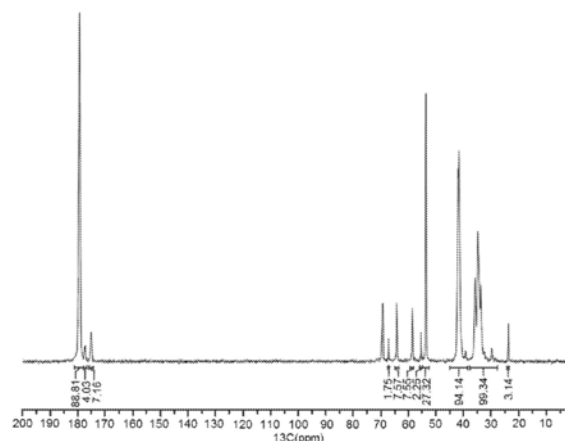
权利要求书14页 说明书56页 附图2页

(54) 发明名称

用作造纸干燥强度剂的低分子量干燥粉末

(57) 摘要

本发明提供一种缔合聚合物、粉末和制备粉末的方法,所述方法包含将一种或多种缔合聚合物与一种或多种任选的表面活性剂网络化形成湿凝胶,并且由湿凝胶形成粉末,其中所述缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

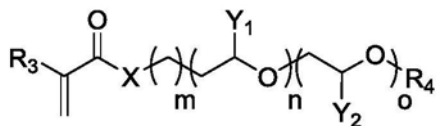


1. 一种粉末,其包含

一种或多种缔合聚合物,其包含一种或多种缔合单体单元和一种或多种选自以下中的至少一种的额外单体单元以及任选的一种或多种表面活性剂:阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元或其组合,

其中所述缔合聚合物的重均分子量为10kDa到2,000kDa,以及

其中所述一种或多种缔合单体单元中的至少一者衍生自式II的单体:

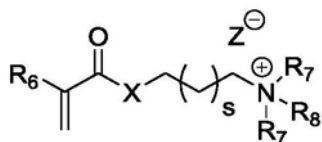


II

其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,m、n和o是独立地选自0到100的整数,其中当(n+o) ≤ 3时,m是至少7,以及其中n不为0,每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基,并且R₄是H或疏水基团。

2. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含阳离子缔合单体单元。

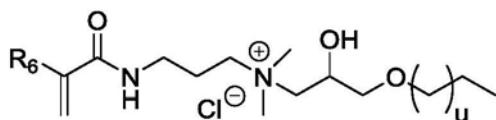
3. 根据权利要求2所述的粉末,其中所述阳离子缔合单体单元衍生自式VI的单体:



VI

其中R₆和R₇各自独立地是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,s是0到20的整数,Z是任何阴离子,并且R₈是疏水基团。

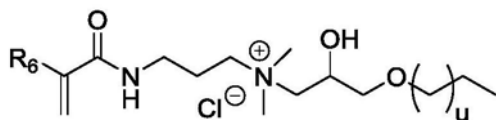
4. 根据权利要求2所述的粉末,其中所述阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



VII

其中R₆是H或C₁-C₁₀烷基,并且u是0到30的整数。

5. 根据权利要求4所述的粉末,其中所述阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:

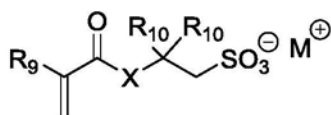


VII

其中R₆是CH₃,并且u是10。

6. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含阴离子缔合单体单元。

7. 根据权利要求6所述的粉末,其中所述阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的单体:

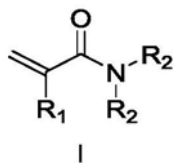


VIII

其中 R_9 是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个 R_{10} 独立地是H或有机基团。

8. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自选自如下的单体:式I的单体、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸;其盐;

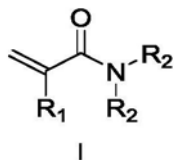
以及其组合,



I

其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基,并且每个 R_2 独立地是H或有机基团。

9. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自式I的单体:



I

其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基,并且每个 R_2 独立地是H或有机基团。

10. 根据权利要求9所述的粉末,其中所述有机基团是 C_1-C_6 烷基。

11. 根据权利要求9所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自丙烯酰胺。

12. 根据权利要求10所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自甲基丙烯酰胺。

13. 根据权利要求8所述的粉末,其中所述额外单体单元是阳离子单体单元,其衍生自选自以下的单体:丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)。

氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐以及其组合。

14. 根据权利要求13所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEA.MCQ”)。

15. 根据权利要求13所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自氯化二烯丙基二甲基铵 (“DADMAC”)。

16. 根据权利要求8所述的粉末,其中所述额外单体单元是阴离子单体单元,其衍生自选自以下的单体:2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸 (“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

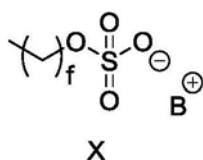
17. 根据权利要求16所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自丙烯酸。

18. 根据权利要求16所述的粉末,其中所述额外单体单元衍生自丙烯酸钠。

19. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述粉末包含一种或多种表面活性剂。

20. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述表面活性剂是阴离子表面活性剂。

21. 根据权利要求20所述的粉末,其中所述阴离子表面活性剂是式X的硫酸盐:

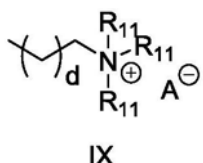


其中B是任何阳离子,并且f是7到35的整数。

22. 根据权利要求21所述的粉末,其中所述阴离子表面活性剂是十二烷基硫酸钠。

23. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述表面活性剂是阳离子表面活性剂。

24. 根据权利要求23所述的粉末,其中所述阳离子表面活性剂是式IX的铵盐:



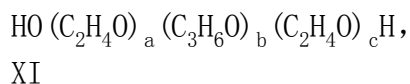
其中每个R₁₁独立地是H或C₁-C₁₀烷基,A是任何阴离子,并且d是6到34的整数。

25. 根据权利要求24所述的粉末,其中所述阳离子表面活性剂是十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵、十六烷基三甲基氯化铵或其组合。

26. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述表面活性剂是非离子的。

27. 根据权利要求26所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂是包含环氧乙烷、环氧丙烷或其组合的嵌段或无规聚合物。

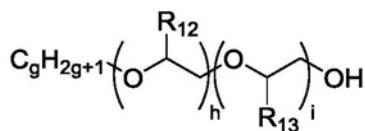
28. 根据权利要求27所述的粉末,其中所述聚合物具有式XI:



其中a、b和c是2到200范围内的整数,并且a、b和c相同或不同。

29. 根据权利要求28所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂是HO(C₂H₄O)₁₀₁(C₃H₆O)₅₆(C₂H₄O)₁₀₁H。

30. 根据权利要求26所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂具有式XII:

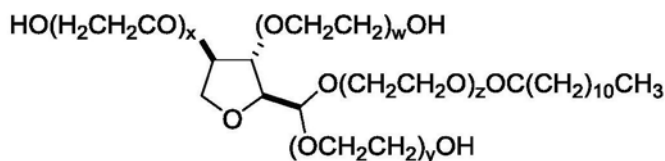


XII

其中g是6到50范围内的整数,每个 R_{12} 和 R_{13} 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基,并且h和i独立地是0到100范围内的整数。

31. 根据权利要求30所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂是式 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 的聚乙二醇十八烷基醚,其中h'是2到200范围内的整数。

32. 根据权利要求26所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂具有式XIII:

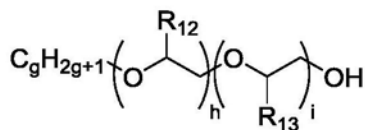


XIII

其中w、x、y和z是0到50的整数,并且w、x、y和z相同或不同。

33. 根据权利要求32所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂是TWEEN[®] 20表面活性剂,即 $w+x+y+z=20$ 。

34. 根据权利要求30所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂具有式XII:



XII

其中g是6到50范围内的整数,i是0, R_{12} 是H,并且h是2到30范围内的整数。

35. 根据权利要求34所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)月桂醇、聚乙氧基(25)鲸蜡醇、聚乙氧基(25)硬脂醇、聚乙氧基(25)山嵛醇或其组合。

36. 根据权利要求35所述的粉末,其中所述非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)鲸蜡醇和聚乙氧基(25)硬脂醇的混合物。

37. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含总计0.005摩尔%到10摩尔%的所述一种或多种缔合单体单元。

38. 根据权利要求37所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含总计0.005摩尔%到0.50摩尔%的所述一种或多种缔合单体单元。

39. 根据权利要求38所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含总计0.005摩尔%到0.25摩尔%的所述一种或多种缔合单体单元。

40. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含总计90摩尔%到99.995摩尔%的所述一种或多种额外单体单元。

41. 根据权利要求40所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含总计99.5摩尔%到99.995摩尔%的所述一种或多种额外单体单元。

42. 根据权利要求41所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物包含总计99.75摩

尔%到99.995摩尔%的所述一种或多种额外单体单元。

43. 根据权利要求1所述的粉末,其中中值粒度为至少300微米的所述粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,完全可溶为至多1重量%的水溶液。

44. 根据权利要求1所述的粉末,其中中值粒度为至少300微米的所述粉末在室温下于一小时内不能完全溶解为1重量%的水溶液。

45. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物的重均分子量为200kDa到2,000kDa。

46. 根据权利要求45所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物的重均分子量为500kDa到2,000kDa。

47. 根据权利要求46所述的粉末,其中所述一种或多种缔合聚合物的重均分子量为800kDa到2,000kDa。

48. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述粉末的固有粘度为0.05dL/g到7dL/g。

49. 根据权利要求48所述的粉末,其中所述粉末的固有粘度为0.5dL/g到5dL/g。

50. 根据权利要求1的粉末,其中所述粉末的哈金斯常数 (Huggins constant) 为0.3到10。

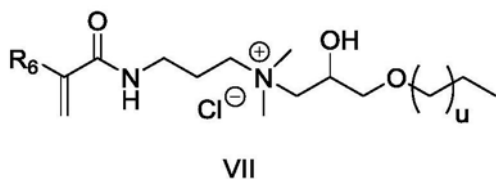
51. 根据权利要求50所述的粉末,其中所述粉末的哈金斯常数为0.3到5。

52. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述粉末包含总计0.001重量%到20重量%的所述一种或多种表面活性剂。

53. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述粉末包含聚乙氧基 (25) 鲸蜡醇和/或硬脂醇以及缔合聚合物,所述缔合聚合物包含衍生自丙烯酰胺、DMAEA、MCQ和聚乙氧基 (25) 甲基丙烯酸鲸蜡酯和/或硬脂酯的单体单元。

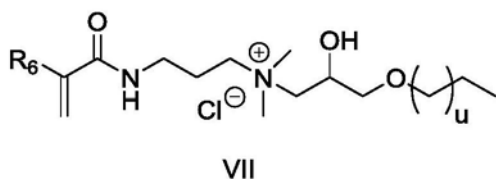
54. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述粉末包含聚乙氧基 (25) 鲸蜡醇和/或硬脂醇以及包含丙烯酰胺、丙烯酸钠和聚乙氧基 (25) 甲基丙烯酸鲸蜡酯和/或硬脂酯的缔合聚合物。

55. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述粉末包含十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和/或鲸蜡基三甲基氯化铵以及缔合聚合物,所述缔合聚合物包含衍生自丙烯酰胺、DMAEA、MCQ和式VII的单体单元:



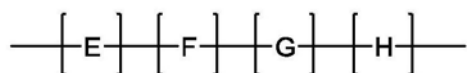
其中 R_6 是 CH_3 ,并且 u 是10。

56. 根据权利要求19所述的粉末,其中所述粉末包含十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和/或鲸蜡基三甲基氯化铵以及缔合聚合物,所述缔合聚合物包含衍生自丙烯酰胺、丙烯酸钠和式VII的单体单元:



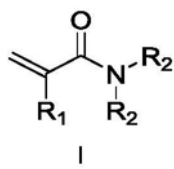
其中 R_6 是 CH_3 ,并且 u 是10。

57. 一种式 AP_1 的缩合聚合物:



AP_1

其中E是一种或多种缩合单体单元,F是一种或多种额外单体单元,G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸;其盐;以及其组合,



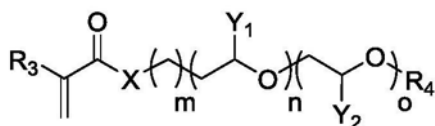
其中 R_1 是H或 C_1 - C_4 烷基,并且每个 R_2 独立地是H或有机基团;

H任选存在并且是一个或多个哌啶-2,6-二酮单元,

其中所述一个或多个哌啶-2,6-二酮在衍生自式I的单体的单体单元(“G”)的丙烯酰胺氮环化时在所述额外单体单元(“F”)的羰基上形成,

其中所述缩合聚合物的重均分子量为10kDa到2,000kDa,以及

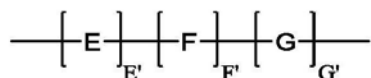
其中所述一种或更多种缩合单体单元中的至少一者衍生自式II的单体:



II

其中 R_3 是H或 C_1 - C_{10} 烷基,X是O或NH, m 、 n 和 o 是独立地选自0到100的整数,其中当 $(n+o) \leq 3$ 时, m 是至少7,以及其中 n 不为0,每个 Y_1 和 Y_2 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基,并且 R_4 是H或疏水基团。

58. 根据权利要求57所述的缩合聚合物,其中H不存在,并且所述缩合聚合物具有式 AP_2 :



AP_2

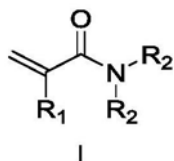
其中E'是0.005到10的摩尔百分比值,F'是0.005到90的摩尔百分比值,且G'是10到99.99的摩尔百分比值。

59. 根据权利要求58所述的缩合聚合物, 其中E'为0.005摩尔%到1摩尔%, F'为4摩尔%到16摩尔%, 并且G'为84摩尔%到96摩尔%。

60. 根据权利要求58的缩合聚合物, 其中F衍生自选自以下的单体: 丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯("DMAEA")、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯("DMAEM")、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺("DMAPMA")、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺("DMAPA")、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵("MAPTAC")、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵("APTAC")、N-乙烯基吡咯烷酮("NVP")、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵("DADMAC")、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵("DMAEA.MCQ")、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵("DMAEM.MCQ")、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯("DMAEA.BCQ")、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯("DMAEM.BCQ")、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸("AMPS")、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸("AMBS")、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

61. 根据权利要求60所述的缩合聚合物, 其中F衍生自选自以下的单体: 氯化二烯丙基二甲基铵("DADMAC")、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵("DMAEA.MCQ")、丙烯酸、甲基丙烯酸、其盐以及其组合。

62. 根据权利要求58所述的缩合聚合物, 其中G衍生自式I的单体:

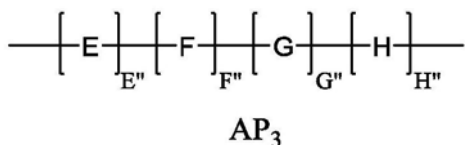


其中R₁是H或C₁-C₄烷基, 并且每个R₂独立地是H或有机基团。

63. 根据权利要求62所述的缩合聚合物, 其中所述有机基团是C₁-C₆烷基。

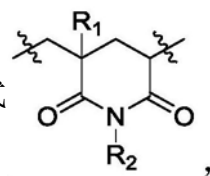
64. 根据权利要求63所述的缩合聚合物, 其中G衍生自选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或其组合的单体。

65. 根据权利要求57所述的缩合聚合物, 其中H存在, 并且所述缩合聚合物具有式AP₃:



其中E''是0.005到10的摩尔百分比值, F''是0.005到90的摩尔百分比值, G''是10到99.99的摩尔百分比值, 并且H''是0到10的摩尔百分比值。

66. 根据权利要求65所述的缩合聚合物, 其中H具有下式



其中R₁是H或C₁-

C₄烷基, 并且R₂是H或有机基团。

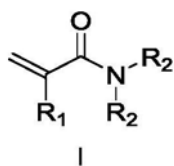
67. 根据权利要求66所述的缩合聚合物, 其中所述有机基团是C₁-C₆烷基。

68. 根据权利要求66所述的缩合聚合物, 其中R₁和R₂是氢。

69. 根据权利要求65到68中任一项所述的缩合聚合物, 其中E''为0.005摩尔%到1摩

尔%，F”为4摩尔%到10摩尔%，G”为84摩尔%到90摩尔%，并且H”为0摩尔%到10摩尔%。

70. 根据权利要求65所述的缔合聚合物，其中G衍生自式I的单体：



其中R₁是H或C₁-C₄烷基，并且每个R₂独立地是H或有机基团。

71. 根据权利要求70所述的缔合聚合物，其中所述有机基团是C₁-C₆烷基。

72. 根据权利要求70所述的缔合聚合物，其中G衍生自丙烯酰胺。

73. 根据权利要求71的缔合聚合物，其中G衍生自甲基丙烯酰胺。

74. 根据权利要求65所述的缔合聚合物，其中F衍生自选自以下的单体：丙烯酸2-（二甲氨基）乙酯（“DMAEA”）、甲基丙烯酸2-（二甲氨基）乙酯（“DMAEM”）、3-（二甲氨基）丙基甲基丙烯酰胺（“DMPMA”）、3-（二甲氨基）丙基丙烯酰胺（“DMPA”）、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵（“MAPTAC”）、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵（“APTAC”）、N-乙烯基吡咯烷酮（“NVP”）、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵（“DADMAC”）、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-（丙烯酰氧基）-N,N,N-三甲基乙铵（“DMAEA.MCQ”）、氯化2-（甲基丙烯酰氧基）-N,N,N-三甲基乙铵（“DMAEM.MCQ”）、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯（“DMAEA.BCQ”）、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯（“DMAEM.BCQ”）、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸（“AMPS”）、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸（“AMBS”）、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

75. 根据权利要求74所述的缔合聚合物，其中F是阳离子单体单元，其衍生自选自以下的单体：丙烯酸2-（二甲氨基）乙酯（“DMAEA”）、甲基丙烯酸2-（二甲氨基）乙酯（“DMAEM”）、3-（二甲氨基）丙基甲基丙烯酰胺（“DMPMA”）、3-（二甲氨基）丙基丙烯酰胺（“DMPA”）、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵（“MAPTAC”）、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵（“APTAC”）、N-乙烯基吡咯烷酮（“NVP”）、氯化二烯丙基二甲基铵（“DADMAC”）、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-（丙烯酰氧基）-N,N,N-三甲基乙铵（“DMAEA.MCQ”）、氯化2-（甲基丙烯酰氧基）-N,N,N-三甲基乙铵（“DMAEM.MCQ”）、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯（“DMAEA.BCQ”）、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯（“DMAEM.BCQ”）、其盐以及其组合。

76. 根据权利要求75所述的缔合聚合物，其中F衍生自氯化2-（丙烯酰氧基）-N,N,N-三甲基乙铵（“DMAEA.MCQ”）。

77. 根据权利要求75所述的缔合聚合物，其中所述额外单体单元衍生自氯化二烯丙基二甲基铵（“DADMAC”）。

78. 根据权利要求74所述的缔合聚合物，其中F是阴离子单体单元，其衍生自选自以下的单体：2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸（“AMPS”）、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸（“AMBS”）、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

79. 根据权利要求78所述的缔合聚合物，其中F衍生自丙烯酸。

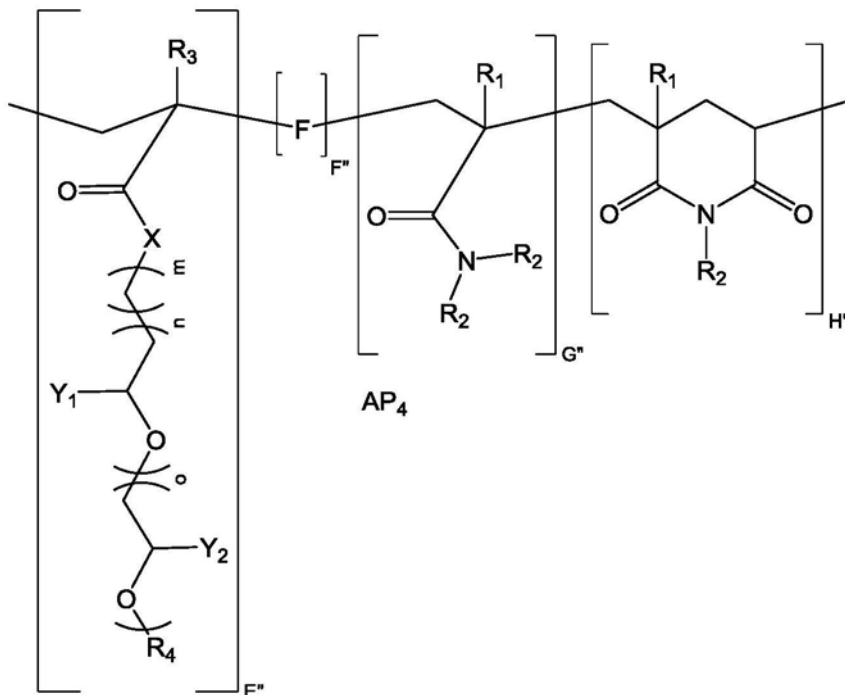
80. 根据权利要求78所述的缔合聚合物，其中F衍生自丙烯酸钠。

81. 根据权利要求57所述的缔合聚合物, 其中所述缔合聚合物的重均分子量为200kDa到2,000kDa。

82. 根据权利要求81所述的缔合聚合物, 其中所述缔合聚合物的重均分子量为500kDa到2,000kDa。

83. 根据权利要求82所述的缔合聚合物, 其中所述缔合聚合物的重均分子量为800kDa到2,000kDa。

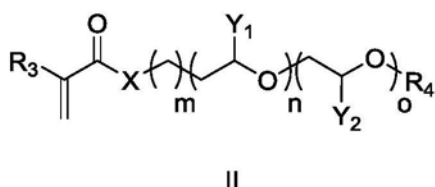
84. 根据权利要求65所述的缔合聚合物, 其中所述缔合聚合物具有式AP₄:



其中每个R₁独立地是H或C₁-C₄烷基, 每个R₂独立地是H或有机基团, R₃是H或C₁-C₁₀烷基, X是O或NH, m、n和o是独立地选自0到100的整数, 其中当(n+o) ≤ 3时, m是至少7, 以及其中n不为0, 每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基, 并且R₄是H或疏水基团。

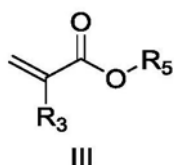
85. 一种制备粉末的方法, 其包含由湿凝胶形成粉末, 其中所述湿凝胶包含一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂, 其中所述一种或多种缔合聚合物的重均分子量为10kDa到900kDa, 以及所述一种或多种缔合聚合物包含非离子缔合单体单元,

其中所述非离子缔合单体单元衍生自式II的单体:



其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基, X是O或NH, m、n和o独立地是0到100的整数, 其中当(n+o) ≤ 3时, m是至少7, 每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基, 并且R₄是H或疏水基团, 或者

其中所述非离子缔合单体单元衍生自式III的单体:



其中 R_5 是 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$, R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基, 并且 p 是3到100的整数。

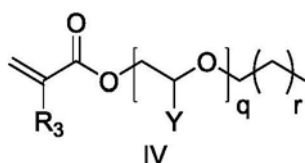
86. 根据权利要求85所述的方法, 其中将所述湿凝胶机械加工成粉末。

87. 根据权利要求85或86所述的方法, 其中所述一种或多种缔合聚合物包含一种或多种衍生自丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体或其组合的缔合单体单元。

88. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯、丙烯酸鲸蜡酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山萘酯或其组合。

89. 根据权利要求88所述的方法, 其中所述非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯。

90. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述非离子缔合单体单元衍生自式IV的单体:



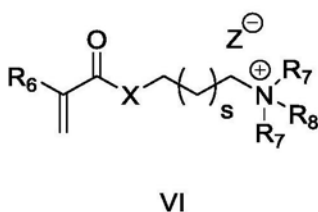
其中 R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基, q 是2到100的整数, r 是0到30的整数, 并且每个 Y 独立地是H或 CH_3 。

91. 根据权利要求90所述的方法, 其中所述非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸月桂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸山萘酯或其组合。

92. 根据权利要求91所述的方法, 其中所述非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯的混合物。

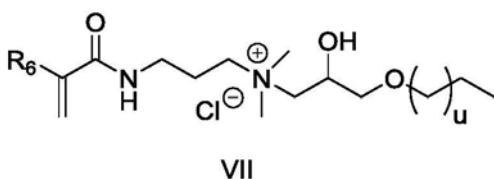
93. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述一种或多种缔合聚合物包含阳离子缔合单体单元。

94. 根据权利要求93所述的方法, 其中所述阳离子缔合单体单元衍生自式VI的单体:



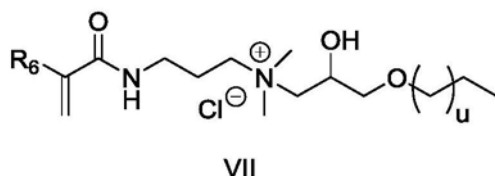
其中 R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基, X 是O或NH, s 是0到20的整数, Z 是任何阴离子, 并且 R_8 是疏水基团。

95. 根据权利要求93所述的方法, 其中所述阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



其中 R_6 是H或 C_1-C_{10} 烷基, 并且 u 是0到30的整数。

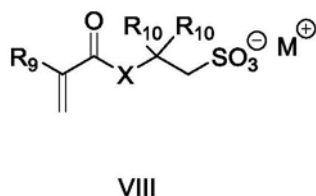
96. 根据权利要求95所述的方法, 其中所述阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



其中R₆是CH₃,并且u是10。

97. 根据权利要求85所述的方法,其中所述一种或多种缔合聚合物包含阴离子缔合单体单元。

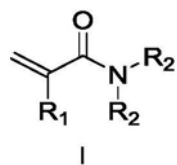
98. 根据权利要求97所述的方法,其中所述阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的单体:



其中R₉是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个R₁₀独立地是H或疏水基团。

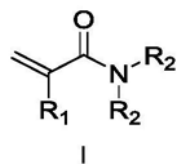
99. 根据权利要求85所述的方法,其中所述一种或多种缔合聚合物包含一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元以及其组合的额外单体单元

100. 根据权利要求99所述的方法,其中所述额外单体单元衍生自选自以下的单体:式I的单体、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸;其盐;以及其组合,



其中R₁是H或C₁-C₄烷基,并且每个R₂独立地是H或有机基团。

101. 根据权利要求99或100所述的方法,其中所述额外单体单元衍生自式I的单体:



其中R₁是H或C₁-C₄烷基,并且每个R₂独立地是H或有机基团。

102. 根据权利要求101所述的方法, 其中所述有机基团是 C_1 - C_6 烷基。

103. 根据权利要求101所述的方法, 其中所述额外单体单元衍生自丙烯酰胺。

104. 根据权利要求102所述的方法, 其中所述额外单体单元衍生自甲基丙烯酰胺。

105. 根据权利要求100所述的方法, 其中所述额外单体单元是阳离子单体单元, 其衍生自选自以下的单体: 丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMAPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、其盐以及其组合。

106. 根据权利要求105所述的方法, 其中所述额外单体单元衍生自氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)。

107. 根据权利要求105所述的方法, 其中所述额外单体单元衍生自氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)。

108. 根据权利要求100所述的方法, 其中所述额外单体单元是阴离子单体单元, 其衍生自选自以下的单体: 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

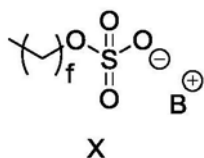
109. 根据权利要求108所述的方法, 其中所述额外单体单元衍生自丙烯酸。

110. 根据权利要求108所述的方法, 其中所述额外单体单元衍生自丙烯酸钠。

111. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述湿凝胶包含一种或多种表面活性剂。

112. 根据权利要求111所述的方法, 其中所述表面活性剂是阴离子表面活性剂。

113. 根据权利要求112所述的方法, 其中所述阴离子表面活性剂是式X的硫酸盐:

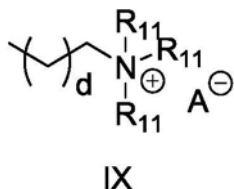


其中B是任何阳离子, 并且f是7到35的整数。

114. 根据权利要求113所述的方法, 其中所述阴离子表面活性剂是十二烷基硫酸钠。

115. 根据权利要求111所述的方法, 其中所述表面活性剂是阳离子表面活性剂。

116. 根据权利要求115所述的方法, 其中所述阳离子表面活性剂为式IX的铵盐:



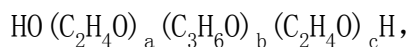
其中每个 R_{11} 独立地是H或 C_1 - C_{10} 烷基, A是任何阴离子, 并且d是6到34的整数。

117. 根据权利要求116所述的方法, 其中所述阳离子表面活性剂是十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵、氯化十六烷基三甲基铵或其组合。

118. 根据权利要求111所述的方法, 其中所述表面活性剂是非离子的。

119. 根据权利要求118所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂是包含环氧乙烷、环氧丙烷或其组合的嵌段或无规聚合物。

120. 根据权利要求119所述的方法, 其中所述聚合物具有式XI:

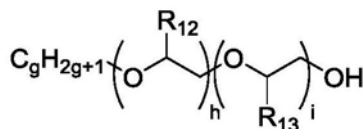


XI

其中a、b和c是2到200范围内的整数, 并且a、b和c相同或不同。

121. 根据权利要求120所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂为 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$ 。

122. 根据权利要求120所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂具有式XII:

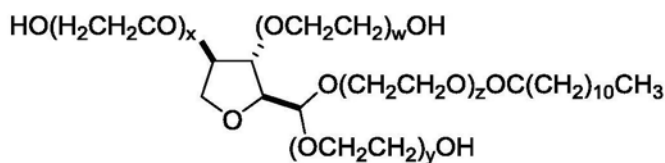


XII

其中g是6到50范围内的整数, 每个 R_{12} 和 R_{13} 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基, 并且h和i独立地是0到100范围内的整数。

123. 根据权利要求122所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂为式 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 的聚乙二醇十八烷基醚, 其中h'是2到200范围内的整数。

124. 根据权利要求118所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂具有式XIII:

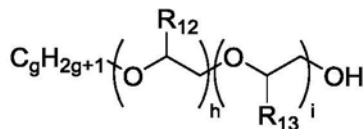


XIII

其中w、x、y和z是0到50的整数, 并且w、x、y和z相同或不同。

125. 根据权利要求124所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂是TWEEN[®]20表面活性剂, 即 $w+x+y+z=20$ 。

126. 根据权利要求122所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂具有式XII:



XII

其中g是6到50范围内的整数, i是0, R_{12} 是H, 并且h是2到30范围内的整数。

127. 根据权利要求126所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)月桂醇、聚乙氧基(25)鲸蜡醇、聚乙氧基(25)硬脂醇、聚乙氧基(25)山嵛醇或其组合。

128. 根据权利要求127所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)鲸蜡醇和聚乙氧基(25)硬脂醇的混合物。

129. 根据权利要求111所述的方法, 其中所述一种或多种缔合聚合物在表面活性剂存

在下形成。

130. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述一种或多种缔合聚合物在不存在表面活性剂的情况下形成。

131. 根据权利要求130所述的方法, 其中将一种或多种表面活性剂加入到所述粉末中。

132. 根据权利要求85所述的方法, 其中中值粒度为至少300微米的所述粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌, 完全可溶为至多1重量%的水溶液。

133. 根据权利要求85所述的方法, 其中中值粒度为至少300微米的所述粉末在室温下于一小时内不能完全溶解为1重量%的水溶液。

134. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述粉末的固有粘度为0.05dL/g到7dL/g。

135. 根据权利要求134所述的方法, 其中所述粉末的固有粘度为0.5dL/g到5dL/g。

136. 根据权利要求85所述的方法, 其中所述粉末的哈金斯常数为0.3到10。

137. 根据权利要求136所述的方法, 其中所述粉末的哈金斯常数为0.3到5。

用作造纸干燥强度剂的低分子量干燥粉末

背景技术

[0001] 高分子量聚合物(例如,至少2百万道尔顿)通常用于造纸中作为助留剂和助滤剂,以改善片材中纤维浆料的脱水和细粒的滞留。具有相对低分子量(例如,通常低于2百万道尔顿)的聚合物通常也用于帮助改善片材的强度。通常,为了改善纸张强度,需要高剂量的强度助剂(例如,约2-4lbs活性物/吨干纸浆)。加入高剂量(即2-4lbs活性物/吨干纸浆)的高分子量聚合物导致高絮凝和缺乏均匀性的纸张产品。因此,高分子量聚合物通常不用作强度助剂。

[0002] 高分子量和低分子量聚合物都可以聚合物水溶液形式向造纸机提供。然而,基于溶液的聚合物具有与运输相关的高成本、由于长期存储不稳定性而导致的降解以及与造纸机相关的成本和应用所需的设备。粉末基强度助剂具有改善与运输和添加到造纸机相关的这类成本的能力。一些高分子量聚合物可通过一种方法形成为干燥粉末,所述方法尤其包含形成聚合物湿凝胶、切割湿凝胶、将切割的湿凝胶粒化、干燥颗粒以及研磨干燥的颗粒。然而,由于它们的相对不溶性,它们需要大的制造单元来获得能够添加到造纸机中的基于溶液的聚合物。因此,仍然需要一种用于造纸过程的低分子量强度助剂粉末,其可以粉末或固体浆料形式加入造纸机中。然而,低分子量(例如,2百万道尔顿或更低)的聚合物不能以与高分子量聚合物相同的方式加工。通常,低分子量聚合物的聚合物湿凝胶太软而不能切割和加工。因此,常规强度助剂通常是低分子量溶液聚合物。

[0003] 一种用于从低分子量聚合物获得可加工聚合物湿凝胶的技术是在聚合物主链中包括永久化学交联。不幸的是,由于交联,永久交联的低分子量聚合物转变成高分子量聚合物。另外,通过这一技术产生的干燥粉末通常不溶于水,从而使得粉末无法用于造纸过程中。

发明内容

[0004] 提供一种制备粉末的方法,所述粉末包含一种或多种低分子量的缔合性网络状聚合物。所述方法包含将一种或多种缔合聚合物与一种或多种任选的表面活性剂形成网络状以形成湿凝胶,并且由湿凝胶形成粉末,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0005] 另外,提供粉末。所述粉末包含一种或多种缔合聚合物,所述缔合聚合物包含一种或多种缔合单体单元和一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元中的至少一种或其组合的额外单体单元以及任选的一种或多种表面活性剂,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0006] 另外,提供缔合聚合物。缔合聚合物包含一种或多种缔合单体单元、一种或多种额外单体单元、一种或多种衍生自式I的单体的单体单元以及任选的一个或多个哌啶-2,6-二酮单元,其中一个或多个哌啶-2,6-二酮在衍生自式I的单体的单体单元的丙烯酰胺氮环化时在额外单体单元的羰基上形成,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0007] 本公开的方法提供形成聚合物湿凝胶的方法,所述聚合物湿凝胶包含能够机械加

工成粉末的低分子量聚合物。通常,所得粉末是水可分散的,其中溶解度取决于稀释水平和/或表面活性剂的存在。通常,粉末可分散于水中,并且因此可以并入造纸过程中。特别地,本文所述的方法和组合物利用网状物形成技术改善聚合物湿凝胶的强度并且在用水稀释时消散。另外,当用于造纸过程中时,通过本文提供的方法提供的包含低分子量缔合聚合物的粉末产生具有类似于使用常规溶液强度助剂获得的纸的强度特性的纸。

附图说明

[0008] 图1是实例5中描述的缔合聚合物的示例性¹³C NMR光谱。

[0009] 图2图示了实例10的结果。

[0010] 图3图示了实例10的结果。

[0011] 图4图示了实例11的结果。

具体实施方式

[0012] 提供一种制备粉末的方法。所述方法包含形成包含一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的湿凝胶,以及由湿凝胶形成粉末,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0013] 在一些实施例中,所述方法包含形成包含一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的湿凝胶,切割湿凝胶以形成颗粒,并且将颗粒转化成粉末,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0014] 粉末包含一种或多种缔合性网络状聚合物。举例来说,粉末可包含多种(例如,至少两个聚合物分子)缔合性网络状聚合物,其中缔合性网络状聚合物具有相同的分子结构(即,一种缔合性网络状聚合物),或粉末可包含多种缔合性网络状聚合物,其中缔合性网络状聚合物具有不同的分子结构(即,多于一种缔合性网络状聚合物)。一种或多种缔合性网络状聚合物可以是任何合适的聚合物。举例来说,一种或多种缔合性网络状聚合物可以是均聚物、共聚物、三元共聚物或更多或其组合。在某些实施例中,一种或多种缔合性网络状聚合物是三元共聚物。

[0015] 缔合性网络状聚合物可以是阳离子的、阴离子的、两性的、非离子的或两性离子的。在一些实施例中,缔合性网络状聚合物是阳离子的。如本文所用,“阳离子”聚合物是指含有阳离子单体单元或阳离子单体单元和非离子单体单元的组的聚合物。在一些实施例中,缔合性网络状聚合物是阴离子的。如本文所用,“阴离子”聚合物是指含有阴离子单体单元或阴离子单体单元和非离子单体单元的组的聚合物。在一些实施例中,缔合性网络状聚合物是两性的。如本文所用,“两性”聚合物是指含有阳离子单体单元和阴离子单体单元、或阳离子单体单元、阴离子单体单元和非离子单体单元的聚合物。在一些实施例中,缔合性网络状聚合物是非离子的。如本文所用,“非离子”聚合物是指含有非离子单体单元的聚合物。在一些实施例中,缔合性网络状聚合物是两性离子的。如本文所用,“两性离子”聚合物是指含有两性离子单体单元或两性离子单体单元和阳离子单体单元、阴离子单体单元和/或非离子单体单元的组的聚合物。

[0016] 缔合性网络状聚合物可以任何合适的结构类型存在。举例来说,缔合性网络状聚合物可以交替聚合物、无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、线性聚合物、支化聚合物、环

状聚合物或其组合的形式存在。缔合性网络状聚合物可含有单个单体单元或任何合适数目个不同单体单元。举例来说,缔合性网络状聚合物可含有2个不同的单体单元、3个不同的单体单元、4个不同的单体单元、5个不同的单体单元或6个不同的单体单元。缔合性网络状聚合物的单体单元可以任何合适的浓度和任何合适的比例存在。

[0017] 在某些实施例中,粉末包含一种或多种缔合性网络状聚合物,其中缔合聚合物(即没有形成网络状)的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。缔合性网络化聚合物的重均分子量可为约2,000kDa或更低,例如,约1,800kDa或更低、约1,600kDa或更低、约1,400kDa或更低、约1,200kDa或更低、约1,000kDa或更低、约900kDa或更低、约800kDa或更低、约700kDa或更低、约600kDa或更低或约500kDa或更低。或者或另外,缔合性网络状聚合物的重均分子量可为约10kDa或更高,例如,约50kDa或更高、约100kDa或更高、约200kDa或更高、约300kDa或更高或约400kDa或更高。因此,缔合性网络状聚合物可具有由上述任何两个端点限定的重均分子量。举例来说,缔合性网络化聚合物的重均分子量可为约10kDa到约500kDa、约50kDa到约500kDa、约100kDa到约500kDa、约200kDa到约500kDa、约300kDa到约500kDa、约400kDa到约500kDa、约400kDa到约600kDa、约400kDa到约700kDa、约400kDa到约800kDa、约400kDa到约900kDa、约400kDa到约1,000kDa、约400kDa到约1,200kDa、约400kDa到约1,400kDa、约400kDa到约1,600kDa、约400kDa到约1,800kDa、约400kDa到约2,000kDa、约200kDa到约2,000kDa、约500kDa到约2,000kDa或约800kDa到约2,000kDa。

[0018] 重均分子量可以通过任何合适的技术测定。使用配备有一组TSKgel PW柱(TSKgel Guard+GMPW+GMPW+G1000PW),俄亥俄州辛辛那提市托索生物科学有限责任公司(Tosoh Bioscience LLC,Cincinnati,Ohio)和沃特世2414(Waters 2414)(马萨诸塞州米尔福德沃特世公司(Waters Corporation,Milford,Massachusetts)折射率检测器或DAWN HELEOS II多角度光散射(multi-angle light scattering,MALS)检测器(加利福尼亚州圣塔芭芭拉怀雅特技术公司(Wyatt Technology,Santa Barbara,California)的尺寸排阻色谱(SEC)测定重均分子量。此外,重均分子量由用聚环氧乙烷/聚乙二醇标准物在150-875,000道尔顿范围内校准或直接使用具有已知折射率增量(dn/dc)的光散射数据测定。

[0019] 在某些实施例中,重均分子量通过缔合聚合物的水解以去除可水解侧链来测定,并且然后用尺寸排阻色谱(SEC)进一步分析。缔合聚合物可以通过任何合适的技术水解。举例来说,缔合聚合物可以通过用pH为12的0.1重量%NaOH溶液用笼式搅拌器以400rpm处理一小时来水解。如本文所用,“可水解侧链”是指缔合单体单元上的任何侧链或可通过水解裂解的额外单体单元。不希望受任何特定理论束缚,因为来自柱的回收率低,所以包含缔合单体单元的缔合聚合物可能需要在尺寸排阻色谱之前水解。通常,缔合聚合物的水解不会裂解聚合物主链并且保持缔合聚合物的聚合度。

[0020] 在某些实施例中,缔合单体单元不含可水解侧链。在缔合单体单元不含可水解侧链的实施例中,重均分子量可通过分析缔合聚合物的替代物来测定。举例来说,重均分子量可以通过在不存在缔合单体单元的情况下使用完全相同的配方合成聚合物来测定。不希望受任何特定理论的束缚,用相同配方合成的聚合物保持相似的聚合度并且产生类似于其中存在缔合单体单元的缔合聚合物的重均分子量。

[0021] 缔合聚合物的说明性实施例通常包括一种或多种缔合单体单元和一种或多种额外单体单元。如本文所用,“额外单体单元”是指除缔合单体单元之外的任何单体单元。在某

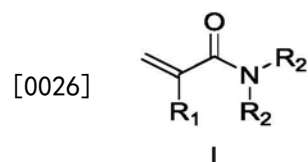
些实施例中,一种或多种额外单体单元衍生自水溶性单体(例如,丙烯酰胺,氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)等)。如本文所用,当提及单体单元时,“衍生”意指单体单元具有与其制备的单体基本相同的结构,其中末端烯烃在聚合过程中已经转变。在一些实施例中,缔合聚合物包括一种或多种缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和一种或多种额外单体单元。在某些实施例中,缔合聚合物包括缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外单体单元。

[0022] 在一些实施例中,可以使用自其衍生的单体结构的单体、二聚体、三聚体、低聚物、加合物或组合将一种或多种缔合单体单元和一种或多种额外单体单元并入缔合聚合物中。举例来说,一种或多种缔合单体单元或一种或多种额外单体单元可在并入缔合聚合物之前以二聚体、三聚体、低聚物或加合物存在。

[0023] 缔合聚合物可包含选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元以及其两种或更多种的组合的任何一种或多种合适的额外单体单元。举例来说,缔合聚合物可包含阳离子单体单元和阴离子单体单元、阴离子单体单元和非离子单体单元、阳离子单体单元和非离子单体单元或阳离子单体单元、阴离子单体单元和非离子单体单元。在某些实施例中,缔合聚合物包含和/或进一步包含两性离子单体单元。缔合聚合物可以通过任何合适的聚合方法合成。举例来说,缔合聚合物可通过自由基聚合、加成聚合、自由基加成聚合、阳离子加成聚合、阴离子加成聚合、乳液聚合、溶液聚合、悬浮聚合、沉淀聚合或其组合来制备。在某些实施例中,聚合通过自由基聚合发生。

[0024] 因此,合适的额外单体单元可衍生自能够参与自由基聚合的任何一种或多种合适的单体。举例来说,缔合聚合物可包含一种或多种衍生自选自以下的单体的额外单体单元:式I的单体、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

[0025] 在一些实施例中,缔合聚合物包含衍生自式I的单体的单体单元:



[0027] 其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),并且每个 R_2 独立地是H或有机基团。如本文所用,术语“有机基团”是指烷基、芳基、氟烷基或氟芳基。在某些实施例中,将衍生自式I的单体的单体单元视为额外单体单元。

[0028] 在取代基 R_2 的某些实施例中,有机基团是 C_1-C_6 烷基(即,长度为1、2、3、4、5或6个碳

单元)。在一些实施例中, C_1-C_6 烷基是饱和的、不饱和的、支链的、直链的、环状的或其组合。 C_1-C_6 烷基的示例性清单是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、新戊基或己基。在某些实施例中, C_1-C_6 烷基被一个或多个烷基取代基、芳基取代基、杂原子或其组合(例如苯甲基, 苯乙基, 苯丙基等)取代。在一些实施例中, C_1-C_6 烷基可以是 C_1-C_6 杂烷基(即, 长度为1、2、3、4、5或6个碳单元)。如本文所用, “杂烷基”是指饱和或不饱和的、取代或未取代的、直链、支链或环状脂肪族基团, 其在分子的核心(即碳骨架)中含有至少1个杂原子(例如, O、S、N和/或P)。

[0029] 在取代基 R_2 的某些实施例中, 有机基团是芳基。芳基可以是任何取代或未取代的芳基或杂芳基, 其中杂芳基是芳香族5元或6元单环基团, 其在至少一个环中具有至少一个杂原子(例如, O、S或N)。杂芳基可含有一个或两个氧原子或硫原子和/或一到四个氮原子, 其限制条件是环中杂原子的总数为四或更少, 并且环具有至少一个碳原子。任选地, 可以氧化氮原子、氧原子和硫原子(即, 经历了失去电子的过程), 并且可以任选地季铵化氮原子。在一些实施例中, 芳基化合物是苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、异恶唑基、恶唑基、异噻唑基、噻唑基、咪唑基、噻二唑基、四唑基、三唑基、恶二唑基、吡唑基、吡嗪基、三嗪基、嘧啶基或哒嗪基。

[0030] 在取代基 R_2 的某些实施例中, 有机基团是 C_1-C_6 氟烷基或 C_1-C_6 氟芳基。如本文所用, 术语“氟烷基”和“氟芳基”分别指具有一个或多个氟原子的任何烷基或芳基。

[0031] 在某些实施例中, 式I的单体是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0032] 缔合聚合物可包含任何合适浓度的一种或多种额外单体单元, 只要缔合聚合物包括本文提供的一种或多种缔合单体单元的合适部分即可。缔合聚合物可包含总计约90摩尔%或更多的一种或多种额外单体单元, 例如, 约91摩尔%或更多、约92摩尔%或更多、约93摩尔%或更多、约94摩尔%或更多、约95摩尔%或更多、约96摩尔%或更多、约97摩尔%或更多、约98摩尔%或更多或约99摩尔%或更多。或者或除此之外, 缔合聚合物可包含总计约99.995摩尔%或更少的一种或多种额外单体单元, 例如, 约99.99摩尔%或更少、约99.9摩尔%或更少、约99.75摩尔%或更少、约99.5摩尔%或更少、约99.4摩尔%或更少、约99.3摩尔%或更少、约99.2摩尔%或更少或约99.1摩尔%或更少。因此, 缔合聚合物可包含一种或多种额外单体单元, 其总浓度由上述任何两个端点限定。缔合聚合物可包含总计约90摩尔%到约99.995摩尔%的一种或多种额外单体单元, 例如, 约91摩尔%到约99.995摩尔%、约92摩尔%到约99.995摩尔%、约93摩尔%到约99.995摩尔%、约94摩尔%到约99.995摩尔%、约95摩尔%到约99.995摩尔%、约97摩尔%到约99.995摩尔%、约98摩尔%到约99.995摩尔%、约99摩尔%到约99.995摩尔%、约99摩尔%到约99.99摩尔%、约99摩尔%到约99.9摩尔%、约99摩尔%到约99.75摩尔%、约99摩尔%到约99.5摩尔%、约99摩尔%到约99.4摩尔%、约99摩尔%到约99.3摩尔%、约99摩尔%到约99.2摩尔%、约99摩尔%到约99.1摩尔%、约99.5摩尔%到约99.99摩尔%、约99.5摩尔%到约99.995摩尔%、约99.75摩尔%到约99.99摩尔%或约99.75摩尔%到约99.995摩尔%。

[0033] 缔合聚合物可包含一种或多种任何合适类型的缔合单体单元。如本文所描述, “缔合单体单元”是指能够与其自身、其它缔合单体单元、表面活性剂或其组合配位的任何单体单元。配位可以通过任何合适的相互作用发生。举例来说, 配位可以通过离子键结、氢键结、疏水相互作用、偶极相互作用、范德华力(Van der Waals force)或两种或更多种这类配位

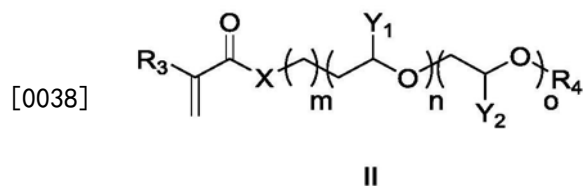
类型的组合发生。

[0034] 在一些实施例中, 缔合单体单元在聚合后通过将缔合部分连接到聚合物而形成。如本文所用, “缔合部分”是指能够与其自身、其它缔合单体单元、表面活性剂或其组合配位的任何侧链化学结构。配位可以通过任何合适的相互作用发生。举例来说, 配位可以通过离子键结、氢键结、疏水相互作用、偶极相互作用、范德华力或两种或更多种这类配位类型的组合发生。在一些实施例中, 缔合部分直接连接到聚合物的末端、通过连接基团连接到聚合物的末端、直接连接到聚合物主链、通过连接基团连接到聚合物主链或其组合。

[0035] 在某些实施例中, 一种或多种缔合性网络状聚合物的一种或多种缔合单体单元结构相似。如本文所用, “结构相似”意指缔合单体单元具有相似的化学官能团。在一些实施例中, 缔合单体单元各自包含至少一个羟基取代基。在一些实施例中, 缔合单体单元各自包含至少一个胺取代基。在一些实施例中, 缔合单体单元各自包含聚醚链。在一些实施例中, 缔合单体单元各自包含聚醚链, 其中聚醚链的长度被六个或更少(即, 6、5、4、3、2、1或0个)碳单元分开。举例来说, 如果缔合单体单元的聚醚链长为16个碳单元, 那么结构相似的缔合单体单元的聚醚链长将为10-22个(即, 10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21或22个)碳单元。在某些实施例中, 聚醚链各自包含相同数目个碳单元。在一些实施例中, 缔合单体单元各自包含烷基链。在一些实施例中, 缔合单体单元各自包含烷基链, 其中烷基链的长度被六个或更少(即, 6、5、4、3、2、1或0个)碳单元分开。举例来说, 如果缔合单体单元的烷基链长为16个碳单元, 那么结构相似的缔合单体单元的烷基链长元将为10-22个(即, 10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21或22个)碳单元。在某些实施例中, 烷基链各自包含相同数目个碳单元。在某些实施例中, 缔合单体单元是相同的。

[0036] 在某些实施例中, 通过与一种或多种缔合单体聚合将一种或多种缔合单体单元并入聚合物中。因此, 一种或多种缔合单体单元可衍生自任何一种或多种合适的缔合单体, 所述缔合单体选自非离子缔合单体、阳离子缔合单体、阴离子缔合单体、两性离子缔合单体以及其组合。一种或多种缔合单体能够参与聚合。在某些实施例中, 一种或多种缔合单体包含与缔合部分分隔开的能够参与自由基聚合的不饱和亚单元(例如丙烯酸酯、丙烯酰胺等)。通常, 一种或多种缔合单体选自丙烯酸酯、丙烯酰胺或其组合。

[0037] 在一个实施例中, 缔合单体单元是非离子缔合单体单元。通常, 非离子缔合单体单元衍生自式II的丙烯酸酯和/或丙烯酰胺单体:



[0039] 其中 R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_kCH_3$), 其中 k 是0到9的整数(即, 0、1、2、3、4、5、6、7、8或9), X 是O或NH, m 、 n 和 o 独立地是0到100的整数, 其中当 $(n+o) \leq 3$ 时, m 是至少7, 每个 Y_1 和 Y_2 独立地是H或 C_1-C_4 烷基(例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基), 并且 R_4 是H或疏水基团。在一些实施例中, “ C_1-C_{10} 烷基”是指支链 C_1-C_{10} 烷基。在某些实施例中, 独立地选择每个 Y_1 和 Y_2 以产生环氧乙烷(“EO”)、环氧丙烷(“PO”)或其组合的嵌段或无规共聚物。在一些实施例中, m 、 n 和 o 是指指定亚单元的平均(四舍五入到最接近的整数)链长(即, 平均碳链长或平均EO/PO链长)。如本文所用, 术语“疏水基团”是指烷基、芳基、氟

烷基或氟芳基。

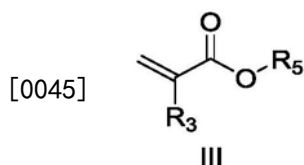
[0040] 在取代基 R_4 的某些实施例中,疏水基团是 C_1-C_{32} 烷基(即,长度为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳单元)。在一些实施例中, C_1-C_{32} 烷基是饱和的、不饱和的、支链的、直链的、环状的或其组合。 C_1-C_{32} 烷基的示例性清单是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、月桂基、硬脂基、鲸蜡基、二十二烷基、环戊基、环己基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基或4-戊烯基。在某些实施例中, C_1-C_{32} 烷基碳基团进一步被一个或多个烷基取代基、芳基取代基、杂原子或其组合取代。在一些实施例中, C_1-C_{32} 烷基可以是 C_1-C_{32} 杂烷基(即,长度为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳单元)。如本文所用,“杂烷基”是指饱和或不饱和的、取代或未取代的、直链、支链或环状脂肪族基团,其在分子的核心(即碳骨架)中含有至少1个杂原子(例如,O、S、N和/或P)。

[0041] 如本文所用,术语“取代的”意指指定原子或基团上的一个或多个氢被另一个基团取代,其限制条件是不超过指定原子的正常价数。举例来说,当取代基是侧氧基(即 $-O$)时,那么碳原子上的两个氢被取代。取代基的组合是允许的,其限制条件是取代不会显著不利地影响缔合聚合物的合成或使用。

[0042] 在取代基 R_4 的某些实施例中,疏水基团是芳基。芳基可以是任何取代或未取代的芳基或杂芳基,其中杂芳基是芳香族5元或6元单环基团、9元或10元双环基团或11元到14元三环基团,其在至少一个环中具有至少一个杂原子(例如,O、S或N)。含有杂原子的杂芳基的每个环可含有一个或两个氧原子或硫原子和/或一到四个氮原子,其限制条件是每个环中杂原子的总数为四或更少并且每个环具有至少一个碳原子。使双环和三环基团完整的稠环可仅含有碳原子,并且可以是饱和的、部分饱和的或不饱和的。任选地可以氧化氮原子、氧原子和硫原子,并且可以任选地季铵化氮原子。双环或三环的杂芳基必须包括至少一个全芳香族环,但是其它稠环可以是芳香族环或非芳香族环。在一些实施例中,芳基是苯基、萘基、吡咯基、异吡咯基、吡啶基、吡嗪基、咪唑基、呋喃基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、噻吩基、吡啶基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、异恶唑基、恶唑基、苯并恶唑基、异噻唑基、噻唑基、苯并噻唑基、咪唑基、噻二唑基、四唑基、三唑基、恶二唑基、苯并咪唑基、嘌呤基、吡唑基、吡嗪基、喹啉基、喹啉基、酞嗪基、喹啉基、三嗪基、啡嗪基、噌啉基、嘧啶基或哒嗪基。

[0043] 在取代基 R_4 的某些实施例中,疏水基团是 C_1-C_{32} 氟烷基或 C_1-C_{32} 氟芳基。如本文所用,术语“氟烷基”和“氟芳基”分别指具有一个或多个氟原子的任何烷基或芳基。

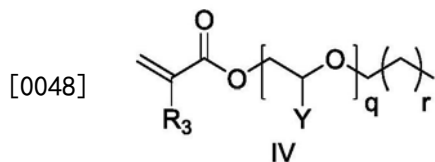
[0044] 在某些实施例中,非离子缔合单体单元衍生自包含式III的丙烯酸酯头基的丙烯酸酯单体:



[0046] 其中 R_5 是 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$, R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基(例如, $(\text{CH}_2)_k\text{CH}_3$),其中k是0到9的整数(即0、1、2、3、4、5、6、7、8或9),并且p是3到100(例如,4到50、6到50、8到50、10到50、12到50、16到50或18到50)的整数。在一些实施例中,式III的丙烯酸酯单体是两种或更多种这类烯

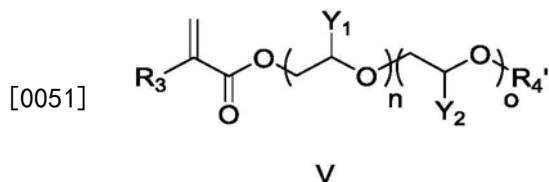
酸酯的混合物,使得p的平均值(四舍五入到最接近的整数)是3到100(例如,4到50、6到50、8到50、10到50、12到50、16到50或18到50)的整数。在一些实施例中,“C₁-C₁₀烷基”是指支链C₁-C₁₀烷基。在某些实施例中,R₅是长度为3到100个碳单元的支链烷基。通常,非离子缔合单体选自丙烯酸月桂酯、丙烯酸鲸蜡酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山嵛酯或其组合。在某些实施例中,非离子缔合单体单元是丙烯酸月桂酯,即R₃=H并且p=10。

[0047] 在某些实施例中,非离子缔合单体单元衍生自包含式IV的丙烯酸酯头基的丙烯酸酯单体:



[0049] 其中 R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_kCH_3$), 其中k是0到9的整数(即, 0、1、2、3、4、5、6、7、8或9), q是2到100(例如, 4到50、6到50、8到50、10到50、12到50、16到50、18到50、16到100、18到100或50到100)的整数, r是0到30(例如, 2到30、4到30、6到30、8到30、10到30、12到30、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)的整数, 并且每个Y独立地是H或 CH_3 。在一些实施例中, “ C_1-C_{10} 烷基”是指支链 C_1-C_{10} 烷基。在某些实施例中, 独立地选择每个Y以产生环氧乙烷(“EO”)、环氧丙烷(“PO”)或其组合的嵌段或无规共聚物。在一些实施例中, 式IV的丙烯酸酯单体是两种或更多种这类丙烯酸酯的混合物, 使得q的平均值(四舍五入到最接近的整数)是2到100的整数, (例如, 4到50、6到50、8到50、10到50、12到50、16到50、18到50、16到100、18到100或50到100), 并且r的平均值(四舍五入到最接近的整数)是0到30(例如, 2到30、4到30、6到30、8到30、10到30、12到30、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)的整数。在一些实施例中, 式IV的丙烯酸酯单体是聚乙氧基(25)甲基丙烯酸月桂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸山嵛酯或其组合。在某些实施例中, 非离子缔合单体单元是可购自赢创工业公司(Evonik Industries)(德国埃森(Essen, Germany))的VISIOMER[®]醚甲基丙烯酸酯。在一些实施例中, 非离子缔合单体单元是鲸蜡基和/或硬脂基聚乙氧基(25)甲基丙烯酸酯, 其以产品名甲基丙烯酸酯(25EO) C16-C18脂肪醇(“C18PEG1105MA”)销售, 可购自赢创工业公司(德国埃森)。

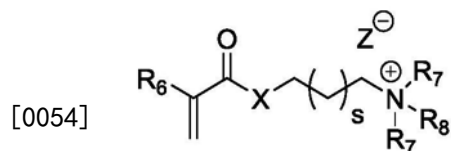
[0050] 在某些实施例中,非离子缔合单体单元衍生自包含式V的丙烯酸酯头基的丙烯酸酯单体:



[0052] 其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基(例如,(CH₂)_kCH₃),其中k是0到9的整数(即,0、1、2、3、4、5、6、7、8或9),每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),并且n和o独立地是整数0到约100范围内(例如,约0到约90、约0到约80、约0到约70、约0到约60、约0到约50、约10到约100或约10到约50)的整数,R₄'是C₈-C₃₀烷基(即长度为8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29或30个碳单

元),其中n和o不能都是0。在一些实施例中,“C₁-C₁₀烷基”是指支链C₁-C₁₀烷基。在某些实施例中,独立地选择每个Y₁和Y₂以产生环氧乙烷(“EO”)、环氧丙烷(“PO”)或其组合的嵌段或无规共聚物。在一些实施例中,式V的丙烯酸酯单体是两种或更多种这类丙烯酸酯的混合物,使得n和o的平均值(四舍五入到最接近的整数)值独立地是0到100的整数,例如,0到50、6到50、8到50、10到50、12到50、16到50、18到50、16到100、18到100或50到100)。在某些实施例中,式V的丙烯酸酯单体含有衍生自可购自巴斯夫公司(BASF Corporation)(新泽西州弗洛勒姆帕克(Florham Park, New Jersey))的Plurafac[®]表面活性剂的侧链。

[0053] 在另一个实施例中,缔合单体单元是阳离子缔合单体单元。通常,阳离子缔合单体单元衍生自式VI的丙烯酸盐单体和/或丙烯酰胺盐单体:



VI

[0055] 其中R₆和R₇各自独立地是H或C₁-C₁₀烷基(例如,(CH₂)_tCH₃),其中t为0到9的整数(即0、1、2、3、4、5、6、7、8或9),X是O或NH,s是0到20(例如,2到20、4到20、6到20、8到20、5到10、10到20、5到15、12到20、0到10、0到8、0到6或0到4)的整数,Z是任何阴离子,并且R₈是疏水基团。在一些实施例中,式VI的丙烯酸盐和/或丙烯酰胺盐是两种或更多种这类丙烯酸盐和/或丙烯酰胺的混合物,使得s的平均值(四舍五入到最接近的整数)是0到20(例如,2到20、4到20、6到20、8到20、5到10、10到20、5到15、12到20、0到10、0到8、0到6或0到4)的整数。在一些实施例中,“C₁-C₁₀烷基”是指支链C₁-C₁₀烷基。如本文所用,术语“疏水基团”是指烷基、芳基、氟烷基或氟芳基。

[0056] 在取代基R₈的某些实施例中,疏水基团是C₁-C₃₂烷基(即,长度为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳单元)。在一些实施例中,C₁-C₃₂烷基是饱和的、不饱和的、支链的、直链的、环状的或其组合。C₁-C₃₂烷基的示例性清单是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、月桂基、硬脂基、鲸蜡基、二十二烷基、环戊基、环己基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基或4-戊烯基。在某些实施例中,C₁-C₃₂烷基进一步被一个或多个烷基取代基、芳基取代基、杂原子或其组合取代。在一些实施例中,C₁-C₃₂烷基可以是C₁-C₃₂杂烷基(即,长度为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳单元)。如本文所用,“杂烷基”是指饱和或不饱和的、取代或未取代的、直链、支链或环状脂肪族链,其在分子的核心(即碳骨架)中含有至少1个杂原子(例如,O、S、N和/或P)。

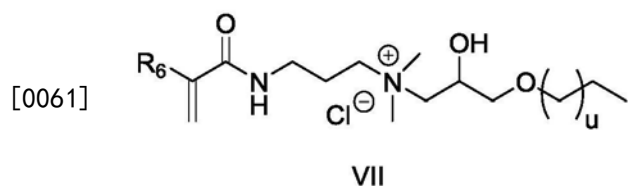
[0057] 在取代基R₈的某些实施例中,疏水基团是芳基。芳基可以是任何取代或未取代的芳基或杂芳基,其中杂芳基是芳香族5元或6元单环基团、9元或10元双环基团和11元到14元三环基团,其中在至少一个环中具有至少一个杂原子(例如,O、S或N)。含有杂原子的杂芳基的每个环可含有一个或两个氧原子或硫原子和/或一到四个氮原子,其限制条件是每个环中杂原子的总数为四或更少并且每个环具有至少一个碳原子。使双环和三环基团完整的稠环可仅含有碳原子,并且可以是饱和的、部分饱和的或不饱和的。任选地可以氧化氮原子、

氧原子和硫原子,并且可以任选地季铵化氮原子。双环或三环的杂芳基必须包括至少一个全芳香族环,但是其它稠环可以是芳香族环或非芳香族环。在一些实施例中,芳基化合物是苯基、萘基、吡咯基、异吡咯基、吡咯嗪基、吡咯基、呋喃基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、噻吩基、吡啶基、吡啶基、萘啶基、喹啉基、异喹啉基、异恶唑基、恶唑基、苯并恶唑基、异噻唑基、噻唑基、苯并噻唑基、咪唑基、噻二唑基、四唑基、三唑基、恶二唑基、苯并咪唑基、嘌呤基、吡唑基、吡嗪基、喹啉基、喹啉基、酞嗪基、喹啉基、三嗪基、啡嗪基、噌啉基、嘧啶基或哒嗪基。

[0058] 在取代基 R_8 的某些实施例中,疏水基团是 C_1 - C_{32} 氟烷基或 C_1 - C_{32} 氟芳基。如本文所用,术语“氟烷基”和“氟芳基”分别指具有一个或多个氟原子的任何烷基或芳基。

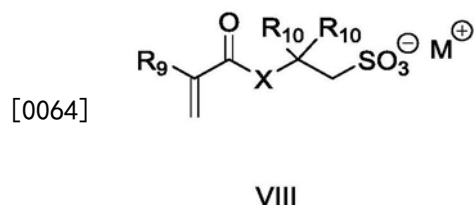
[0059] 式VI的铵盐可具有任何合适的阴离子反离子(即“Z”)。在一些实施例中,阴离子反离子(“Z”)包含选自卤素(例如氟、氯、溴或碘)、硫、碳、氮、磷以及其组合的元素。阴离子的示例性清单包括氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、硫离子、亚硫酸根、硫酸根、磺酸根、硫酸氢根、亚硫酸氢根、硫代硫酸根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、亚磷酸根、亚磷酸氢根、亚磷酸二氢根、六氟磷酸根、羧酸根、乙酸根、甲磺酸根、甲苯磺酸根或三氟甲磺酸根。在某些实施例中,Z选自氟离子、氯离子、溴离子、甲磺酸根、甲苯磺酸根或其组合。

[0060] 在某些实施例中,阳离子缔合单体单元衍生自式VII的丙烯酰胺盐单体:



[0062] 其中 R_6 是H或 C_1 - C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_tCH_3$),其中t是0到9的整数(即,0、1、2、3、4、5、6、7、8或9),并且u是0到30(例如,2到30、4到30、6到30、8到30、5到25、10到30、12到30、15到25、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)的整数。在一些实施例中,“ C_1 - C_{10} 烷基”是指支链 C_1 - C_{10} 烷基。在一些实施例中,式VII的丙烯酰胺盐是两种或更多种这类丙烯酰胺的混合物,使得u的平均值(四舍五入到最接近的整数)是0到30(例如,2到30、4到30、6到30、8到30、5到25、10到30、12到30、15到25、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)的整数。在某些实施例中,式VII的丙烯酰胺盐是“MAPTAC-C12衍生物”(即,其中 R_6 是 CH_3 并且u是10)。

[0063] 在另一个实施例中,缔合单体单元是阴离子缔合单体单元。通常,阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的丙烯酸酯和/或丙烯酰胺单体:



[0065] 其中 R_9 是H或 C_1 - C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_vCH_3$),其中v是0到9的整数(即,0、1、2、3、4、5、6、7、8或9),X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个 R_{10} 独立地是H或疏水基团。在一些实施例中,“ C_1 - C_{10} 烷基”是指支链 C_1 - C_{10} 烷基。如本文所用,术语“疏水基团”是指烷基、芳基、氟烷基或氟芳基。

[0066] 在取代基 R_{10} 的某些实施例中,疏水基团是 C_1 - C_{32} 烷基(即,长度为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳单元)。在一些实施例中, C_1 - C_{32} 烷基是饱和的、不饱和的、支链的、直链的、环状的或其组合。 C_1 - C_{32} 烷基的示例性清单是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、月桂基、硬脂基、鲸蜡基、二十二烷基、环戊基、环己基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基或4-戊烯基。在某些实施例中, C_1 - C_{32} 烷基进一步被一个或多个烷基取代基、芳基取代基、杂原子或其组合取代。在一些实施例中, C_1 - C_{32} 烷基可以是 C_1 - C_{32} 杂烷基(即,长度为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳单元)。如本文所用,“杂烷基”是指饱和或不饱和的、取代或未取代的、直链、支链或环状脂肪族基团,其在分子的核心(即碳骨架)中含有至少1个杂原子(例如,O、S、N和/或P)。

[0067] 在取代基 R_{10} 的某些实施例中,疏水基团是芳基。芳基可以是任何取代或未取代的芳基或杂芳基,其中杂芳基是芳香族5元或6元单环基团、9元或10元双环基团和11元到14元三环基团,其中在至少一个环中具有至少一个杂原子(例如,O、S或N)。含有杂原子的杂芳基的每个环可含有一个或两个氧原子或硫原子和/或一到四个氮原子,其限制条件是每个环中杂原子的总数为四或更少并且每个环具有至少一个碳原子。使双环和三环基团完整的稠环可仅含有碳原子,并且可以是饱和的、部分饱和的或不饱和的。任选地可以氧化氮原子、氧原子和硫原子,并且可以任选地季铵化氮原子。双环或三环的杂芳基必须包括至少一个全芳香族环,但是其它稠环可以是芳香族环或非芳香族环。在一些实施例中,芳基化合物是苯基、萘基、吡咯基、异吡咯基、吡咯嗪基、吡咯基、呋喃基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、噻吩基、吡啶基、吡啶基、萘啶基、喹啉基、异喹啉基、异恶唑基、恶唑基、苯并恶唑基、异噻唑基、噻唑基、苯并噻唑基、咪唑基、噻二唑基、四唑基、三唑基、恶二唑基、苯并咪唑基、嘌呤基、吡唑基、吡嗪基、喹啉基、喹啉基、酞嗪基、喹啉基、三嗪基、啡嗪基、噌啉基、嘧啶基或哒嗪基。

[0068] 在取代基 R_{10} 的某些实施例中,疏水基团是 C_1 - C_{32} 氟烷基或 C_1 - C_{32} 氟芳基。如本文所用,术语“氟烷基”和“氟芳基”分别指具有一个或多个氟原子的任何烷基或芳基。

[0069] 磺酸盐可具有任何合适的阳离子反离子(即“M”)。举例来说,阳离子反离子(“M”)可以是质子、铵、季胺、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、过渡金属阳离子、稀土金属阳离子、主族元素阳离子或其组合。在一些实施例中,阳离子反离子是质子或锂、钠、钾、镁、钙、锰、铁、锌或其组合的阳离子。在某些实施例中,M选自氢、锂、钠、钾或其组合。

[0070] 一种或多种缔合单体单元可以任何合适的量存在于缔合聚合物中。缔合聚合物可包含总计约10摩尔%或更少的一种或多种缔合单体单元,例如,约9摩尔%或更少、约8摩尔%或更少、约7摩尔%或更少、约6摩尔%或更少、约5摩尔%或更少、约4摩尔%或更少、约3摩尔%或更少、约2摩尔%或更少或约1摩尔%或更少。或者或除此之外,缔合聚合物可包含约0.005摩尔%或更多的一种或多种缔合单体单元,例如,约0.01摩尔%或更多、约0.1摩尔%或更多、约0.25摩尔%或更多、约0.3摩尔%或更多、约0.4摩尔%或更多或约0.5摩尔%或更多。因此,缔合聚合物可包含一种或多种缔合单体单元,其浓度由上述任何两个端点限定。缔合聚合物可包含约0.005摩尔%到约10摩尔%的一种或多种缔合单体单元,例如,约0.005摩尔%到约9摩尔%、约0.005摩尔%到约8摩尔%、约0.005摩尔%到约7摩

尔%、约0.005摩尔%到约6摩尔%、约0.005摩尔%到约5摩尔%、约0.005摩尔%到约4摩尔%、约0.005摩尔%到约3摩尔%、约0.005摩尔%到约2摩尔%、约0.005摩尔%到约1摩尔%、约0.01摩尔%到约1摩尔%、约0.1摩尔%到约1摩尔%、约0.25摩尔%到约1摩尔%、约0.3摩尔%到约1摩尔%、约0.4摩尔%到约1摩尔%、约0.5摩尔%到约1.0摩尔%、约0.01摩尔%到约0.5摩尔%或约0.01摩尔%到约0.25摩尔%。

[0071] 在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式II的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阳离子单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式II的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式II的单体的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自VISIOMER[®]单体C18PEG1105MA的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。

[0072] 在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式II的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阴离子单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式II的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式II的单体的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自VISIOMER[®]单体C18PEG1105MA的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。

[0073] 在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VI的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阳离子单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VI的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VI的单体的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。

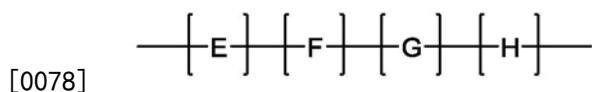
[0074] 在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VI的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阴离子单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VI的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VI的单体的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缩合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。

[0075] 在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VIII的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阳离子单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VIII的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。

[0076] 在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式VIII的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阴离子单体单元。在一些实施例中, 缩合聚合物包含衍生自式

VIII的单体的缩合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。

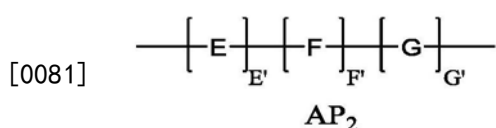
[0077] 还提供式AP₁的缩合聚合物：



AP₁

[0079] 其中E是一种或多种缩合单体单元，F是一种或多种额外单体单元，G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元，并且H任选存在并且是一个或多个哌啶-2,6-二酮单元，其中一个或多个哌啶-2,6-二酮在衍生自式I的单体的单体单元（“G”）的丙烯酰胺氮环化时在额外单体单元（“F”）的羰基上形成，其中缩合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0080] 在一些实施例中，缩合聚合物具有式AP₂：

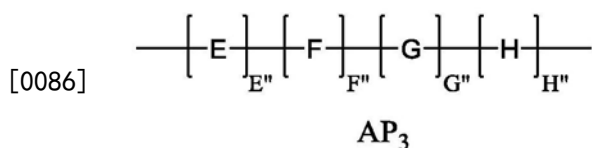


[0082] 其中E是一种或多种缩合单体单元，E'是约0.005到约10的摩尔百分比值，F是一种或多种额外单体单元，F'是约0.005到约90的摩尔百分比值，G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元，并且G'是约10到约99.99的摩尔百分比值。单体单元E由本文所描述的缩合单体单元定义。单体单元F和G分别由衍生自本文所描述的式I的单体的额外单体单元和单体单元定义。

[0083] 如本文所描述，式AP₂的缩合聚合物可以交替聚合物、无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、线性聚合物、支化聚合物、环状聚合物或其组合的形式存在。因此，E、F和G可以任何合适的顺序（例如，EGF、EFG、GEF、GFE、FEG或FGE）存在，包括重复单个单元（例如，EEFFFGG、EFGGEFEE、EFGEEEE、EEEEFG等）。

[0084] 一种或多种缩合单体单元（“E”）的量和一种或多种额外单体单元（“F”+“G”）的总和如先前针对一种或多种缩合单体单元和一种或多种额外单体单元的总和所描述。

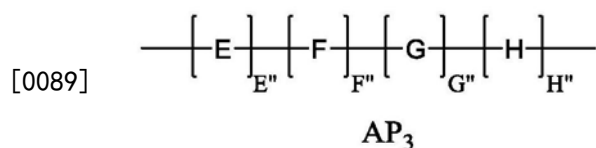
[0085] 在一些实施例中，式AP₂的缩合聚合物经历电荷降解以提供式AP₃的缩合聚合物：



[0087] 其中E是一种或多种缩合单体单元，E''是约0.005到约10的摩尔百分比值，F是一种或多种额外单体单元，F''是约0.005到约90的摩尔百分比值，G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元，G''是约10到约99.99的摩尔百分比值，H是一个或多个哌啶-2,6-二酮单元，其中所述一个或多个哌啶-2,6-二酮在衍生自式I的单体的单体单元（“G”）的丙烯酰胺氮环化时在所述额外单体单元（“F”）的羰基上形成，并且H''是约0（即痕量）到约10的摩尔百分比值。如本文所用，“电荷降解”是指衍生自式I的单体的单体单元在带电的额外单体单元（即，阳离子和/或阴离子单体单元）上环化的过程，使得额外单体单元的带电取代基被置换，并且因此聚合物具有较少的阳离子单体单元和/或较少的阴离子单体单元。不希望受任何特定理论的束缚，人们相信电荷降解可以自发发生，或者可以通过聚合物溶液中的一种或多

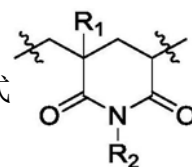
种组分促进。

[0088] 在某些实施例中, 缩合聚合物具有式AP₃:



[0090] 其中E是一种或多种缩合单体单元,E''是约0.005到约10的摩尔百分比值,F是一种或多种额外单体单元,F''是约0.005到约90的摩尔百分比值,G是一种或多种衍生自式I的单

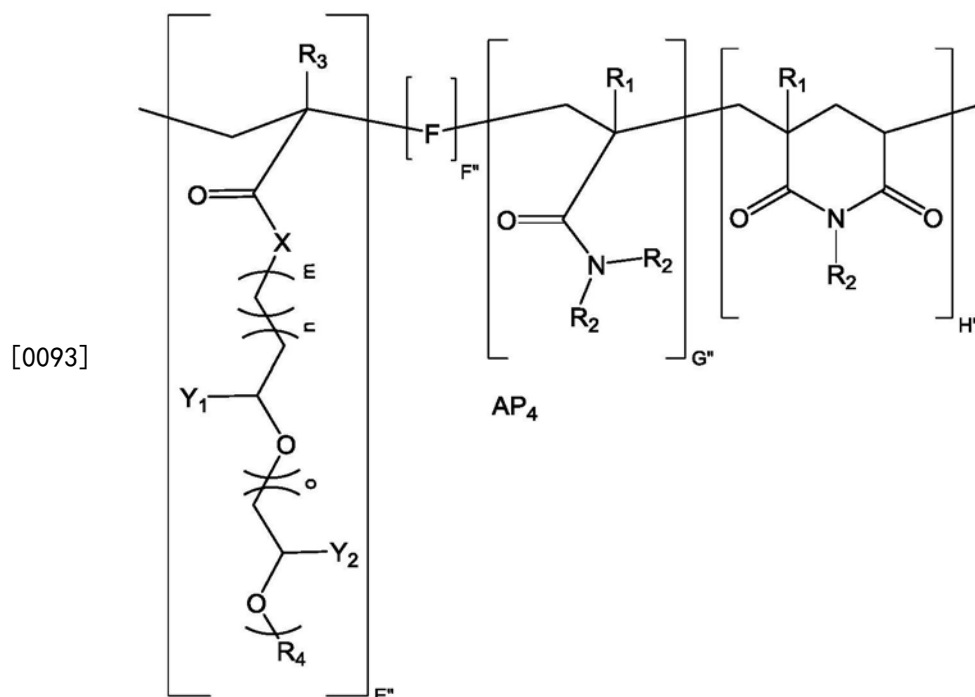
体的单体单元,G''是约10到约99.99的摩尔百分比值,H是一种或多种式



元,其中R₁是H或C₁-C₄烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),并且R₂是H或有机基团,并且H''是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在某些实施例中,R₁和R₂是氢。

[0091] 如本文所描述,式AP₃的缩合聚合物可以交替聚合物、无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、线性聚合物、支化聚合物、环状聚合物或其组合的形式存在。因此,E、F、G和H可以以任何合适的顺序(例如,EGFH、EGHF、EHFG、EHGF、EFGH、EFHG、FEGH、FEHG、FHEG、FHGE、FGEH、FGHE、GHFE、GHEF、GEFH、GEHF、GFHE、GFEH、HEFG、HEGF、HGEF、HGFE、HFEG或HFGE)存在,包括重复单个单元(例如,EEFFFGGHHH、EFGGEFEEH、EFGEEHHH、HHHEEEFEG等)。

[0092] 在某些实施例中,缩合聚合物具有式AP₄:

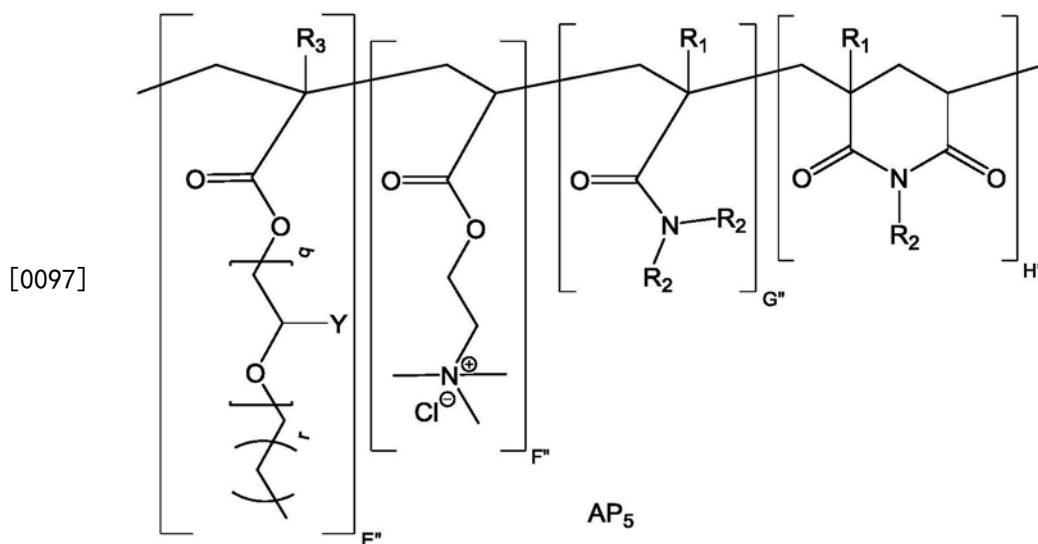


[0094] 其中每个R₁独立地是H或C₁-C₄烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),每个R₂独立地是H或有机基团,R₃是H或C₁-C₁₀烷基(例如,(CH₂)_kCH₃),其中k是0到9的整数(即,0、1、2、3、4、5、6、7、8或9),X是O或NH,m、n和o独立地是0到100的整数,其中当(n+o)≤3时,m是至少7,每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、

异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基), 并且 R_4 是H或疏水基团, E'' 是约0.005到约10的摩尔百分比值, F'' 是约0.005到约90的摩尔百分比值, G'' 是约10到约99.99的摩尔百分比值, 并且 H'' 是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在一些实施例中, “ C_1 - C_{10} 烷基”是指支链 C_1 - C_{10} 烷基。

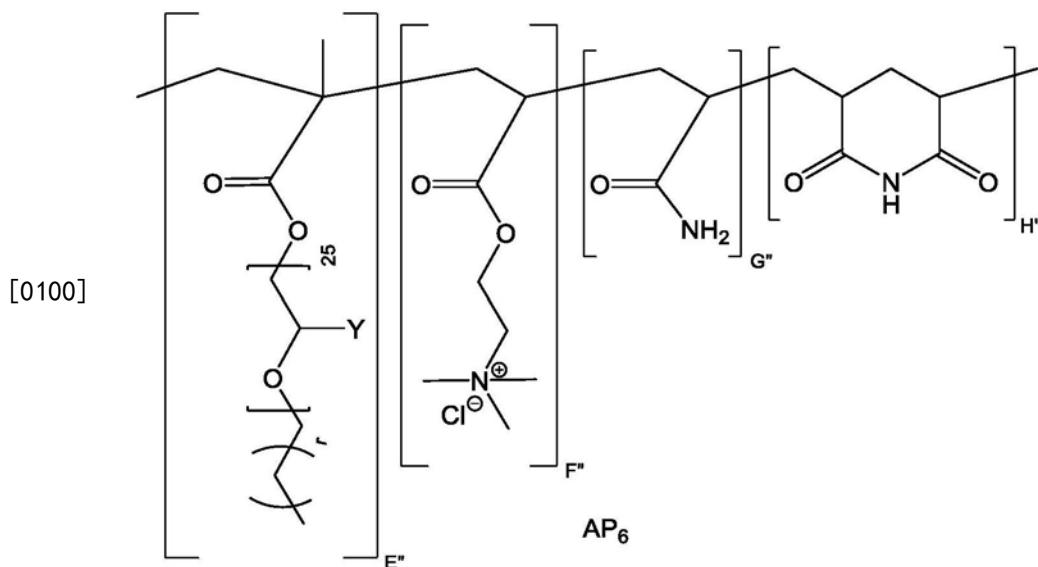
[0095] 在式 AP_4 的缩合聚合物的某些实施例中, F 衍生自氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)单体。在式 AP_4 的缩合聚合物的某些实施例中, F 衍生自氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)单体。

[0096] 在某些实施例中, 缩合聚合物具有式 AP_5 :



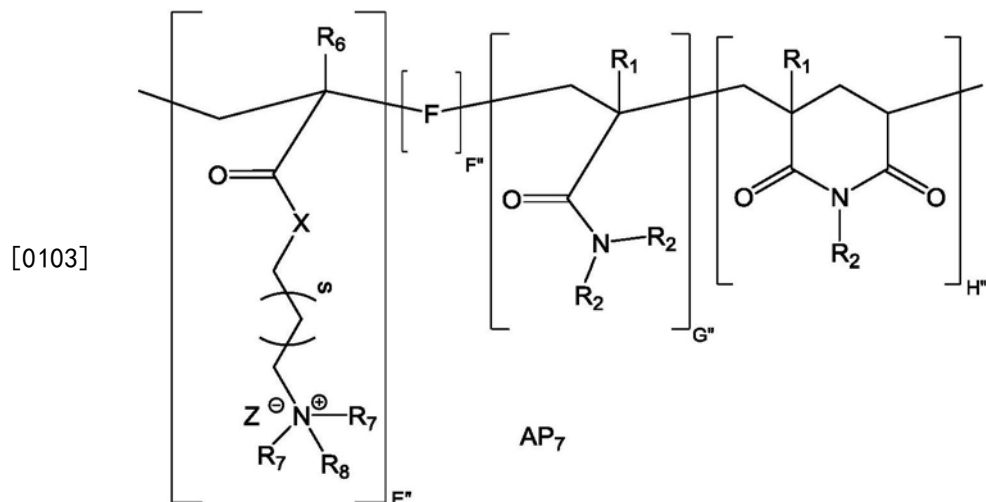
[0098] 其中每个 R_1 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基(例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基), 每个 R_2 独立地是H或有机基团, R_3 是H或 C_1 - C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_k CH_3$), 其中 k 是0到9的整数, q 为2到100的整数, r 为0到30的整数, 每个 Y 独立地是H或 CH_3 , E'' 是约0.005到约10的摩尔百分比值, F'' 是约0.005到约90的摩尔百分比值, G'' 是约10到约99.99的摩尔百分比值, 并且 H'' 是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在一些实施例中, “ C_1 - C_{10} 烷基”是指支链 C_1 - C_{10} 烷基。

[0099] 在某些实施例中, 缩合聚合物具有式 AP_6 :



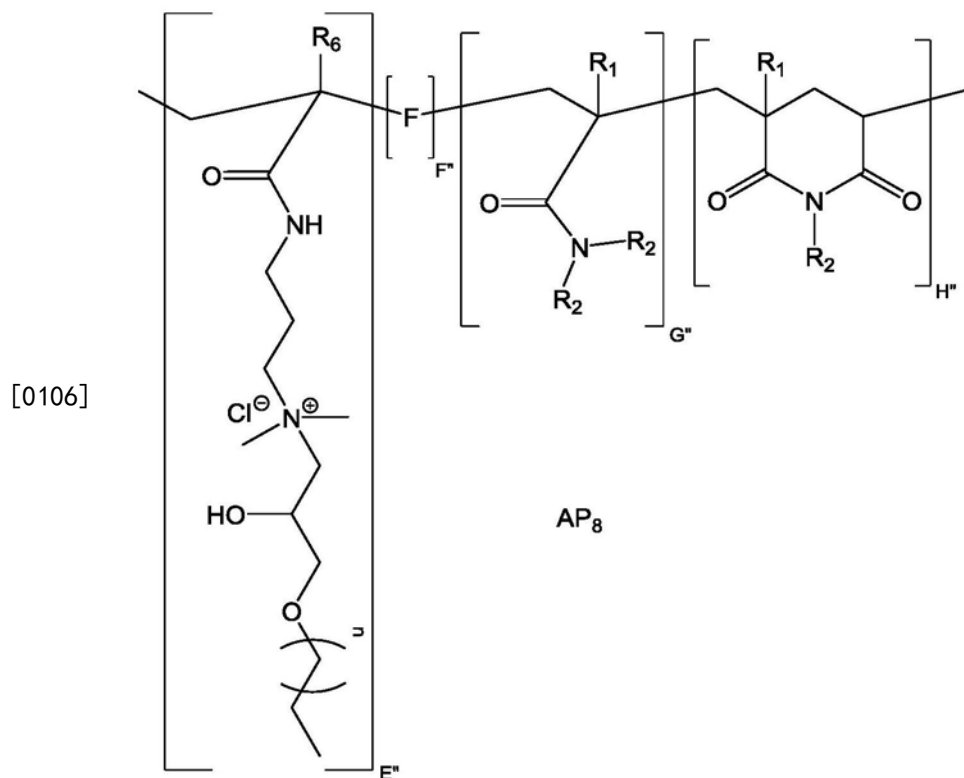
[0101] 其中 r 是0到30(例如,2到30、4到30、6到30、8到30、10到30、12到30、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)的整数,每个 Y 独立地是H或 CH_3 , E'' 是约0.005到约10的摩尔百分比值, F'' 是约0.005到约90的摩尔百分数值, G'' 是约10到约99.99的摩尔百分比值, H'' 是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在某些实施例中, r 是14到16的整数。

[0102] 在某些实施例中,缔合聚合物具有式 AP_7 :



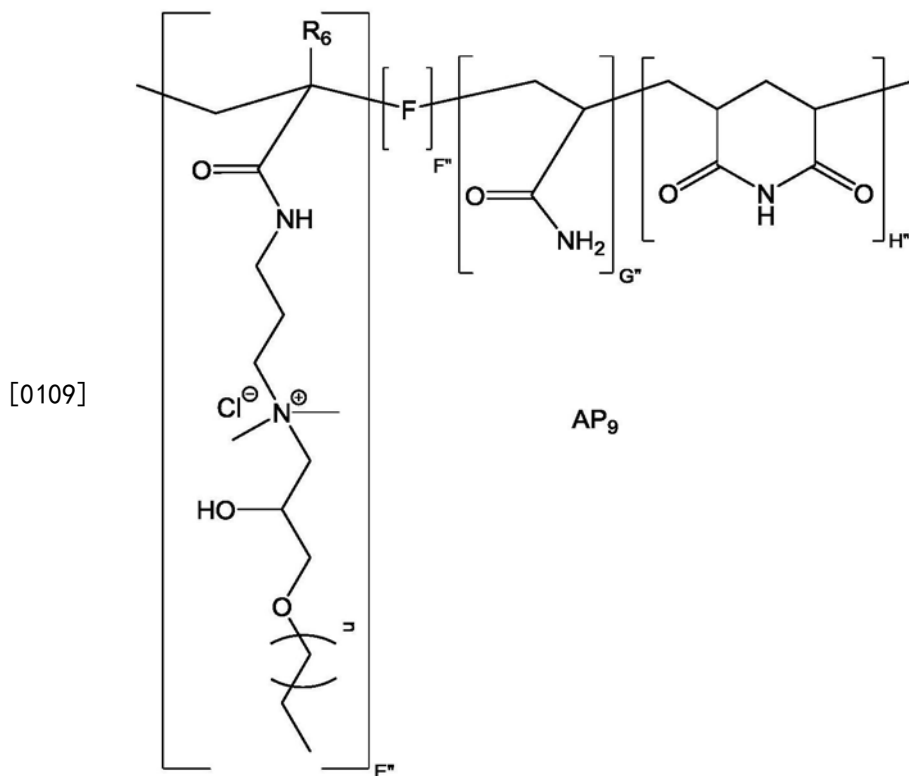
[0104] 其中每个 R_1 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),每个 R_2 独立地是H或有机基团, R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1 - C_{10} 烷基(例如, $(\text{CH}_2)_t\text{CH}_3$),其中 t 为0到9的整数, X 是O或NH, s 是0到20的整数, Z 是任何阴离子,并且 R_8 是疏水基团, E'' 是约0.005到约10的摩尔百分比值, F 是一种或多种额外单体单元, F'' 是约0.005到约90的摩尔百分比值, G'' 是约10到约99.99的摩尔百分比值,并且 H'' 是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在一些实施例中,“ C_1 - C_{10} 烷基”是指支链 C_1 - C_{10} 烷基。

[0105] 在某些实施例中,缔合聚合物具有式 AP_8 :



[0107] 其中每个 R_1 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),每个 R_2 独立地是H或有机基团, R_6 是H或 C_1 - C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_tCH_3$),其中 t 是0到9的整数,并且 u 是0到30的整数, E'' 是约0.005到约10的摩尔百分比值, F'' 是约0.005到约90的摩尔百分比值, G'' 是约10到约99.99的摩尔百分比值,并且 H'' 是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在一些实施例中,“ C_1 - C_{10} 烷基”是指支链 C_1 - C_{10} 烷基。

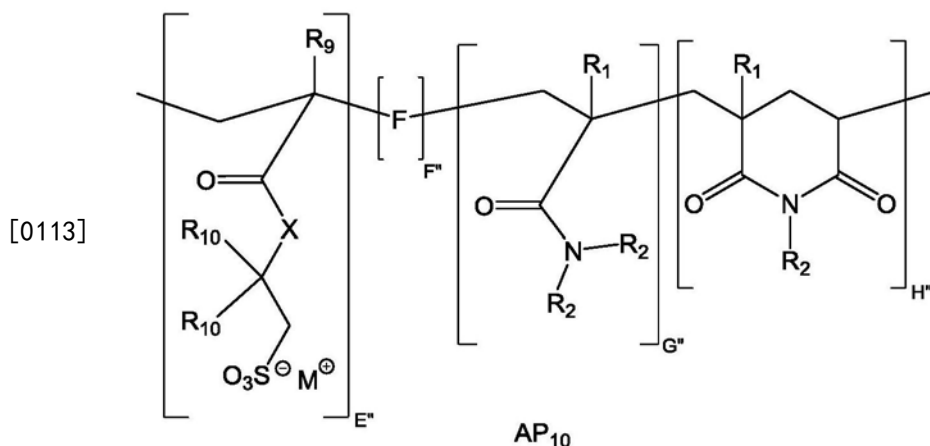
[0108] 在某些实施例中,缔合聚合物具有式AP₉:



[0110] 其中R₆是H或C₁-C₁₀烷基(例如, (CH₂)_tCH₃), 其中t是0到9的整数, 并且u是0到30的整数, E''是约0.005到约10的摩尔百分比值, F''是约0.005到约90的摩尔百分比值, G''是约10到约99.99的摩尔百分比值, 并且H''是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在一些实施例中, “C₁-C₁₀烷基”是指支链C₁-C₁₀烷基。

[0111] 在式AP₇₋₉(即AP₇、AP₈或AP₉)的缩合聚合物的某些实施例中, F衍生自一种或多种选自丙烯酸、甲基丙烯酸或其盐的单体。

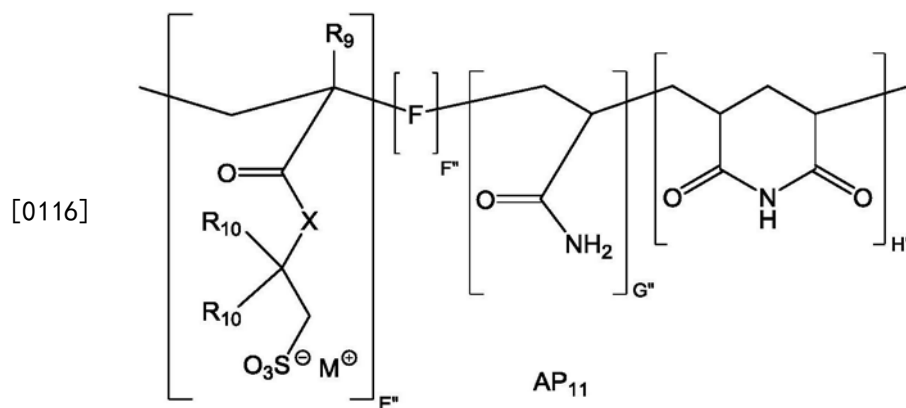
[0112] 在某些实施例中, 缩合聚合物具有式AP₁₀:



[0114] 其中每个R₁独立地是H或C₁-C₄烷基(例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基), 每个R₂独立地是H或有机基团, R₉是H或C₁-C₁₀烷基(例如, (CH₂)_vCH₃), 其中v是0到9的整数, X是O或NH, M是任何阳离子, 并且每个R₁₀独立地是H或疏水基团, E''是约0.005到约10的摩尔百分比值, F是一种或多种额外单体单元, F''是约0.005到约90的摩尔百分比值, G''是约10到约99.99的摩尔百分比值, 并且H''是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在

一些实施例中，“C₁-C₁₀烷基”是指支链C₁-C₁₀烷基。

[0115] 在某些实施例中，缩合聚合物具有式AP₁₁：



[0117] 其中R₉是H或C₁-C₁₀烷基(例如,(CH₂)_vCH₃),其中v是0到9的整数,X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个R₁₀独立地是H或疏水基团,E''是约0.005到约10的摩尔百分比值,F''是一种或多种额外单体单元,F''是约0.005到约90的摩尔百分比值,G''是约10到约99.99的摩尔百分数值,并且H''是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。在一些实施例中，“C₁-C₁₀烷基”是指支链C₁-C₁₀烷基。

[0118] 如本文所描述,式AP₄-AP₁₁(即AP₄、AP₅、AP₆、AP₇、AP₈、AP₉、AP₁₀或AP₁₁)的缩合聚合物可以交替聚合物、无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、线性聚合物、支化聚合物、环状聚合物或其组合的形式存在。因此,单体单元可以任何合适的顺序存在,包括重复单个单元。

[0119] 可以通过任何合适的方法检测单体单元H的存在。在一些实施例中,通过¹³CNMR、¹HNMR、IR光谱或其组合检测单体H。

[0120] 单体单元H的丰度可以通过任何合适的方法测定。在一些实施例中,单体单元H的丰度可以通过¹³CNMR光谱、¹HNMR光谱、IR光谱或其组合的峰积分的相对比较来测定。

[0121] 在式AP₃₋₁₁(即AP₃、AP₄、AP₅、AP₆、AP₇、AP₈、AP₉、AP₁₀或AP₁₁)的缩合聚合物的一些实施例中,E''是约0.005摩尔%到约10摩尔%(例如,约0.005摩尔%到约9摩尔%、约0.005摩尔%到约8摩尔%、约0.005摩尔%到约7摩尔%、约0.005摩尔%到约6摩尔%、约0.005摩尔%到约5摩尔%、约0.005摩尔%到约4摩尔%、约0.005摩尔%到约3摩尔%或约0.005摩尔%到约2摩尔%),F''是约0.005摩尔%到约90摩尔%(例如,约0.005摩尔%到约80摩尔%、约0.005摩尔%到约70摩尔%、约0.005摩尔%到约60摩尔%、约0.005摩尔%到约50摩尔%、约0.005摩尔%到约40摩尔%、约0.005摩尔%到约35摩尔%、约0.005摩尔%到约30摩尔%、约0.005摩尔%到约25摩尔%、约0.005摩尔%到约20摩尔%、约0.005摩尔%到约16摩尔%、约0.005摩尔%到约12摩尔%、约0.005摩尔%到约10摩尔%、约2摩尔%到约20摩尔%、约4摩尔%到约20摩尔%、约6摩尔%到约20摩尔%、约4摩尔%到约16摩尔%、约4摩尔%到约12摩尔%或约4摩尔%到约10摩尔%),G''是约10摩尔%到约99.99摩尔%(例如,约10摩尔%到约99.99摩尔%、约20摩尔%到约99.99摩尔%、约30摩尔%到约99.99摩尔%、约40摩尔%到约99.99摩尔%、约50摩尔%到约99.99摩尔%、约60摩尔%到约99.99摩尔%、约70摩尔%到约99.99摩尔%、约80摩尔%到约99.99摩尔%、约80摩尔%到约99.95摩尔%、约80摩尔%到约99.9摩尔%、约80摩尔%到约99.5摩尔%、约80摩尔%到约99摩尔%、约80摩尔%到约97摩尔%、约80摩尔%到约95摩尔%、约80摩尔%到约92摩

尔%、约80摩尔%到约90摩尔%、约84摩尔%到约99摩尔%、约84摩尔%到约94摩尔%、约84摩尔%到约95摩尔%、约84摩尔%到约92摩尔%或约84摩尔%到约90摩尔%)，并且H”是约0摩尔% (例如，痕量) 到约10摩尔% (例如，约0.001摩尔%到约10摩尔%、约0.001摩尔%到约9摩尔%、约0.001摩尔%到约8摩尔%、约0.001摩尔%到约7摩尔%、约0.001摩尔%到约6摩尔%、约0.001摩尔%到约5摩尔%、约0.001摩尔%到约4摩尔%、约0.001摩尔%到约3摩尔%或约0.001摩尔%到约2摩尔%)。

[0122] 在式(AP₃₋₁₁)的缔合聚合物(即AP₃、AP₄、AP₅、AP₆、AP₇、AP₈、AP₉、AP₁₀或AP₁₁)的某些实施例中，E”是约0.005摩尔%到约1摩尔% (例如，约0.01摩尔%到约1摩尔%、约0.1摩尔%到约1摩尔%、约0.25摩尔%到约1摩尔%、约0.3摩尔%到约1摩尔%、约0.4摩尔%到约1摩尔%、约0.5摩尔%到约1.0摩尔%、约0.01摩尔%到约0.5摩尔%或约0.01摩尔%到约0.25摩尔%)，F”是约4摩尔%到约10摩尔% (例如，约4摩尔%到约9摩尔%、约4摩尔%到约8摩尔%、约4摩尔%到约7摩尔%、约4摩尔%到约6摩尔%、约4摩尔%到约5摩尔%、约5摩尔%到约10摩尔%、约6摩尔%到约10摩尔%、约7摩尔%到约10摩尔%、约8摩尔%到约10摩尔%、约9摩尔%到约10摩尔%或约6摩尔%到约8摩尔%)，G”是约84摩尔%到约90摩尔% (例如，约85摩尔%到约90摩尔%、约86摩尔%到约90摩尔%、约87摩尔%到约90摩尔%、约88摩尔%到约90摩尔%、约89摩尔%到约90摩尔%、约84摩尔%到约89摩尔%、约84摩尔%到约88摩尔%、约84摩尔%到约87摩尔%、约84摩尔%到约86摩尔%、约84摩尔%到约85摩尔%或约86摩尔%到约88摩尔%)，并且H”是约0摩尔% (例如，痕量) 到约6摩尔% (例如，约0.001摩尔%到约5摩尔%、约0.001摩尔%到约4摩尔%、约0.001摩尔%到约3摩尔%或约0.001摩尔%到约2摩尔%、约0.001摩尔%到约1摩尔%、约0.01摩尔%到约1摩尔%、约0.1摩尔%到约1摩尔%、约0.25摩尔%到约1摩尔%、约0.3摩尔%到约1摩尔%、约0.4摩尔%到约1摩尔%、约0.5摩尔%到约1.0摩尔%、约0.01摩尔%到约0.5摩尔%或约0.01摩尔%到约0.25摩尔%)。

[0123] 本文提供的方法包括使一种或多种缔合聚合物形成网络状。如本文所用，“形成网络状”是指一条聚合物链与相邻聚合物链的化学配位，以促进不同的物理特性。形成网络状的技术可包括任何合适的化学配位。通常，一种或多种缔合聚合物的网络状形成不包括共价连接相邻的聚合物链。举例来说，化学配位可以通过离子键结、氢键结、疏水相互作用、偶极相互作用、范德华力或其组合发生。

[0124] 在一实施例中，网络状形成的至少一部分发生在不同聚合物链的缔合单体单元之间(即，分子间相互作用)。不希望受任何特定理论的束缚，人们相信缔合单体单元通过弱化学相互作用(即离子键结、氢键结、疏水相互作用、偶极相互作用、范德华力或其组合)短暂地相互作用，导致暂时将相邻的缔合聚合物形成网络状。如本文所用，“暂时形成网络状的相邻缔合聚合物”是指相互作用，其可受稀释程度、表面活性剂的存在或其组合控制。因此，缔合聚合物的网络状形成是可逆的，从而允许制备粉末、凝胶或低粘度液体介质和/或随后分散于溶剂中。

[0125] 在另一个实施例中，网络状形成的至少一部分发生在缔合单体单元与一种或多种表面活性剂之间。不希望受任何特定理论的束缚，人们相信缔合单体单元可通过弱化学相互作用(即离子键结、氢键结、疏水相互作用、偶极相互作用、范德华力或其组合)与一种或多种表面活性剂短暂地相互作用，导致暂时将缔合聚合物和表面活性剂形成网络状。如本

文所用,“暂时将相邻的缔合聚合物和表面活性剂形成网络状”是指相互作用,其可受稀释程度、表面活性剂的量或其组合控制。因此,缔合聚合物和表面活性剂的网络状形成是可逆的,并且允许制备粉末、凝胶或低粘度液体介质和/或随后分散于溶剂中。

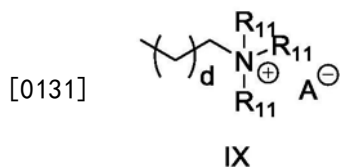
[0126] 在一些实施例中,网络状形成的至少一部分是通过胶束共聚发生。如本文所用,“胶束共聚”是指同时形成包含缔合单体和/或表面活性剂的胶束和包含缔合单体单元的缔合聚合物。不希望受任何特定理论的束缚,人们相信相邻聚合物的缔合单体单元可以并入由缔合单体和/或表面活性剂形成的胶束中,从而暂时将相邻的缔合聚合物聚合物形成网络状。

[0127] 如本文所用,“暂时形成网络状”是指缔合相互作用(例如,在缔合聚合物、湿凝胶和粉末的溶液中),其可受稀释程度、表面活性剂的存在或其组合控制。与本领域已知的更永久的交联实践相反,例如,通过共价键的交联,暂时形成网络状可以是短暂的。如本文所用,“暂时”可以指从缔合聚合物溶液的初始形成延伸到粉末在溶液中的分散的任何时间长度。举例来说,暂时形成网络状提供了足够的湿凝胶结构,以允许机械加工和转化成粉末。此外,暂时形成网络状有助于产生稳定的粉末,同时维持合理的水溶解程度。在水中稀释后,缔合相互作用(即暂时形成网络状)减少,并且粉末分散在水或其它溶剂中。

[0128] 在某些实施例中,所述方法包含将一种或多种缔合聚合物和一种或多种表面活性剂形成网络状,其中一种或多种缔合单体单元和一种或多种表面活性剂结构相似。如本文所用,“结构相似”意指缔合单体单元和表面活性剂具有相同或相似的化学官能团。在一些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂各自包含至少一个羟基取代基。在一些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂各自包含至少一个胺取代基。在一些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂各自包含聚醚醚链。在一些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂各自包含聚醚链,其中聚醚链的长度被六个或更少(即,6、5、4、3、2、1或0个)碳单元分隔开。举例来说,如果缔合单体单元的聚醚链长为16个碳单元,那么结构相似的表面活性剂的聚醚链长将为10-22个(即10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21或22个)碳单元。在某些实施例中,聚醚链包含相同数目个碳单元。在一些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂各自包含烷基链。在一些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂各自包含烷基链,其中烷基链的长度被六个或更少(即,6、5、4、3、2、1或0个)碳单元。举例来说,如果缔合单体单元的烷基链长为16个碳单元,那么结构相似的表面活性剂的烷基链长将为10-22个(即10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21或22个)碳单元。在某些实施例中,烷基链各自包含相同数目个碳。在某些实施例中,缔合单体单元和表面活性剂包含相同的结构亚单元。

[0129] 在一些实施例中,制备粉末的方法还包含一种或多种表面活性剂。表面活性剂可以是选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及其组合的任何合适的表面活性剂。在一些实施例中,一种或多种表面活性剂可以二聚体形式存在。举例来说,表面活性剂可具有一个极性头基和两个非极性尾基、或两个极性头基和一个非极性尾基、或两个极性头基和两个非极性尾基。不希望受任何特定理论的束缚,人们相信表面活性剂有助于为湿凝胶提供结构并且增大所得粉末在水或其它溶剂中稀释时的溶解度。

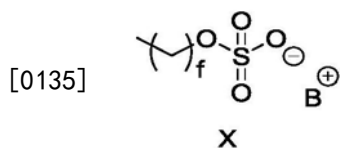
[0130] 在一个实施例中,表面活性剂是阳离子表面活性在某些实施例中,阳离子表面活性剂是式IX的铵盐:



[0132] 其中每个 R_{11} 独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基(例如, $(CH_2)_eCH_3$), 其中e是0到9的整数(即, 0、1、2、3、4、5、6、7、8或9), A是任何阴离子, 并且d是6到34(例如, 6到30、6到24、6到20、6到16、6到12、5到25、10到20、15到25、10到24或10到30)的整数。在一些实施例中, “ C_1-C_{10} 烷基”是指支链 C_1-C_{10} 烷基。在一些实施例中, 式IX的铵盐是两种或更多种这类铵盐的混合物, 使得d的平均值(四舍五入到最接近的整数)是6到34(例如, 6到30、6到24、6到20、6到16、6到12、5到25、10到20、15到25、10到24或10到30)的整数。在某些实施例中, 阳离子表面活性剂是十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵或氯化十六烷基三甲基铵。

[0133] 铵盐可具有任何合适的阴离子反离子(即“A”)。在一些实施例中, 阴离子反离子(“A”)包含选自卤素(即氟、氯、溴或碘)、硫、碳、氮、磷以及其组合的元素。阴离子的示例性清单包括氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、硫离子、亚硫酸根、硫酸根、硫酸氢根、亚硫酸氢根、硫代硫酸根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、亚磷酸根、亚磷酸氢根、亚磷酸二氢根、六氟磷酸根、羧酸根、乙酸根、甲磺酸根、甲苯磺酸根或三氟甲磺酸根。在某些实施例中, A选自氟离子、氯离子、溴离子、甲磺酸根、甲苯磺酸根或其组合。

[0134] 在一些实施例中, 表面活性剂是阴离子表面活性剂在某些实施例中, 阴离子表面活性剂是式X的硫酸盐:

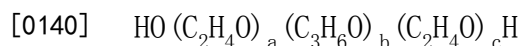


[0136] 其中B是任何阳离子, 并且f是7到35(例如, 7到29、7到23、7到19、7到15、7到11、11到19、11到23或11到29)的整数。在一些实施例中, 式X的硫酸盐是两种或更多种这类硫酸盐的混合物, 使得f的平均值(四舍五入到最接近的整数)是7到35(例如, 7到29、7到23、7到19、7到15、7到11、11到19、11到23或11到29)的整数。在某些实施例中, 阴离子表面活性剂是十二烷基硫酸钠(即f是11)。

[0137] 硫酸盐可以具有任何合适的阳离子反离子(即“B”)。举例来说, 阳离子反离子(“B”)可以是质子、铵、季胺、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、过渡金属阳离子、稀土金属阳离子、主族元素阳离子或其组合。在一些实施例中, 阳离子反离子是氢或锂、钠、钾、镁、钙、锰、铁、锌或其组合的阳离子。在某些实施例中, B选自氢、锂、钠、钾或其组合。

[0138] 在一些实施例中, 表面活性剂是非离子表面活性剂。非离子表面活性剂可以是任何合适的非离子表面活性剂在一些实施例中, 非离子表面活性剂包含环氧乙烷、环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的重复单元。在某些实施例中, 表面活性剂包含环氧乙烷(“E0”)、环氧丙烷(“P0”)或其组合的嵌段或无规共聚物。

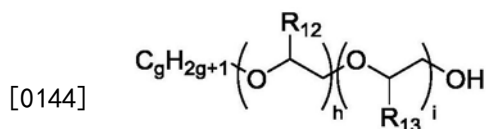
[0139] 在某些实施例中, 非离子表面活性剂具有式XI:



[0141] XI

[0142] 其中a、b和c独立地是约2到约200(例如,约2到约175、约2到约150、约2到约125、约2到约100、约50到约200、约50到约150或约50到约100)范围内的整数,并且a、b和c相同或不同。在一些实施例中,式X的非离子表面活性剂是两种或更多种这类表面活性剂的混合物,使得a、b和c是指指定亚单元的平均(四舍五入到最接近的整数)链长(即,E0和P0的平均链长),其中a、b和c独立地是约2到约200(例如,约2到约175、约2到约150、约2到约125、约2到约100、约50到约200、约50到约150或约50到约100)。在某些实施例中,非离子表面活性剂是 **PLURONIC[®] F-127** 表面活性剂,即 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$,其由巴斯夫公司(新泽西州弗洛勒姆帕克)销售。

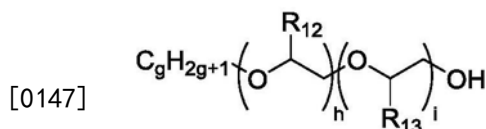
[0143] 在一些实施例中,非离子表面活性剂具有式XII:



XII

[0145] 其中g是约6到约50(例如,约6到约42、约6到约36、约6到约30、约6到约24、约6到约18、约6到约12、约8到约30、约12到约50、约12到约36或约12到约24)范围内的整数,每个 R_{12} 和 R_{13} 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),并且h和i独立地是0到约100(例如,约0到约90、约0到约80、约0到约70、约0到约60、约0到约50、约10到约100或约10到约50)范围内的整数。在一些实施例中,式XII的表面活性剂是两种或更多种这类表面活性剂的混合物,使得g、h和i是指指定亚单元的平均(四舍五入到最接近的整数)链长(即,平均碳链长或平均E0(或取代的E0)链长),其中g是约6到约50(例如,约6到约42、约6到约36、约6到约30、约6到约24、约6到约18、约6到约12、约8到约30、约12到约50、约12到约36或约12到约24)的整数,并且h和i独立地是0到约100(例如,约0到约90、约0到约80、约0到约70、约0到约60、约0到约50、约10到约100或约10到约50)范围内的整数。

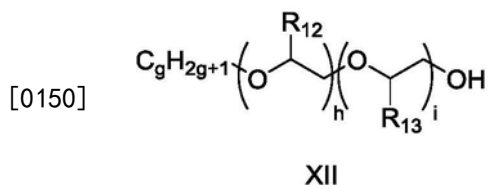
[0146] 在某些实施例中,非离子表面活性剂具有式XII:



XII

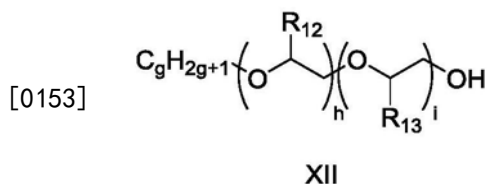
[0148] 其中g是约6到约50(例如,约6到约42、约6到约36、约6到约30、约6到约24、约6到约18、约6到约12、约12到约50、约12到约36或约12到约24)范围内的整数, R_{12} 和 R_{13} 是H,并且h和i独立地是0到约100(例如,约0到约90、约0到约80、约0到约70、约0到约60、约0到约50、约10到约100或约10到约50)范围内的整数。在某些实施例中,表面活性剂为 **BRIJ[®] S20**,即式 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 的聚乙二醇十八烷基醚,其中h'是约2到约200的整数,所述表面活性剂由克罗达国际公司(Croda International PLC)(英国约克郡(East Yorkshire, United Kingdom))销售。

[0149] 在某些实施例中,非离子表面活性剂具有式XII:



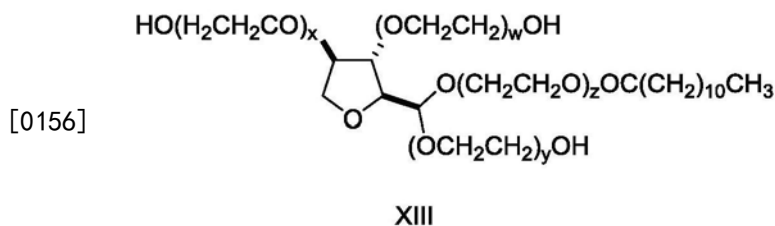
[0151] 其中g是约6到约50(例如,6到约42、约6到约36、约6到约30、约6到约24、约6到约18、约6到约12、约12到约50、约12到约36或约12到约24)范围内的整数,i为0,R₁₂是H,并且h是约2到约30(例如,2到30、4到30、6到30、8到30、10到30、12到30、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)范围内的整数。在某些实施例中,表面活性剂是可从巴斯夫公司(新泽西州弗洛勒姆帕克)商购的Lutensol®脂肪醇乙氧基化物。更优选地,表面活性剂是聚乙氧基(25)鲸蜡醇和/或硬脂醇,其以产品名(25E0)C16-C18脂肪醇(“LutensolAT®25”)销售,可购自巴斯夫公司(新泽西州弗洛勒姆帕克)。

[0152] 在某些实施例中,非离子表面活性剂具有式XII:



[0154] 其中g是约8到约30(例如,10到30、12到30、16到30、18到30、20到30、22到30或24到30)范围内的整数,每个R₁₂和R₁₃独立地是H或C₁-C₄烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基),并且h和i独立地0到约50(例如,约0到约40、约0到约30、约0到约20、约10到约50、约10到约40、约10到约30或约10到约20)范围内的整数。在某些实施例中,表面活性剂是Plurafac®表面活性剂,其可从巴斯夫公司(新泽西州弗洛勒姆帕克)商购获得。

[0155] 在某些实施例中,非离子表面活性剂具有式XIII:



[0157] 其中w、x、y和z是约0到约50(例如,约0到约40、约0到约30、约0到约20、约0到约16、约0到约12或约0到约8)的整数,并且w、x、y和z相同或不同。在一些实施例中,式XIII的非离子表面活性剂是两种或更多种这类表面活性剂的混合物,使得w、x、y和z是指指定亚单元的平均(四舍五入到最接近的整数)链长(即,E0的平均链长),其中w、x、y和z为约0到约50(例如,约0到约40、约0到约30、约0到约20、约0到约16、约0到约12或约0到约8)的整数。在某些实施例中,非离子表面活性剂是TWEEN®20表面活性剂,即w+x+y+z=20,所述非离子表面活性剂由克罗达国际公司(英国约克郡)销售。

[0158] 当一种或多种表面活性剂存在于粉末中时,一种或多种表面活性剂可以任何合适的浓度存在于粉末中。粉末可包含总计约20重量%或更少的表面活性剂,例如,约15重量%

或更少、约10重量%或更少、约9重量%或更少、约8重量%或更少、约7重量%或更少、约6重量%或更少或约5重量%或更少。或者或除此之外,粉末可包含总计约0.001重量%或更多的表面活性剂,例如,约0.01重量%、约0.1重量%、约0.25重量%或更多、约0.5重量%或更多、约1重量%或更多、约2重量%或更多、约3重量%或更多或约4重量%或更多。因此,粉末可包含一种或多种表面活性剂,其浓度由上述任何两个端点限定。粉末可包含总计约0.001重量%到约5重量%、约0.01重量%到约5重量%、约0.1重量%到约5重量%的表面活性剂,例如,约0.25重量%到约5重量%、约0.5重量%到约5重量%、约1重量%到约5重量%、约2重量%到约5重量%、约3重量%到约5重量%、约4重量%到约5重量%、约4重量%到约10重量%、约4重量%到约9重量%、约4重量%到约8重量%、约4重量%到约7重量%、约4重量%到约6重量%、约0.001重量%到约10重量%、约0.01重量%到约10重量%、约0.1重量%到约10重量%、约0.001重量%到约15重量%、约0.01重量%到约15重量%、约0.1重量%到约15重量%、约0.001重量%到约20重量%、约0.01重量%到约20重量%、约0.1重量%到约20重量%或约0.001重量%到约1重量%。

[0159] 在一个实施例中,一种或多种表面活性剂在粉末形成之前添加(例如,在聚合之前或之后加入到聚合物溶液中,或加入到湿凝胶中)。当在形成粉末之前添加表面活性剂时,将表面活性剂并入湿凝胶中,并且从而并入粉末中。通常,表面活性剂改善湿凝胶加工成粉末的可加工性。通常,表面活性剂进一步改善所得粉末在水性介质或其它溶剂中的溶解度或分散性。

[0160] 在一些实施例中,在从湿凝胶加工后将一种或多种表面活性剂加入到粉末中。在一些实施例中,一种或多种表面活性剂不是湿凝胶加工所必需的。特别地,缔合单体单元的化学相互作用可足够强以在不存在表面活性剂的情况下将缔合聚合物形成网络状。虽然表面活性剂并不总是形成粉末所必需的,但所得粉末(不存在一种或多种表面活性剂)通常在水性介质中溶解度较差。举例来说,一种或多种表面活性剂往往会促进缔合聚合物的再润湿并且加速在水中形成溶液的过程。因此,可在形成粉末后添加表面活性剂,以改善所得粉末在水性介质或其它溶剂中的溶解度和分散性。

[0161] 形成缔合聚合物的聚合可以根据本领域已知的任何合适的聚合进行。举例来说,缔合聚合物可以通过乳液聚合、分散聚合、溶液聚合、凝胶聚合或其组合制备。形成缔合聚合物的聚合可以通过任何合适的机制进行。举例来说,聚合可以通过阳离子聚合、阴离子聚合、自由基聚合、配位聚合或其组合发生。通常,聚合通过自由基聚合发生。

[0162] 在一些实施例中,形成缔合聚合物的聚合包含一种或多种聚合组分。在某些实施例中,一种或多种聚合组分不从反应混合物中去除,使得一种或多种聚合组分保留在聚合物溶液、聚合物湿凝胶和/或粉末中。在其它实施例中,去除一种或多种聚合组分,使得一种或多种聚合组分不存在于聚合物溶液、聚合物湿凝胶和/或粉末中。在一些实施例中,转变一种或多种聚合组分,使得一种或多种转变的聚合组分存在于聚合物溶液、聚合物湿凝胶和/或粉末中。聚合组分的示例性清单是引发剂、链转移剂、螯合剂、氧化还原剂、缓冲剂及其组合。

[0163] 在一些实施例中,聚合包含一种或多种引发剂。引发剂可以是任何合适的引发剂。在一些实施例中,引发剂是自由基引发剂。在某些实施例中,引发剂选自偶氮二化合物。引发剂的示例性清单是2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基

戊腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙腈]水合物(酸酐)、和2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]。

[0164] 在一些实施例中,聚合包含一种或多种链转移剂。链转移剂可以是任何合适的链转移剂。链转移剂的示例性清单是四氯化碳、四溴化碳、溴三氯甲烷、五苯基乙烷、甲酸钠、次磷酸钠、苯硫酚、4,4'-硫代二苯硫醇、4-甲基苯硫醇和脂肪族硫醇、如3-巯基丙酸异辛酯、叔壬基硫醇和N-乙酰基-L-半胱氨酸、N-2-巯基乙基)乙酰胺、谷胱甘肽、N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸和2-巯基乙醇。

[0165] 在一些实施例中,聚合包含一种或多种螯合剂。螯合剂可以是任何合适的螯合剂。在某些实施例中,螯合剂是多齿有机化合物。螯合剂的示例性清单是二亚乙基三胺五乙酸(“DTPA”)、乙二胺四乙酸(“EDTA”)、次氨基三乙酸(“NTA”)、二亚乙基三胺五乙酸、N,N-双(羧甲基)-L-谷氨酸、N-(羟乙基)-乙二胺三乙酸三钠、己二酸以及其盐。

[0166] 在一些实施例中,聚合包含一种或多种氧化还原剂。氧化还原剂可以是任何合适的氧化还原剂。在一些实施例中,氧化还原剂有助于终止聚合。在某些实施例中,氧化还原试剂是有机过氧化物、无机过氧化物或其组合。氧化还原剂的示例性清单是亚硫酸氢钠;硫代硫酸铵、硫酸亚铁铵;抗坏血酸、胺、次磷酸盐、溴酸钠、氯酸盐、高锰酸盐、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、叔丁基过氧化氢、过氧化氢、臭氧以及其盐。在一些实施例中,以氧化还原对形式添加氧化还原剂,使得一种试剂参与还原并且一种试剂参与氧化。在某些实施例中,氧化还原剂是引发剂。

[0167] 在一些实施例中,聚合包含缓冲系统。缓冲系统可以是任何合适的有机和/或无机缓冲系统。在某些实施例中,缓冲系统包含能够控制pH低于约6(例如,约0到约6、约1到约6、约2到约6、约3到约6、约4到约6、约5到约6、约0到约1、约0到约2、约0到约3、约0到约4或约0到约5)的有机和/或无机酸和/或碱。缓冲剂的示例性清单是己二酸、庚二酸、戊二酸、柠檬酸、乙酸、无机酸(例如磷酸)、胺及其盐。

[0168] 可以通过任何合适的技术将一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的溶液转化成湿凝胶。在一些实施例中,一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的溶液自发地变成湿凝胶。举例来说,基于溶液的单体可以在一种或多种表面活性剂的存在下聚合,并且聚合导致从基于溶液的单体转变成基于溶液的聚合物的,其自发地开始固化以形成聚合物湿凝胶。在一些实施例中,在形成湿凝胶之前,可能需要干燥一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的溶液。举例来说,一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的溶液可通过干燥(例如,置于烘箱中和/或环境温度蒸发)、冷却、压力改变或其组合而转化成湿凝胶。如本文所用,“湿凝胶”是指当一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的溶液从流体状态转变为固体状态时产生的任何材料。在某些实施例中,湿凝胶维持太妃糖状稠度并且不粘。

[0169] 湿凝胶包含所得缔合性网络状聚合物、任选的一种或多种表面活性剂和溶剂。通常,湿凝胶含有约20重量%到约80重量%的缔合性网络状聚合物。在一个实施例中,聚合物湿凝胶包含约25重量%到约50重量%的聚合物。在某些实施例中,聚合物湿凝胶包含约30重量%到约40重量%的聚合物。

[0170] 可以通过任何合适的方法将湿凝胶加工成粉末。在一些实施例中,通过切割湿凝

胶以形成颗粒、干燥颗粒和转化干燥的颗粒以形成粉末,将湿凝胶加工成粉末。在一些实施例中,通过干燥湿凝胶、将干燥的湿凝胶切成颗粒、并且将颗粒转化成粉末,将湿凝胶加工成粉末。在一些实施例中,通过干燥湿凝胶、将干燥的湿凝胶切割成颗粒、干燥颗粒、并且转化干燥的颗粒以形成粉末,将湿凝胶加工成粉末。可以通过任何合适的方法切割湿凝胶。在某些实施例中,湿凝胶经机械加工(例如,使用雷茨铣刀(Retsch Mill Cutter))以形成湿凝胶颗粒。在某些实施例中,借助润滑剂切割湿凝胶。润滑剂可以是任何合适的润滑剂(例如,石油基润滑剂)。湿凝胶颗粒可通过任何合适的方法转化成粉末。在一些实施例中,“转化颗粒以形成粉末”是指例如任选地进一步干燥颗粒、研磨颗粒或干燥和研磨颗粒以产生粉末的方法,但转化可包括其它加工步骤。举例来说,将颗粒转化成粉末可以进一步包含筛分。

[0171] 粉末可具有任何合适的水分含量。通常,水分含量是约0重量%到约30重量%(例如,约0.01重量%到约30重量%、约0.1重量%到约30重量%或约1重量%到约30重量%)。在粉末的某些实施例中,水分含量是约0重量%到约25重量%(例如,约0.01重量%到约25重量%、约0.1重量%到约25重量%或约1重量%到约25重量%)。在粉末的某些实施例中,水分含量是约0重量%到约20重量%(例如,约0.01重量%到约20重量%、约0.1重量%到约20重量%、约0.1重量%到约10重量%或约1重量%到约20重量%)。在某些实施例中,水分含量是约10重量%。

[0172] 粉末可具有任何合适的平均粒度(即平均粒径)。平均粒度可通过本领域已知的任何合适方法测定。通常,平均粒度通过霍里巴激光散射粒度分布分析仪LA-950(Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950)测定。粉末的平均粒度可为约1微米或更大,例如,约10微米或更大、约20微米或更大、约50微米或更大、约100微米或更大、约200微米或更大或约500微米或更大。或者或除此之外,粉末的平均粒度可为约10,000微米或更小,例如,约8,000微米或更小、约6,000微米或更小、约4,000微米或更小或约2,000微米或更小。因此,粉末可具有由前述任何两个端点限定的平均粒度。粉末的平均粒度可为约1微米到约10,000微米,例如,约1微米到约8,000微米、约1微米到约6,000微米、约1微米到约4,000微米、约1微米到约2,000微米、约10微米到约2,000微米、约20微米到约2,000微米、约50微米到约2,000微米、约100微米到约2,000微米、约200微米到约2,000微米或约500微米到约2,000微米。

[0173] 粉末可具有任何合适的颗粒形状。在一些实施例中,粉末颗粒是非球形的。不希望受任何特定理论的束缚,人们相信当通过基于凝胶、喷雾或滚筒的方法(例如,通过切割和干燥)制造粉末时,通常形成非球形颗粒。在某些实施例中,粉末粒子是球形的。不希望受任何特定理论的束缚,人们相信当通过基于珠粒的方法制造粉末时,通常形成球形粒子。

[0174] 在一些实施例中,中值粒度为至少300微米的粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,可溶为至多20重量%的水溶液。在某些实施例中,中值粒度为至少300微米的粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,可溶为至多10重量%的水溶液。在某些实施例中,中值粒度为至少300微米的粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,可溶为至多5重量%的水溶液。在某些实施例中,中值粒度为至少300微米的粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,可溶为至多1重量%的水溶液。在某些实施例中,通常,当粉末不包含一种或多种表面活性剂时,中值粒度为至少300

微米的粉末不完全溶解,或者微溶于水(即,在室温下于一小时内并不完全溶解为1重量%的水溶液)。不希望受任何特定理论的束缚,人们相信随着缔合聚合物和任选的表面活性剂的浓度降低到其临界浓度以下,化学相互作用(例如,形成网络状)减少,从而释放活性聚合物强度助剂(即缔合聚合物),并且进一步改善溶解度。如本文所用,“临界浓度”是指缔合聚合物和表面活性剂从基于溶液的转变到维持有组织的网络结构的浓度。

[0175] 所得粉末可具有任何合适的固有粘度。例如,粉末的固有粘度可为约0.05dL/g到约7dL/g(例如,约0.05dL/g到约6dL/g、约0.05dL/g到约5dL/g、约0.05dL/g到约4dL/g、约0.05dL/g到约3dL/g、约0.05dL/g到约2dL/g、约0.05dL/g到约1dL/g、约0.05dL/g到约0.5dL/g、约0.1dL/g到约7dL/g、约0.1dL/g到约6dL/g或约0.5dL/g到约5dL/g)。在一些实施例中,粉末的固有粘度为约0.1dL/g到约6。在某些实施例中,粉末的固有粘度为约0.5dL/g到约5dL/g。

[0176] 固有粘度(“IV”)由一系列降低的比粘度(“RSV”)测量值定义,所述测量值外推到无限稀释的极限,即当粉末浓度等于零时。RSV在给定粉末浓度和温度下测量,并且计算如下:

$$[0177] \quad RSV = \frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)}{c} = \frac{\left(\frac{t}{t_0} - 1\right)}{c}$$

[0178] 其中 η 是粉末溶液的粘度, η_0 是相同温度下溶剂的粘度, t 是粉末溶液的洗脱时间, t_0 是溶剂的洗脱时间,并且 c 是溶液中粉末的浓度(g/dL)。因此,固有粘度由dL/g定义。在 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下使用1.0N硝酸钠溶液中的粉末溶液和溶剂用坎农厄布洛德(Cannon Ubbelohde)半微量稀释粘度计(尺寸75)测量变量 t 和 t_0 。

[0179] 所得粉末可具有任何合适的哈金斯常数(Huggins constant)。举例来说,所得粉末的哈金斯常数为约0.1到约20(例如,约0.1到约15、约0.1到约10、约0.3到约10、约0.1到约5、约0.5到约20、约0.5到约10、约1到约20、约1到约10或约1到约5)。在一些实施例中,如通过改变粉末浓度测定,粉末的哈金斯常数可为约0.3到约10,其中在1.0N硝酸钠溶液中,选择浓度使得它们产生的 $\left(\frac{t}{t_0}\right)$ 的值在约1.2与2.2之间。在一些实施例中,通过改变粉末浓度测定,粉末的哈金斯常数可为约0.3到约5,其中在1.0N硝酸钠溶液中,选择浓度使得它们产生的 $\left(\frac{t}{t_0}\right)$ 的值在约1.2与2.2之间。在某些实施例中,通过改变粉末浓度测定,粉末的哈金斯常数为约0.6到约3,其中在1.0N硝酸钠溶液中,选择浓度使得它们产生的 $\left(\frac{t}{t_0}\right)$ 的值在约1.2与2.2之间。哈金斯常数计算如下:

$$[0180] \quad \text{哈金斯常数} = \frac{(RSV \sim c) \text{ 的斜率}}{IV^2}$$

[0181] 本文还提供粉末。所述粉末包含一种或多种缔合性网络化聚合物,所述聚合物包含一种或多种缔合单体单元和一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元中的至少一种或其组合的单体单元以及任选的一种或多种表面活性剂,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。在一些实施例中,粉末包含在聚合物网络中可逆缔合的一种或多种低分子量缔合聚合物,其中所述缔合可通过水

性介质中的稀释程度或存在的表面活性剂的量来控制。

[0182] 在一些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式II的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阳离子单体单元。在一些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式II的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式II的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自 **VISIOMER**[®] 单体C18PEG1105MA的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含式XII的非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自 **VISIOMER**[®] 单体C18PEG1105MA的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含 **PLURONIC**[®] F-127 表面活性剂和/或 **LutensolAT**[®] 25 表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自 **VISIOMER**[®] 单体C18PEG1105MA的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。

[0183] 在一些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式II的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阴离子单体单元。在某些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式II的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式II的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自 **VISIOMER**[®] 单体C18PEG1105MA的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含式XIII的非离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自 **VISIOMER**[®] 单体C18PEG1105MA的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含 **PLURONIC**[®] F-127 表面活性剂和/或 **LutensolAT**[®] 25 表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自 **VISIOMER**[®] 单体C18PEG1105MA的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。

[0184] 在一些实施例中,粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式VI的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阳离子单体单元。在某些实施例中,粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式VI的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式VI的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酸酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中,粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物,其包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缔合单体

单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含式IX的阳离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含鲸蜡基三甲基氯化铵和/或十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和缔合聚合物，其包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。

[0185] 在一些实施例中，粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VI的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阴离子单体单元。在一些实施例中，粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VI的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在一些实施例中，粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VI的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含阳离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含式IX的阳离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含鲸蜡基三甲基氯化铵和/或十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和缔合聚合物，其包含衍生自式VII的MAPTAC-C12衍生物的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。

[0186] 在一些实施例中，粉末包含阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阳离子单体单元。在一些实施例中，粉末包含阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在一些实施例中，粉末包含阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含式X的阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含十二烷基硫酸钠和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自DMAEA.MCQ的额外单体单元。

[0187] 在一些实施例中，粉末包含阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和额外阴离子单体单元。在一些实施例中，粉末包含阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自式I的单体的单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在一些实施例中，粉末包含阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含式X的阴离子表面活性剂和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。在某些实施例中，粉末包含十二烷基硫酸钠和缔合聚合物，其包含衍生自式VIII的单体的缔合单体单元、衍生自丙烯酰胺的额外单体单元和衍生自丙烯酸钠的额外单体单元。

[0188] 粉末的各个组分,例如一种或多种缔合聚合物和一种或多种任选的表面活性剂如本文所阐述的参数所定义。

[0189] 一种或多种缔合聚合物的各个结构,例如,一种或多种缔合单体单元和一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元中的至少一种或其组合的单体单元如本文所阐述的参数所定义。

[0190] 一种或多种表面活性剂的各个结构如本文所阐述的参数所定义。

[0191] 粉末的各个组分的量,例如,一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂的量如本文所阐述的参数所定义。

[0192] 缔合聚合物的各个单体单元的量,例如,一种或多种缔合单体单元和一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元中的至少一种或其组合的单体单元的量如本文所阐述的参数所定义。

[0193] 在某些实施例中,粉末的物理特征如本文所阐述的参数所定义。

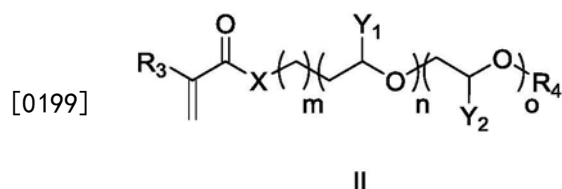
[0194] 通过以下实施例进一步说明本发明。

[0195] (1) 一种粉末,其包含一种或多种缔合聚合物,所述缔合聚合物包含一种或多种缔合单体单元和一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元、两性离子单体单元中的至少一种或其组合的额外单体单元以及任选的一种或多种表面活性剂,其中缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0196] (2) 如实施例(1)的粉末,其中一种或多种缔合单体单元衍生自丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体或其组合。

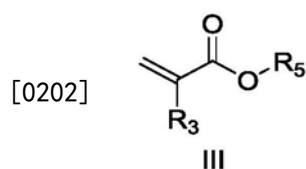
[0197] (3) 如实施例(1)或(2)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含非离子缔合单体单元。

[0198] (4) 如实施例(3)的粉末,其中非离子缔合单体单元衍生自式II的单体:



[0200] 其中 R_3 是H或 C_1 - C_{10} 烷基,X是O或NH,m、n和o独立地是0到100的整数,其中当 $(n+o) \leq 3$ 时,m是至少7,每个 Y_1 和 Y_2 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基,并且 R_4 是H或疏水基团。

[0201] (5) 如实施例(4)的粉末,其中非离子缔合单体单元衍生自式III的单体:

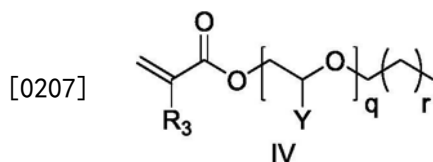


[0203] 其中 R_5 是 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$, R_3 是H或 C_1 - C_{10} 烷基,并且p是3到100的整数。

[0204] (6) 如实施例(5)的粉末,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯、丙烯酸鲸蜡酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山萮酯或其组合。

[0205] (7) 如实施例(6)的粉末,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯。

[0206] (8) 如实施例(4)的粉末,其中非离子缔合单体单元衍生自式IV的单体:



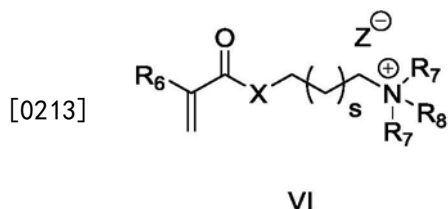
[0208] 其中 R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基, q 是2到100的整数, r 是0到30的整数, 并且每个Y独立地是H或 CH_3 。

[0209] (9) 如实施例(8)的粉末, 其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸月桂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸山萮酯或其组合。

[0210] (10) 如实施例(9)的粉末, 其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯的混合物。

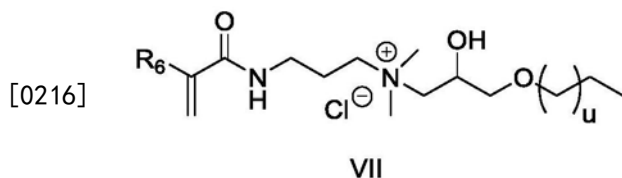
[0211] (11) 如实施例(1)或(2)的粉末, 其中一种或多种缔合聚合物包含阳离子缔合单体单元。

[0212] (12) 如实施例(11)的粉末, 其中阳离子缔合单体单元衍生自式VI的单体:



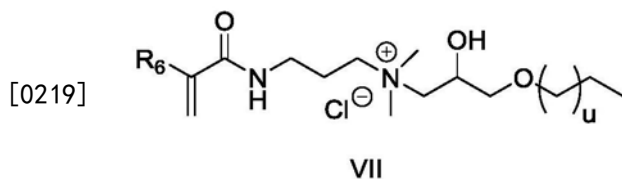
[0214] 其中 R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基, X 是O或NH, s 是0到20的整数, Z 是任何阴离子, 并且 R_8 是疏水基团。

[0215] (13) 如实施例(12)的粉末, 其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0217] 其中 R_6 是H或 C_1-C_{10} 烷基, 并且 u 是0到30的整数。

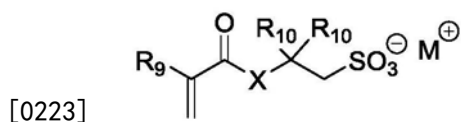
[0218] (14) 如实施例(13)的粉末, 其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0220] 其中 R_6 是 CH_3 , 并且 u 是10。

[0221] (15) 如实施例(1)或(2)的粉末, 其中一种或多种缔合聚合物包含阴离子缔合单体单元。

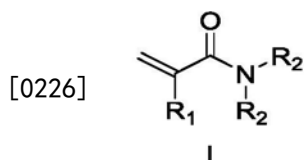
[0222] (16) 如实施例(15)的粉末, 其中阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的单体:



VIII

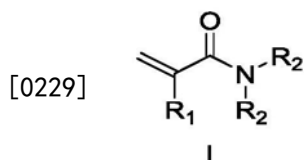
[0224] 其中 R_9 是H或 C_1-C_{10} 烷基, X是O或NH, M是任何阳离子, 并且每个 R_{10} 独立地是H或有机基团。

[0225] (17) 如实施例(1)到(16)中任一项的粉末, 其中额外单体单元衍生自选自式I的单体:



[0227] 其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基, 并且每个 R_2 独立地是H或有机基团; 丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酸酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酸酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酸酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酸酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酸酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸; 其盐; 以及其组合。

[0228] (18) 如实施例(17)的粉末, 其中额外单体单元衍生自式I的单体:



[0230] 其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基, 并且每个 R_2 独立地是H或有机基团。

[0231] (19) 如实施例(18)的粉末, 其中有机基团是 C_1-C_6 烷基。

[0232] (20) 如实施例(18)的粉末, 其中额外单体单元衍生自丙烯酸酰胺。

[0233] (21) 如实施例(19)的粉末, 其中额外单体单元衍生自甲基丙烯酸酰胺。

[0234] (22) 如实施例(17)的粉末, 其中额外单体单元是衍生自选自以下的单体的阳离子单体单元: 丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酸酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酸酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酸酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酸酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酸酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基

氯(“DMAEM.BCQ”)、其盐以及其组合。

[0235] (23) 如实施例(22)的粉末,其中额外单体单元衍生自氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)。

[0236] (24) 如实施例(22)的粉末,其中额外单体单元衍生自氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)。

[0237] (25) 如实施例(17)的粉末,其中额外单体单元是衍生自选自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合的单体的阴离子单体单元。

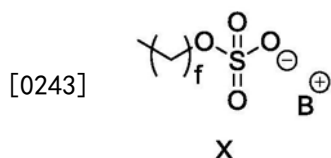
[0238] (26) 如实施例(25)的粉末,其中额外单体单元衍生自丙烯酸。

[0239] (27) 如实施例(25)的粉末,其中额外单体单元衍生自丙烯酸钠。

[0240] (28) 如实施例(1- (27中任一项的粉末,其中粉末包含一种或多种表面活性剂。

[0241] (29) 如实施例(28)的粉末,其中表面活性剂是阴离子表面活性剂。

[0242] (30) 如实施例(29)的粉末,其中阴离子表面活性剂是式X的硫酸盐:

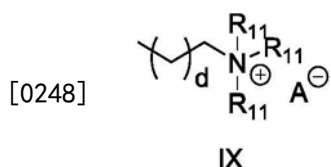


[0244] 其中B是任何阳离子,并且f是7到35的整数。

[0245] (31) 如实施例(30)的粉末,其中阴离子表面活性剂是十二烷基硫酸钠。

[0246] (32) 如实施例(28)的粉末,其中表面活性剂是阳离子表面活性剂。

[0247] (33) 如实施例(32)的粉末,其中阳离子表面活性剂是式IX的铵盐:



[0249] 其中每个R₁₁独立地是H或C₁-C₁₀烷基,A是任何阴离子,并且d是6到34的整数。

[0250] (34) 如实施例(33)的粉末,其中阳离子表面活性剂是十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵、氯化十六烷基三甲基铵或其组合。

[0251] (35) 如实施例(28)的粉末,其中表面活性剂是非离子的。

[0252] (36) 如实施例(35)的粉末,其中非离子表面活性剂是包含环氧乙烷、环氧丙烷或其组合的嵌段或无规聚合物。

[0253] (37) 如实施例(36)的粉末,其中聚合物具有式XI:

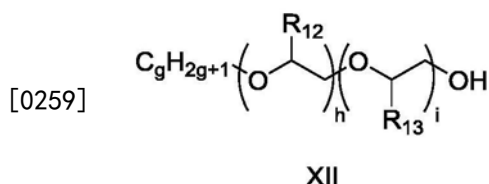
[0254] $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$,

[0255] XI

[0256] 其中a、b和c是约2到约200范围内的整数,并且a、b和c相同或不同。

[0257] (38) 如实施例(37)的粉末,其中非离子表面活性剂是 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$ 。

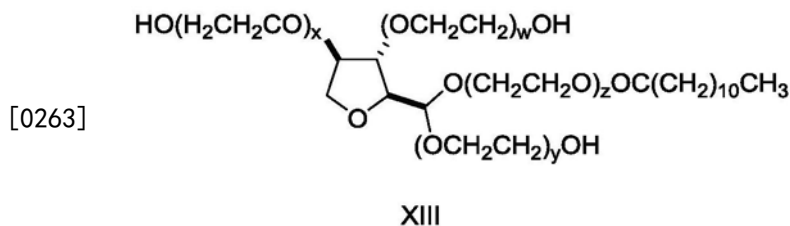
[0258] (39) 如实施例(35)的粉末,其中非离子表面活性剂具有式XII:



[0260] 其中g是约6到约50范围内的整数,每个 R_{12} 和 R_{13} 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基,并且h和i独立地是0到约100范围内的整数。

[0261] (40) 如实施例(39)的粉末,其中非离子表面活性剂是式 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 的聚乙二醇十八烷基醚,其中h'是约2到约200范围内的整数。

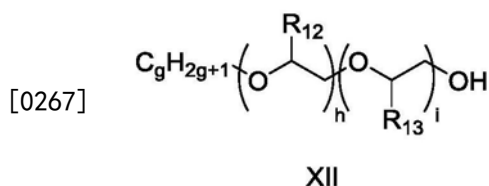
[0262] (41) 如实施例(35)的粉末,其中非离子表面活性剂具有式XIII:



[0264] 其中w、x、y和z是约0到约50的整数,并且w、x、y和z相同或不同。

[0265] (42) 如实施例(41)的粉末,其中非离子表面活性剂是TWEEN[®]20表面活性剂,即 $w+x+y+z=20$ 。

[0266] (43) 如实施例(39)的粉末,其中非离子表面活性剂具有式XII:



[0268] 其中g是约6到约50范围内的整数,i是0, R_{12} 是H,并且h是约2到约30范围内的整数。

[0269] (44) 如实施例(43)的粉末,其中非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)月桂醇、聚乙氧基(25)鲸蜡醇、聚乙氧基(25)硬脂醇、聚乙氧基(25)山嵛醇或其组合。

[0270] (45) 如实施例(44)的粉末,其中非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)鲸蜡醇和聚乙氧基(25)硬脂醇的混合物。

[0271] (46) 如实施例(1)到(45)中任一项的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含总计约0.005摩尔%到约10摩尔%的一种或多种缔合单体单元。

[0272] (47) 如实施例(46)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含总计约0.005摩尔%到约0.50摩尔%的一种或多种缔合单体单元。

[0273] (48) 如实施例(47)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含总计约0.005摩尔%到约0.25摩尔%的一种或多种缔合单体单元。

[0274] (49) 如实施例(1)到(48)中任一项的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含总计约90摩尔%到约99.995摩尔%的一种或多种额外单体单元。

[0275] (50) 如实施例(49)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含总计约99.5摩尔%到约99.995摩尔%的一种或多种额外单体单元。

[0276] (51) 如实施例(50)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物包含总计约99.75摩尔%

到约99.995摩尔%的一种或多种额外单体单元。

[0277] (52) 如实施例(1)到(51)中任一项的粉末,其中中值粒度为至少300微米的粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,完全可溶为至多1重量%的水溶液。

[0278] (53) 如实施例(1)到(27)的粉末,其中中值粒度为至少300微米的粉末微溶于水(即,在室温下于一小时内不能完全溶解为1重量%的水溶液)。

[0279] (54) 如实施例(1)到(53)中任一项的粉末,其中一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约200kDa到约2,000kDa。

[0280] (55) 如实施例(54)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约500kDa到约2,000kDa。

[0281] (56) 如实施例(55)的粉末,其中一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约800kDa到约2,000kDa。

[0282] (57) 如实施例(1)到(56)中任一项的粉末,其中粉末的固有粘度为约0.05dL/g到约7dL/g。

[0283] (58) 如实施例(57)的粉末,其中粉末的固有粘度为约0.5dL/g到约5dL/g。

[0284] (59) 如实施例(1)到(58)中任一项的粉末,其中粉末的哈金斯常数为约0.3到约10。

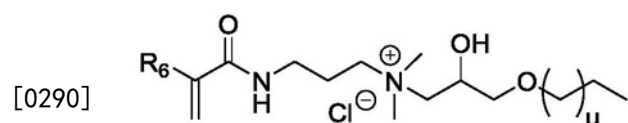
[0285] (60) 如实施例(59)的粉末,其中粉末的哈金斯常数为约0.3到约5。

[0286] (61) 如实施例(28)到(60)中任一项的粉末,其中粉末包含总计约0.001重量%到约20重量%的一种或多种表面活性剂。

[0287] (62) 如实施例(28)的粉末,其中粉末包含聚乙氧基(25)鲸蜡醇和/或硬脂醇和缔合聚合物,其包含丙烯酰胺、DMAEA.MCQ和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和/或硬脂酯。

[0288] (63) 如实施例(28)的粉末,其中粉末包含聚乙氧基(25)鲸蜡醇和/或硬脂醇和缔合聚合物,其包含衍生自丙烯酰胺、丙烯酸钠和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和/或硬脂酯的单体单元。

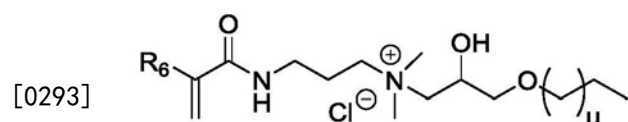
[0289] (64) 如实施例(28)的粉末,其中粉末包含十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和/或鲸蜡基三甲基氯化铵和缔合聚合物,其包含衍生自丙烯酰胺、DMAEA.MCQ和式VII的单体单元:



VII

[0291] 其中 R_6 是 CH_3 ,并且 u 是10。

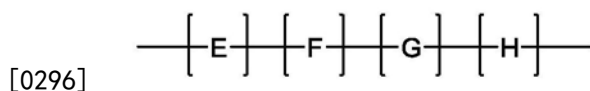
[0292] (65) 如实施例(28)的粉末,其中粉末包含十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和/或鲸蜡基三甲基氯化铵和缔合聚合物,其包含衍生自丙烯酰胺、丙烯酸钠和式VII的单体单元:



VII

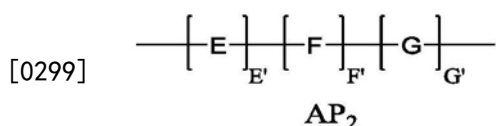
[0294] 其中 R_6 是 CH_3 ,并且 u 是10。

[0295] (66) 一种式 AP_1 的缔合聚合物:

AP₁

[0297] 其中E是一种或多种缩合单体单元,F是一种或多种额外单体单元,G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元,并且H任选存在并且是一个或多个哌啶-2,6-二酮单元,其中所述一个或多个哌啶-2,6-二酮在衍生自式I的单体的单体单元(“G”)的丙烯酰胺氮环化时在所述额外单体单元(“F”)的羰基上形成,并且其中缩合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0298] (67) 如实施例(66)的缩合聚合物,其中H不存在,并且缩合聚合物具有式AP₂:

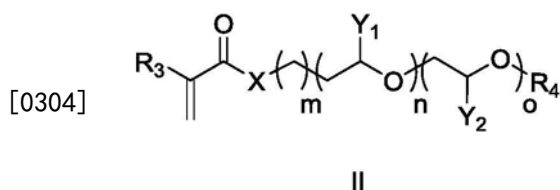


[0300] 其中E是一种或多种缩合单体单元,E'是约0.005到约10的摩尔百分比值,F是一种或多种额外单体单元,F'是约0.005到约90的摩尔百分比值,G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元,并且G'是约10到约99.99的摩尔百分比值。

[0301] (68) 如实施例(67)的缩合聚合物,其中E'为约0.005摩尔%到约1摩尔%,F'为约4摩尔%到约16摩尔%,并且G'为约84摩尔%到约96摩尔%。

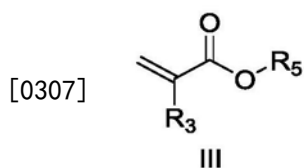
[0302] (69) 如实施例(67)或(68)的缩合聚合物,其中E是非离子缩合单体单元。

[0303] (70) 如实施例(69)的缩合聚合物,其中非离子缩合单体单元衍生自式II的单体:



[0305] 其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,m、n和o独立地是0到100的整数,其中当(n+o) ≤ 3时,m是至少7,每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基,并且R₄是H或疏水基团。

[0306] (71) 如实施例(70)的缩合聚合物,其中非离子缩合单体单元衍生自式III的单体:

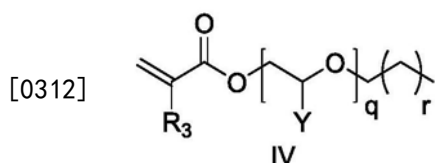


[0308] 其中R₅是-CH₂(CH₂)_pCH₃,R₃是H或C₁-C₁₀烷基,并且p是3到100的整数。

[0309] (72) 如实施例(71)的缩合聚合物,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯、丙烯酸鲸蜡酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山嵛酯或其组合。

[0310] (73) 如实施例(72)的缩合聚合物,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯。

[0311] (74) 如实施例(70)的缩合聚合物,其中非离子缩合单体单元衍生自式IV的单体:



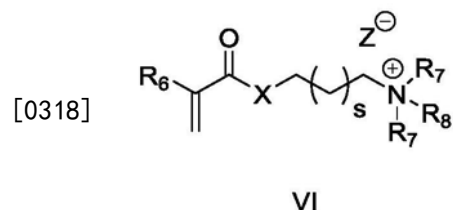
[0313] 其中 R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基,q是2到100的整数,r是0到30的整数,并且每个Y独立地是H或 CH_3 。

[0314] (75)如实施例(74)的缔合聚合物,其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸月桂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸山萮酯或其组合。

[0315] (76)如实施例(75)的缔合聚合物,其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯的混合物。

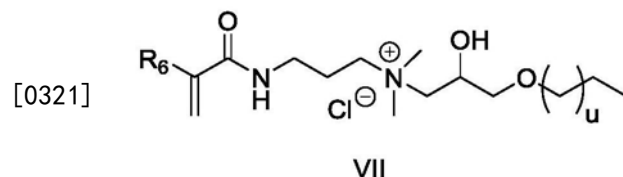
[0316] (77)如实施例(67)或(68)的缔合聚合物,其中E是阳离子缔合单体单元。

[0317] (78)如实施例(77)的缔合聚合物,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VI的单体:



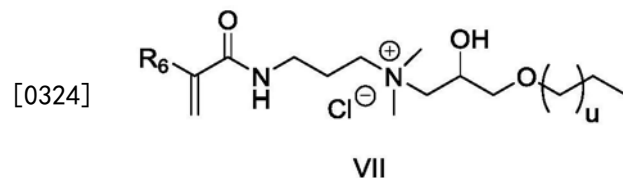
[0319] 其中 R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH,s是0到20的整数,Z是任何阴离子,并且 R_8 是疏水基团。

[0320] (79)如实施例(78)的缔合聚合物,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0322] 其中 R_6 是H或 C_1-C_{10} 烷基,并且u是0到30的整数。

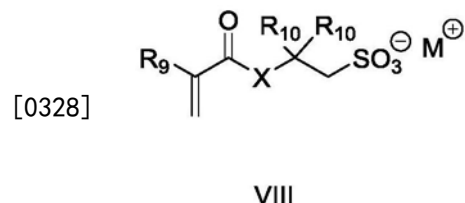
[0323] (80)如实施例(79)的缔合聚合物,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0325] 其中 R_6 是 CH_3 ,并且u是10。

[0326] (81)如实施例(67)或(68)的缔合聚合物,其中E是阴离子缔合单体单元。

[0327] (82)如实施例(81)的缔合聚合物,其中阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的单体:



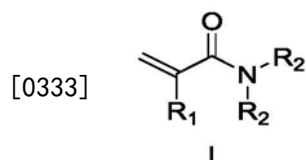
[0329] 其中 R_9 是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个 R_{10} 独立地是H或疏水基团。

[0330] (83)如实施例(67)到(82)中任一项的缔合聚合物,其中F衍生自选自以下的单体:

丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

[0331] (84) 如实施例(83)的缔合聚合物,其中F衍生自选自氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、丙烯酸、甲基丙烯酸、其盐以及其组合的单体。

[0332] (85) 如实施例(67)到(84)中任一项的缔合聚合物,其中G衍生自式I的单体:

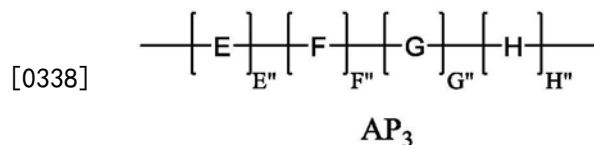


[0334] 其中R₁是H或C₁-C₄烷基,并且每个R₂独立地是H或有机基团。

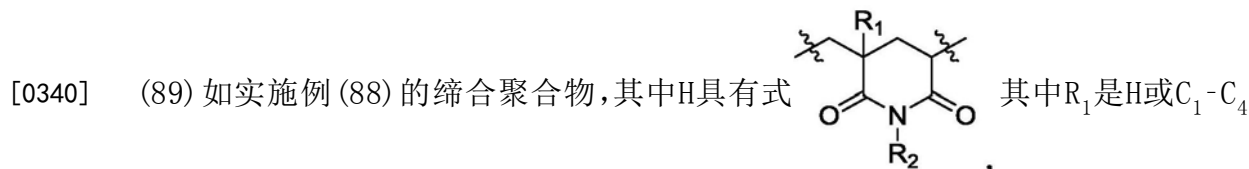
[0335] (86) 如实施例(85)的缔合聚合物,其中有机基团是C₁-C₆烷基。

[0336] (87) 如实施例(86)的缔合聚合物,其中G衍生自选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或其组合的单体。

[0337] (88) 如实施例(66)的缔合聚合物,其中H存在,并且缔合聚合物具有式AP₃:



[0339] 其中E是一种或多种缔合单体单元,E''是约0.005到约10的摩尔百分比值,F是一种或多种额外单体单元,F''是约0.005到约90的摩尔百分比值,G是一种或多种衍生自式I的单体的单体单元,G''是约10到约99.99的摩尔百分比值,H是一个或多个哌啶-2,6-二酮单元,并且H''是约0(即痕量)到约10的摩尔百分比值。



[0341] (90) 如实施例(89)的缔合聚合物,其中有机基团是C₁-C₆烷基。

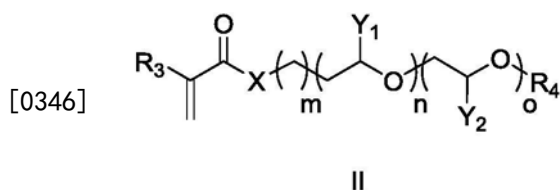
[0342] (91) 如实施例(89)的缔合聚合物,其中R₁和R₂是氢。

[0343] (92) 如实施例(88)到(91)中任一项的缔合聚合物,其中E''为约0.005摩尔%到约1摩尔%,F''为约4摩尔%到约10摩尔%,G''为约84摩尔%到约90摩尔%,并且H''为约0摩尔%

(即痕量)到约10摩尔%。

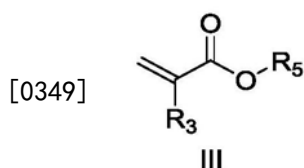
[0344] (93) 如实施例(88)到(92)中任一项的缔合聚合物,其中E是非离子缔合单体单元。

[0345] (94) 如实施例(93)的缔合聚合物,其中非离子缔合单体单元衍生自式II的单体:



[0347] 其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,m、n和o独立地是0到100的整数,其中当(n+o)≤3时,m是至少7,每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基,并且R₄是H或疏水基团。

[0348] (95) 如实施例(94)的缔合聚合物,其中非离子缔合单体单元衍生自式III的单体:

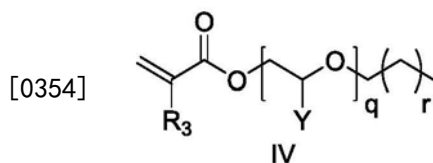


[0350] 其中R₅是-CH₂(CH₂)_pCH₃,R₃是H或C₁-C₁₀烷基,并且p是3到100的整数。

[0351] (96) 如实施例(95)的缔合聚合物,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯、丙烯酸鲸蜡酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山嵛酯或其组合。

[0352] (97) 如实施例(96)的缔合聚合物,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯。

[0353] (98) 如实施例(93)的缔合聚合物,其中非离子缔合单体单元衍生自式IV的单体:



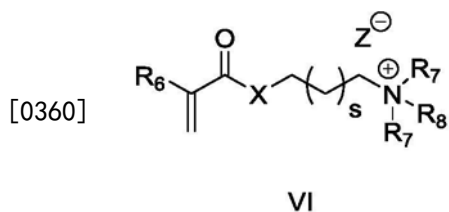
[0355] 其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基,q是2到100的整数,r是0到30的整数,并且每个Y独立地是H或CH₃。

[0356] (99) 如实施例(94)的缔合聚合物,其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸月桂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸山嵛酯或其组合。

[0357] (100) 如实施例(99)的缔合聚合物,其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯的混合物。

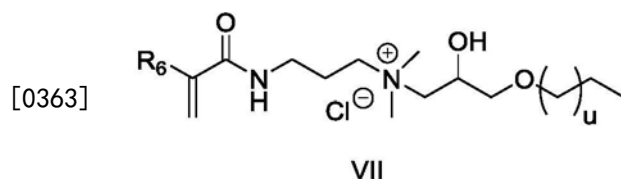
[0358] (101) 如实施例(88)到(92)中任一项的缔合聚合物,其中E是阳离子缔合单体单元。

[0359] (102) 如实施例(101)的缔合聚合物,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VI的单体:



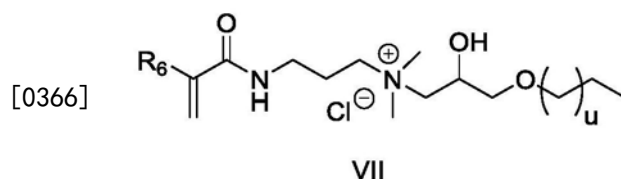
[0361] 其中 R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基, X是O或NH, s是0到20的整数, Z是任何阴离子, 并且 R_8 是疏水基团。

[0362] (103) 如实施例(102)的缔合聚合物, 其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0364] 其中 R_6 是H或 C_1-C_{10} 烷基, 并且u是0到30的整数。

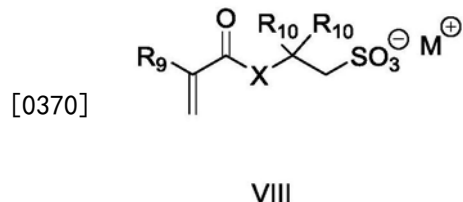
[0365] (104) 如实施例(103)的缔合聚合物, 其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0367] 其中 R_6 是 CH_3 , 并且u是10。

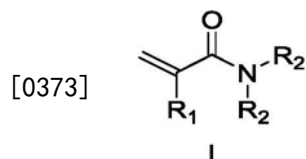
[0368] (105) 如实施例(88)到(92)中任一项的缔合聚合物, 其中E是阴离子缔合单体单元。

[0369] (106) 如实施例(105)的缔合聚合物, 其中阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的单体:



[0371] 其中 R_9 是H或 C_1-C_{10} 烷基, X是O或NH, M是任何阳离子, 并且每个 R_{10} 独立地是H或疏水基团。

[0372] (107) 如实施例(88)到(106)中任一项的缔合聚合物, 其中G衍生自式I的单体:



[0374] 其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基, 并且每个 R_2 独立地是H或有机基团。

[0375] (108) 如实施例(107)的缔合聚合物, 其中有机基团是 C_1-C_6 烷基。

[0376] (109) 如实施例(107)的缔合聚合物, 其中G衍生自丙烯酰胺。

[0377] (110) 如实施例(108)的缔合聚合物, 其中G衍生自甲基丙烯酰胺。

[0378] (111) 如实施例(88)到(110)中任一项的缔合聚合物, 其中F衍生自选自以下的单体: 丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“MAPA”)、氯化3-甲

基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵 (“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵 (“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮 (“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵 (“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸 (“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合。

[0379] (112) 如实施例 (111) 的缔合聚合物, 其中F是衍生自选自以下的单体的阳离子单体单元: 丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯 (“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯 (“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺 (“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺 (“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵 (“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵 (“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮 (“NVP”)、氯化二烯丙基二甲基铵 (“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐以及其组合。

[0380] (113) 如实施例 (112) 的缔合聚合物, 其中F衍生自氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEA.MCQ”)。

[0381] (114) 如实施例 (112) 的缔合聚合物, 其中额外单体单元衍生自氯化二烯丙基二甲基铵 (“DADMAC”)。

[0382] (115) 如实施例 (111) 的缔合聚合物, 其中F是衍生自选自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸 (“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合的单体的阴离子单体单元。

[0383] (116) 如实施例 (115) 的缔合聚合物, 其中F衍生自丙烯酸。

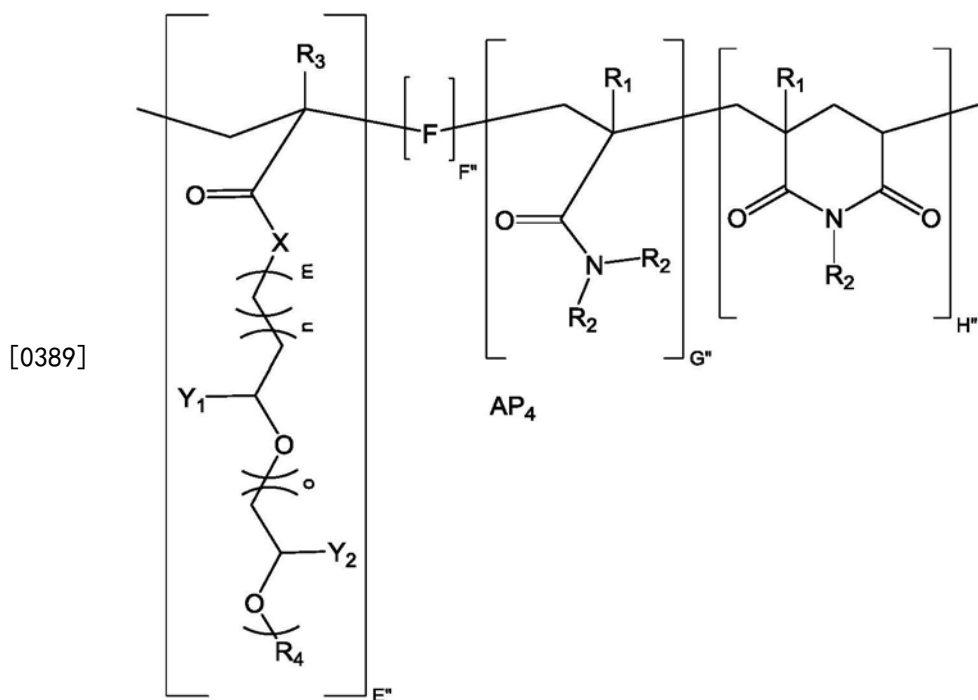
[0384] (117) 如实施例 (115) 的缔合聚合物, 其中F衍生自丙烯酸钠。

[0385] (118) 如实施例 (66) 到 (117) 中任一项的缔合聚合物, 其中缔合聚合物的重均分子量为约200kDa到约2,000kDa。

[0386] (119) 如实施例 (118) 的缔合聚合物, 其中缔合聚合物的重均分子量为约500kDa到约2,000kDa。

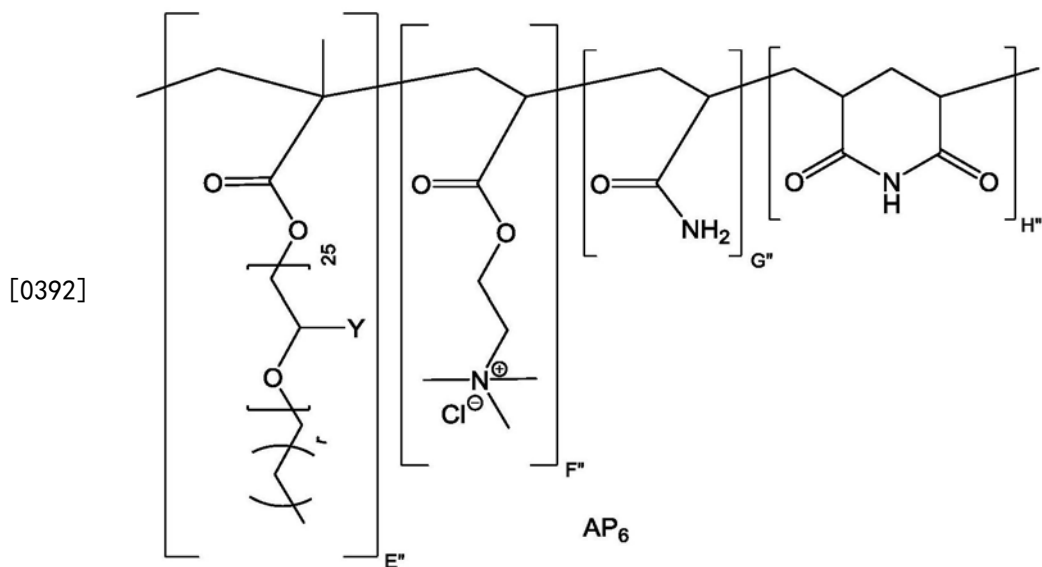
[0387] (120) 如实施例 (119) 的缔合聚合物, 其中缔合聚合物的重均分子量为约800kDa到约2,000kDa。

[0388] (121) 如实施例 (88) 的缔合聚合物, 其中缔合聚合物具有式AP₄:



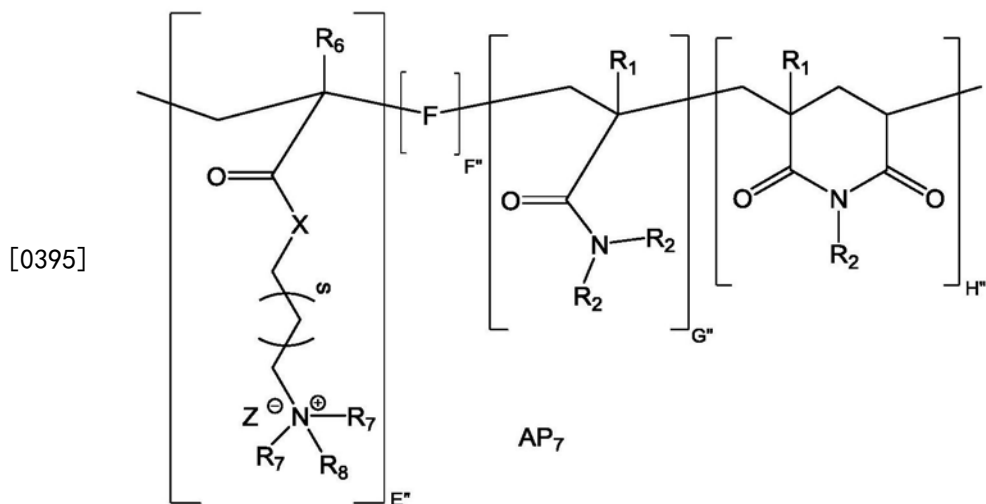
[0390] 其中每个 R_1 独立地是H或 C_1-C_4 烷基,每个 R_2 独立地是H或有机基团, R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH, m 、 n 和 o 独立地是0到100的整数,其中当 $(n+o) \leq 3$ 时, m 是至少7,每个 Y_1 和 Y_2 独立地是H或 C_1-C_4 烷基,并且 R_4 是H或疏水基团。

[0391] (122) 如实施例(88)的缔合聚合物,其中缔合聚合物具有式AP₆:



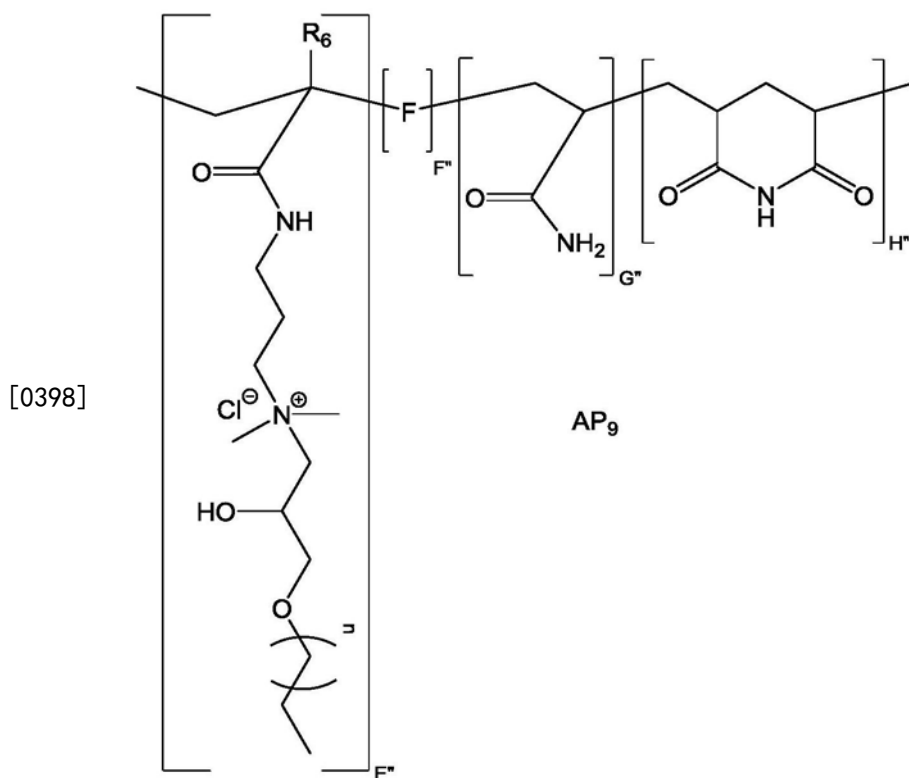
[0393] 其中 r 是0到30的整数,并且每个 Y 独立地是H或 CH_3 。

[0394] (123) 如实施例(88)的缔合聚合物,其中缔合聚合物具有式AP₇:



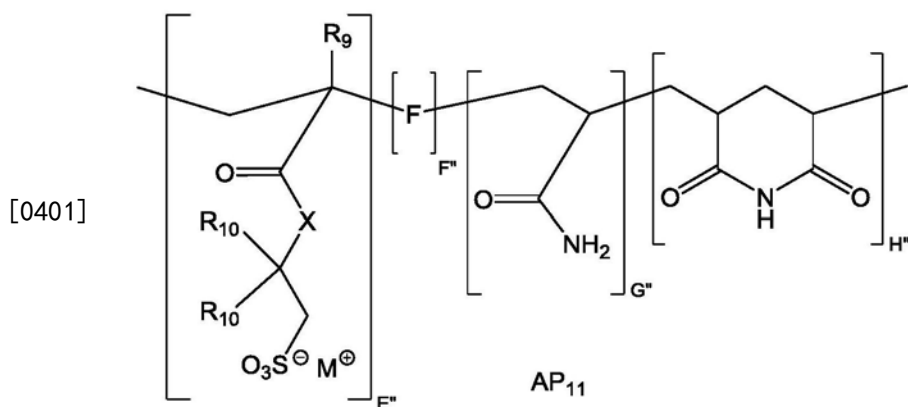
[0396] 其中每个 R_1 独立地是H或 C_1-C_4 烷基,每个 R_2 独立地是H或有机基团, R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH,s是0到20的整数,Z是任何阴离子,并且 R_8 是疏水基团。

[0397] (124) 如实施例(88)的缔合聚合物,其中缔合聚合物具有式AP₉:



[0399] 其中 R_6 是H或 C_1-C_{10} 烷基,并且u是0到30的整数。

[0400] (125) 如实施例(88)的缔合聚合物,其中缔合聚合物具有式AP₁₁:



[0402] 其中R₉是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个R₁₀独立地是H或疏水基团。

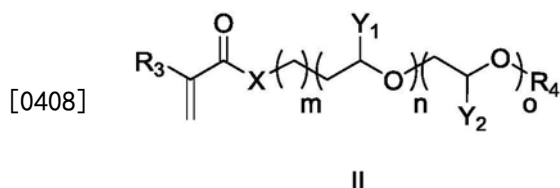
[0403] (126) 一种制备粉末的方法,其包含由湿凝胶形成粉末,其中所述湿凝胶包含一种或多种缔合聚合物和任选的一种或多种表面活性剂,其中所述一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约10kDa到约2,000kDa。

[0404] (127) 如实施例(126)的方法,其中将湿凝胶机械加工成粉末。

[0405] (128) 如实施例(126)或(127)的方法,其中一种或多种缔合聚合物包含一种或多种衍生自丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体或其组合的缔合单体单元。

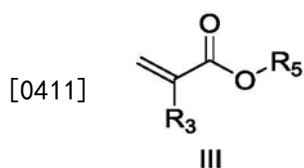
[0406] (129) 如实施例(126)到(128)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物包含非离子缔合单体单元。

[0407] (130) 如实施例(129)的方法,其中非离子缔合单体单元衍生自式II的单体:



[0409] 其中R₃是H或C₁-C₁₀烷基,X是O或NH,m、n和o独立地是0到100的整数,其中当(n+o) ≤ 3时,m是至少7,每个Y₁和Y₂独立地是H或C₁-C₄烷基,并且R₄是H或疏水基团。

[0410] (131) 如实施例(130)的方法,其中非离子缔合单体单元衍生自式III的单体:

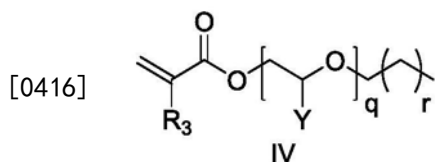


[0412] 其中R₅是-CH₂(CH₂)_pCH₃,R₃是H或C₁-C₁₀烷基,并且p是3到100的整数。

[0413] (132) 如实施例(131)的方法,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯、丙烯酸鲸蜡酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸山萘酯或其组合。

[0414] (133) 如实施例(132)的方法,其中非离子单体单元衍生自丙烯酸月桂酯。

[0415] (134) 如实施例(130)的方法,其中非离子缔合单体单元衍生自式IV的单体:



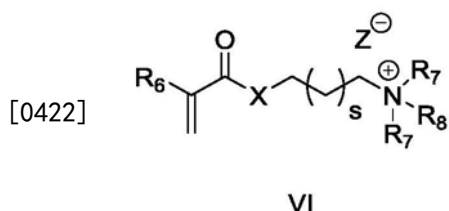
[0417] 其中 R_3 是H或 C_1-C_{10} 烷基,q是2到100的整数,r是0到30的整数,并且每个Y独立地是H或 CH_3 。

[0418] (135)如实施例(132)的方法,其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸月桂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯、聚乙氧基(25)甲基丙烯酸山萮酯或其组合。

[0419] (136)如实施例(135)的方法,其中非离子单体单元衍生自聚乙氧基(25)甲基丙烯酸鲸蜡酯和聚乙氧基(25)甲基丙烯酸硬脂酯的混合物。

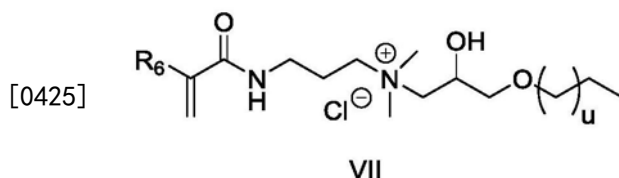
[0420] (137)如实施例(126)到(128)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物包含阳离子缔合单体单元。

[0421] (138)如实施例(137)的方法,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VI的单体:



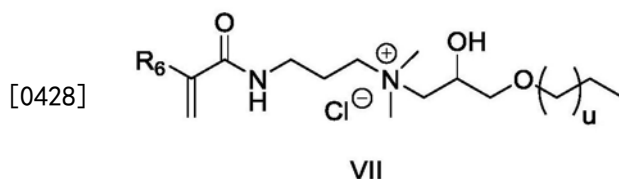
[0423] 其中 R_6 和 R_7 各自独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH,s是0到20的整数,Z是任何阴离子,并且 R_8 是疏水基团。

[0424] (139)如实施例(138)的方法,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0426] 其中 R_6 是H或 C_1-C_{10} 烷基,并且u是0到30的整数。

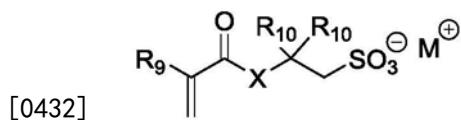
[0427] (140)如实施例(139)的方法,其中阳离子缔合单体单元衍生自式VII的单体:



[0429] 其中 R_6 是 CH_3 ,并且u是10。

[0430] (141)如实施例(126)到(128)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物包含阴离子缔合单体单元。

[0431] (142)如实施例(141)的方法,其中阴离子缔合单体单元衍生自式VIII的单体:

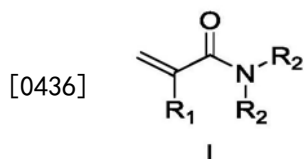


VIII

[0433] 其中 R_9 是H或 C_1-C_{10} 烷基,X是O或NH,M是任何阳离子,并且每个 R_{10} 独立地是H或疏水基团。

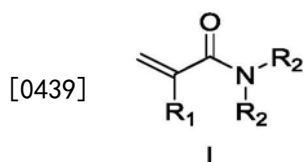
[0434] (143)如实施例(126)到(142)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物包含一种或多种选自阳离子单体单元、阴离子单体单元、非离子单体单元以及其组合的额外单体单元。

[0435] (144)如实施例(143)的方法,其中额外单体单元衍生自选自式I的单体的单体:



[0437] 其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基,并且每个 R_2 独立地是H或有机基团;丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、N-乙烯基吡咯烷酮(“NVP”)、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、乙烯基甲酰胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵(“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯(“DMAEM.BCQ”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸(“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸;其盐;以及其组合。

[0438] (145)如实施例(143)或(144)的方法,其中额外单体单元衍生自式I的单体:



[0440] 其中 R_1 是H或 C_1-C_4 烷基,并且每个 R_2 独立地是H或有机基团。

[0441] (146)如实施例(145)的方法,其中有机基团是 C_1-C_6 烷基。

[0442] (147)如实施例(145)的方法,其中额外单体单元衍生自丙烯酰胺。

[0443] (148)如实施例(146)的方法,其中额外单体单元衍生自甲基丙烯酰胺。

[0444] (149)如实施例(144)的方法,其中所述额外单体单元是衍生自选自以下的单体的阳离子单体单元:丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEA”)、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯(“DMAEM”)、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺(“DMPMA”)、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺(“DMPA”)、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“MAPTAC”)、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵(“APTAC”)、氯化二烯丙基二甲基铵(“DADMAC”)、二烯丙基胺、氯化2-(丙烯酰氧

基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEA.MCQ”)、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEM.MCQ”)、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEA.BCQ”)、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 (“DMAEM.BCQ”)、其盐以及其组合。

[0445] (150) 如实施例(149)的方法,其中额外单体单元衍生自氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵 (“DMAEA.MCQ”)。

[0446] (151) 如实施例(149)的方法,其中额外单体单元衍生自氯化二烯丙基二甲基铵 (“DADMAC”)。

[0447] (152) 如实施例(144)的方法,其中所述额外单体单元是衍生自选自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (“AMPS”)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸 (“AMBS”)、[2-甲基-2-[(1-侧氧基-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、其盐以及其组合的单体阴离子单体单元。

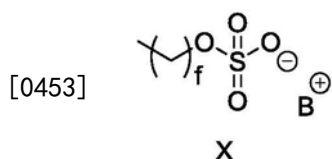
[0448] (153) 如实施例(152)的方法,其中额外单体单元衍生自丙烯酸。

[0449] (154) 如实施例(152)的方法,其中额外单体单元衍生自丙烯酸钠。

[0450] (155) 如实施例(126)到(154)中任一项的方法,其中湿凝胶包含一种或多种表面活性剂。

[0451] (156) 如实施例(155)的方法,其中表面活性剂是阴离子表面活性剂。

[0452] (157) 如实施例(156)的方法,其中阴离子表面活性剂是式X的硫酸盐:

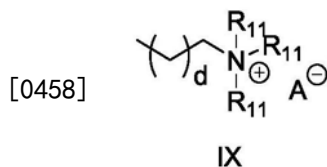


[0454] 其中B是任何阳离子,并且f是7到35的整数。

[0455] (158) 如实施例(157)的方法,其中阴离子表面活性剂是十二烷基硫酸钠。

[0456] (159) 如实施例(155)的方法,其中表面活性剂是阳离子表面活性剂。

[0457] (160) 如实施例(159)的方法,其中阳离子表面活性剂是式IX的铵盐:



[0459] 其中每个 R_{11} 独立地是H或 C_1-C_{10} 烷基,A是任何阴离子,并且d是6到34的整数。

[0460] (161) 如实施例(160)的方法,其中阳离子表面活性剂是十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵、十六烷基三甲基铵或其组合。

[0461] (162) 如实施例(155)的方法,其中表面活性剂是非离子的。

[0462] (163) 如实施例(162)的方法,其中非离子表面活性剂是包含环氧乙烷、环氧丙烷或其组合的嵌段或无规聚合物。

[0463] (164) 如实施例(163)的方法,其中聚合物具有式XI:

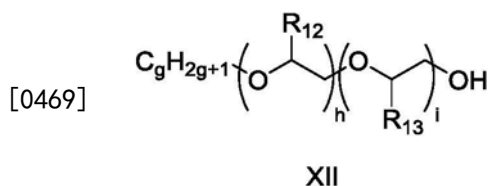
[0464] $HO(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_cH$,

[0465] XI

[0466] 其中a、b和c是约2到约200范围内的整数,并且a、b和c相同或不同。

[0467] (165) 如实施例(164)的方法,其中非离子表面活性剂是 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$ 。

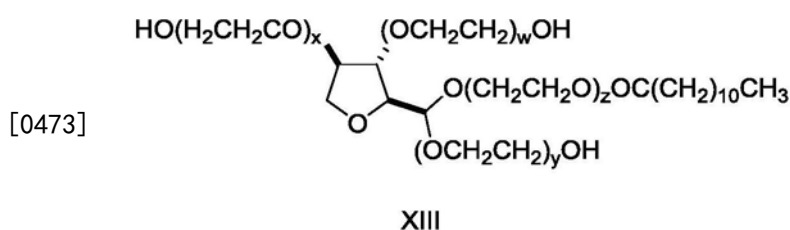
[0468] (166) 如实施例(165)的方法,其中非离子表面活性剂具有式XII:



[0470] 其中g是约6到约50范围内的整数,每个 R_{12} 和 R_{13} 独立地是H或 C_1 - C_4 烷基,并且h和i独立地是0到约100范围内的整数。

[0471] (167) 如实施例(166)的方法,其中非离子表面活性剂是式 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OC}_2\text{H}_4)_h\text{OH}$ 的聚乙二醇十八烷基醚,其中h'是约2到约200范围内的整数。

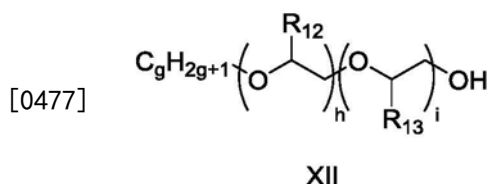
[0472] (168) 如实施例(162)的方法,其中非离子表面活性剂具有式XIII:



[0474] 其中w、x、y和z是约0到约50的整数,并且w、x、y和z相同或不同。

[0475] (169) 如实施例(168)的方法,其中非离子表面活性剂是TWEEN[®]20表面活性剂,即 $w+x+y+z=20$ 。

[0476] (170) 如实施例(166)的方法,其中非离子表面活性剂具有式XII:



[0478] 其中g是约6到约50范围内的整数,i是0, R_{12} 是H,并且h是约2到约30范围内的整数。

[0479] (171) 如实施例(170)的方法,其中非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)月桂醇、聚乙氧基(25)鲸蜡醇、聚乙氧基(25)硬脂醇、聚乙氧基(25)山嵛醇或其组合。

[0480] (172) 如实施例(171)的方法,其中非离子表面活性剂是聚乙氧基(25)鲸蜡醇和聚乙氧基(25)硬脂醇的混合物。

[0481] (173) 如实施例(155)到(172)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物在表面活性剂存在下形成。

[0482] (174) 如实施例(126)到(172)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物在不存在表面活性剂的情况下形成。

[0483] (175) 如实施例(174)的方法,其中将一种或多种表面活性剂加入到粉末中。

[0484] (176) 如实施例(126)到(175)中任一项的方法,其中中值粒度为至少300微米的粉末在室温下于一小时内以400rpm通过笼式搅拌器搅拌,完全可溶为至多1重量%的水溶液。

[0485] (177) 如实施例(126)到(154)中任一项的方法,其中中值粒度为至少300微米的粉

末微溶于水(即,在室温下于一小时内不能完全溶解为1重量%的水溶液)。

[0486] (178)如实施例(126)到(177)中任一项的方法,其中一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约200kDa到约2,000kDa。

[0487] (179)如实施例(178)的方法,其中一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约500kDa到约2,000kDa。

[0488] (180)如实施例(179)的方法,其中一种或多种缔合聚合物的重均分子量为约800kDa到约2,000kDa。

[0489] (181)如实施例(126)到(180)中任一项的方法,其中粉末的固有粘度为约0.05dL/g到约7dL/g。

[0490] (182)如实施例(181)的方法,其中粉末的固有粘度为约0.5dL/g到约5dL/g。

[0491] (183)如实施例(126)到(182)中任一项的方法,其中粉末的哈金斯常数为约0.3到约10。

[0492] (184)如实施例(183)的方法,其中粉末的哈金斯常数为约0.3到约5。

[0493] 以下实例进一步说明本发明,但当然不应解释为以任何方式限制其范围。

[0494] 实例1

[0495] 作为对照提供的本实例证实由低分子量聚合物呈现出对无法机械加工成粉末的影响,所述低分子量聚合物无法通过缔合单体单元或表面活性剂形成网络状。

[0496] 以下列方式合成包含95/5摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ的聚合物1(对照):

[0497] 将含有34重量%的95/5摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ、偶氮引发剂、链转移剂、缓冲剂和螯合剂的单体混合物的pH为2-5的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1×10^6 g/mol的目标分子量。所得聚合物凝胶太软并且太粘,不能在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工。将所得聚合物凝胶在托盘上手工分成小块并且在85℃下的烘箱中干燥以去除水分,并且然后在30℃下在1.0N NaNO₃溶液中研磨成固有粘度为3.20dg/L并且哈金斯常数为0.31的粉末。重均分子量通过水解(以400rpm在笼式搅拌器下使用0.1重量%的pH为12的NaOH溶液维持一小时)所得聚合物,然后进行尺寸排阻色谱来测定。

[0498] 从表1中阐述的结果显而易见,低分子量聚合物1缺乏通过缔合单体的暂时形成网络状,不能机械加工以形成粉末。通过需要手工分割软和粘的聚合物的程序进一步证明了这一点。

[0499] 表1

	聚合物	固有粘度 (dg/L)	哈金斯常数	重均分子量(kDa)	可加工的湿凝胶
[0500]	1	3.20	0.31	930	否
	2	2.91	1.05	820	是
	3	1.96	1.36	490	是

[0501] 实例2

[0502] 本实例证实由低分子量聚合物呈现出对机械加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物包含通过缔合单体单元和表面活性剂的暂时形成网络状。

[0503] 以下列方式合成包含94.94/5/0.06摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA的聚合物2:

[0504] 将含有34重量%的94.94/5/0.06摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER[®]单体;55%活性;德国埃森赢创工业公司)、1重量%的PLURONIC[®] F127表面活性剂(新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司)、偶氮引发剂、链转移剂、缓冲剂和螯合剂的单体混合物的pH为2-5的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1×10^6 g/mol的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得聚合物凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以将水分含量降低到约10重量%,并且然后在30℃下在1N NaNO₃溶液中研磨成固有粘度为2.91dg/L并且哈金斯常数为1.05的粉末。重均分子量通过水解(以400rpm在笼式搅拌器下使用0.1重量%的pH为12的NaOH溶液维持一小时)所得聚合物,然后进行尺寸排阻色谱来测定。

[0505] 从表1中阐述的结果显而易见,包含暂时形成网络状的低分子量聚合物2能够机械加工以形成粉末。通过允许使用切割研磨机加工湿凝胶的程序进一步证明了这一点。

[0506] 实例3

[0507] 本实例证实通过低分子量聚合物呈现出对加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物包含通过缔合单体单元和表面活性剂的暂时形成网络状。

[0508] 以下列方式合成包含94.84/5/0.12摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA的聚合物3:

[0509] 将含有34重量%的94.8/5/0.12摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER[®]单体;55%活性;德国埃森赢创工业公司)、1重量%的PLURONIC[®] F127表面活性剂(新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司)、偶氮引发剂、链转移剂、缓冲剂和螯合剂的单体混合物的pH为2-5的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 0.5×10^6 的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得聚合物凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以将水分含量降低到约10重量%,并且然后在30℃下在1N NaNO₃溶液中研磨成固有粘度为1.96dg/L并且哈金斯常数为1.36的粉末。重均分子量通过水解(以400rpm在笼式搅拌器下使用0.1重量%的pH为12的NaOH溶液维持一小时)所得聚合物,然后进行尺寸排阻色谱来测定。

[0510] 从表1中阐述的结果显而易见,包含暂时形成网络状的低分子量聚合物3能够机械加工以形成粉末。通过允许使用切割研磨机加工湿凝胶的程序进一步证明了这一点。

[0511] 实例4

[0512] 本实例证实由低分子量聚合物呈现出对机械加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物包含仅通过缔合单体单元(即,在单体相中不进一步包含表面活性剂)的暂时形成网络状。

[0513] 以下列方式合成包含89.965/10/0.035摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/

C18PEG1105MA的聚合物4:

[0514] 将含有37重量%的89.965/10/0.035摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER®单体;55%活性;德国埃森赢创工业公司)、偶氮引发剂、链转移剂、缓冲剂和螯合剂的单体混合物的pH为2-5的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1.0×10^6 的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得润凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下稍微加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以将水分含量降低到约10重量%,并且然后研磨成粉末。如使用霍里巴激光散射粒度分布分析仪LA-950测定,粉末的折射率设定为1.5000,所得粉末的中值粒度为568.9微米(平均粒度为634.4)。于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,粉末不能完全溶解为1重量%的合成自来水溶液。如以30rpm在具有Spindle 62的布鲁克菲尔德模型DV-E粘度计(Brookfield Model DV-E Viscometer)上测量,呈1重量%的合成自来水溶液形式的粉末的粘度为744cps。重均分子量通过水解(以400rpm在笼式搅拌器下使用0.1重量%的pH为12的NaOH溶液维持一小时)所得聚合物,然后进行尺寸排阻色谱来测定。

[0515] 从表2中阐述的结果显而易见,不包含表面活性剂的低分子量聚合物4稍微能够进行机械加工以形成粉末。所得粉末微溶于水(即,于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,不能完全溶解为1重量%的当地自来水溶液)。

[0516] 表2

[0517]	聚合物	重均 MW (kDa)	粉末中的表面活性剂 (重量%)	可加工的湿凝胶	溶解度	1 重量%水溶液的粘度 (cps)
	4	840	0	是的(稍微)	不良	744
	5	930	2.2	是	良好	317

[0518] 实例5

[0519] 本实例证实由低分子量聚合物呈现出对机械加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物包含通过缔合单体单元和表面活性剂的暂时形成网络状。

[0520] 以下列方式合成包含89.965/10/0.035摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA的聚合物5:

[0521] 将含有37重量%的89.965/10/0.035摩尔%丙烯酰胺/DMAEA.MCQ/C18PEG1105MA (VISIOMER®单体;55%活性;德国埃森赢创工业公司)、1重量%的LutensolAT®25表面活性剂或乙氧基化的(25mol E0)C16-18脂肪醇(新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司)、偶氮引发剂、链转移剂、缓冲剂和螯合剂的单体混合物的pH为2-5的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1.0×10^6 的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得聚合物凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以将水分含量降低到约10重量%,并且然后研磨成粉末。如使用霍里巴激光散射粒度分布分析仪LA-950测

定,粉末的折射率设定为1.5000,所得粉末的中值粒度为559.7微米(平均粒度为609.3)。于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,粉末完全溶解为1重量%的合成自来水溶液。如以30rpm在具有Spindle 62的布鲁克菲尔德模型DV-E粘度计上测量,呈1重量%的合成自来水溶液形式的粉末聚合物的粘度为317cps。重均分子量通过水解(以400rpm在笼式搅拌器下使用0.1重量%的pH为12的NaOH溶液维持一小时)所得聚合物,然后进行尺寸排阻色谱来测定。通过 ^{13}C NMR光谱(图1)进一步分析聚合物5的结构,以量化聚合物中存在的哌啶-2,6-二酮的量。在氘化水中制备 ^{13}C NMR样品,并且使用配备有Z-梯度和宽带10mm探针的安捷伦爱诺瓦(Agilent Inova) 500Mhz光谱仪获得碳光谱。

[0522] 从表2中阐述的结果显而易见,包含表面活性剂的低分子量聚合物5易于进行机械加工以形成粉末。另外,于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,包含2.2重量%的表面活性剂的所得粉末完全溶解为1重量%的当地自来水溶液。

[0523] 另外,哌啶-2,6-二酮单体单元的存在可以通过 ^{13}C NMR光谱验证,在 ^{13}C NMR光谱中具有177ppm的特征峰(图1)。哌啶-2,6-二酮单体单元的相对量可以通过在177ppm处积分峰来量化,之后与指示其它单体单元的其它 ^{13}C NMR信号的积分相对比较。积分分析证实聚合物5包含7.8/90/2.1摩尔%DMAEA.MCQ-丙烯酰胺-哌啶-2,6-二酮。注意,缔合单体单元以如此低的浓度存在,使得缔合单体单元的特征峰不能由 ^{13}C NMR光谱可见。

[0524] 实例6

[0525] 作为对照提供的本实例证实由低分子量聚合物呈现出对无法机械加工成粉末的影响,所述低分子量聚合物无法通过缔合单体单元或表面活性剂形成网络状。

[0526] 以下列方式合成包含50/50摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠的聚合物6(对照):

[0527] 将含有37重量%的50/50摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠、偶氮引发剂、链转移剂和螯合剂的单体混合物的中性pH的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1.0×10^6 的目标分子量。所得聚合物湿凝胶太软并且太粘,不能在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工。将所得湿凝胶在托盘上手工分成小块并且在85℃下的烘箱中干燥以去除水分,并且然后在30℃下在1N NaNO_3 溶液中研磨成固有粘度为5.80dg/L并且哈金斯常数为0.24的粉末。通过尺寸排阻色谱测定重均分子量。

[0528] 从表3中阐述的结果显而易见,缺乏通过缔合单体单元的暂时形成网络状的低分子量聚合物6不能机械加工以形成粉末。通过需要手工分割软和粘的聚合物的程序进一步证明了这一点。

[0529] 表3

[0530]	聚合物	固有粘度 (dg/L)	哈金斯常数	替代物重均 MW (kDa)	可加工的湿凝胶
	6	5.80	0.24	1,100	否
	7	5.83	0.84	1,100	是
	8	3.49	2.49	1,100	是
	9	5.84	0.98	1,100	是

[0531] 实例7

[0532] 本实例证实由低分子量聚合物呈现出对机械加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物包含通过缔合单体单元和表面活性剂的暂时形成网络状。

[0533] 以下列方式合成包含49.9/50/0.1摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠/MAPTAC-C12衍生物的聚合物7:

[0534] 将含有37重量%的49.9/50/0.1摩尔%丙烯酰胺/MAPTAC-C12衍生物、0.5重量%的十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵(密苏里州圣路易斯西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich, St.Louis, MO))、偶氮引发剂、链转移剂和螯合剂的单体混合物的中性pH的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1.0×10^6 的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得聚合物凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以将水分含量降低到约10重量%,并且然后研磨成粉末。如使用霍里巴激光散射粒度分布分析仪LA-950测定,粉末的折射率设定为1.5000,所得粉末的中值粒度为357.1微米(平均粒度为420.1)。粉末在30℃下在1.0N NaNO_3 溶液中的固有粘度为5.83dg/L并且哈金斯常数为0.84。于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,粉末完全溶解为1重量%的合成自来水溶液。如以30rpm在具有Spindle 63的布鲁克菲尔德模型DV-E粘度计上测量,呈1重量%的合成自来水溶液形式的粉末的粘度为1976cps。使用替代物聚合物6通过尺寸排阻色谱测定重均分子量。

[0535] 从表3中阐述的结果显而易见,包含表面活性剂的低分子量聚合物7易于进行机械加工以形成粉末。另外,表4显示,于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,包含1.3重量%表面活性剂的所得粉末完全可溶为1重量%的当地自来水溶液。

[0536] 实例8

[0537] 本实例证实由低分子量聚合物呈现出对机械加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物包含通过缔合单体单元和表面活性剂的暂时形成网络状。

[0538] 以下列方式合成包含89.9/10/0.1摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠/MAPTAC-C12衍生物的聚合物8:

[0539] 将含有33重量%的89.9/10/0.1摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠/MAPTAC-C12衍生物、0.5重量%的十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵(密苏里州圣路易斯西格玛-奥德里奇)、偶氮引发剂、链转移剂和螯合剂的单体混合物的中性pH的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1.0×10^6 的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得聚合物凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以将水分含量降低到约10重量%,并且然后研磨成粉末。如使用霍里巴激光散射粒度分布分析仪LA-950测定,粉末的折射率设定为1.5000,所得粉末的中值粒度为396.2微米(平均粒度为463.6)。在30℃下在1N NaNO_3 溶液中,粉末的固有粘度为3.49dg/L并且哈金斯常数为2.49。于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,粉末完全溶解为1重量%的合成自来水溶液。如以30rpm在具有Spindle 63的布鲁克菲尔德模型DV-E粘度计上测量,呈1重量%的自来水溶液形式的粉末的粘度为2748cps。在不存在MAPTAC-C12衍生物的情况下使用由含有90/10摩尔%丙烯酰

胺/丙烯酸钠的相同合成程序形成的替代聚合物,通过尺寸排阻色谱测定重均分子量。

[0540] 从表3中阐述的结果显而易见,包含表面活性剂的低分子量聚合物8易于进行机械加工以形成粉末。另外,表4显示,于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,包含1.3重量%表面活性剂的所得粉末完全可溶为1重量%的当地自来水溶液。

[0541] 表4

[0542]	聚合物	替代物重均 MW (kDa)	粉末中的 表面活性 剂(重量 %)	可加工的湿凝 胶	溶解度	1 重量%水溶液的粘 度(cps)
	7	1,100	1.3	是	良好	1976
	8	1,100	1.3	是	良好	2748
	9	1,100	0	是	不良	1588

[0543] 实例9

[0544] 本实例证实由低分子量聚合物呈现出对机械加工成粉末的能力的影响,所述低分子量聚合物仅包含通过缔合单体单元(即,在单体相中不进一步包含表面活性剂)的暂时形成网络状。

[0545] 以下列方式合成包含49.9/50/0.1摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠/MAPTAC-C12衍生物的聚合物9:

[0546] 将含有37重量%的49.9/50/0.1摩尔%丙烯酰胺/丙烯酸钠/MAPTAC-C12衍生物、偶氮引发剂、链转移剂和螯合剂的单体混合物的中性pH的1,000g水溶液冷却到约-5℃并且用氮气脱气。用一对氧化还原剂引发并且绝热进行聚合直到单体转化率达到99.99%以上,得到 1.0×10^6 的目标分子量。维持太妃糖状稠度并且不粘的所得聚合物凝胶在切割研磨机(雷茨铣刀)中以1500rpm在1重量%(相对于聚合物凝胶的重量)石油基润滑剂的帮助下加工以形成颗粒。将湿凝胶颗粒在网格托盘中在85℃下的烘箱中干燥以去除(即,达到约10重量%的水分含量)水分,并且然后研磨成粉末。如使用霍里巴激光散射粒度分布分析仪LA-950测定,粉末的折射率设定为1.5000,所得粉末的中值粒度为385.4微米(平均粒度为446.4)。在30℃下在1N NaNO₃溶液中,粉末的固有粘度为5.84dg/L并且哈金斯常数为0.98。于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,粉末聚合物不能完全溶解为1重量%的合成自来水溶液。如以30rpm在具有Spindle 63的布鲁克菲尔德模型DV-E粘度计上测量,呈1重量%的合成自来水溶液形式的粉末的粘度为1588cps。使用替代物聚合物6通过尺寸排阻色谱测定重均分子量。

[0547] 从表4中阐述的结果显而易见,不包含表面活性剂的低分子量聚合物9能够进行机械加工以形成粉末。所得粉末微溶于水(即,于一小时内以400rpm在笼式搅拌器的搅拌下,不能完全溶解为1重量%的当地自来水溶液)。

[0548] 实例10

[0549] 本实例证实实用包含缔合性网络状聚合物的粉末通过缔合单体单元和表面活性剂处理的纸张所呈现出对纸张干燥强度的影响。

[0550] 将聚合物2(根据实例2制备)和聚合物3(根据实例3制备)溶解于水中并且以各种浓度投配到纤维素纤维浆料中。然后将处理过的纤维加入到手抄纸模具中并且通过筛网排出以形成湿纤维垫。将垫从筛网上拉起、压制并且干燥,得到成品纸张。测试纸张的拉伸强

度和抗压强度,并且结果分别阐述于图2和3中。另外,提供Nalco 64114(即乙醛酸化的聚丙烯酰胺聚合物)(一种已确立的商业强度剂)的拉伸强度和抗压强度用于比较。

[0551] 如图2和3所证实,聚合物2和聚合物3在拉伸强度和抗压强度方面呈现出令人满意的强度特性,优于标准物Nalco 64114(即乙醛酸化的聚丙烯酰胺聚合物)(对照)。

[0552] 实例11

[0553] 本实例证实实用包含缔合性网络状聚合物的粉末通过缔合单体单元和表面活性剂处理的纸张所呈现出对纸张干燥强度的影响。

[0554] 将聚合物1(对照,根据实例1制备)和聚合物2(根据实例2制备)溶解于水中并且以各种浓度投配到纤维素纤维浆料中。然后将处理过的纤维加入到手抄纸模具中并且通过筛网排出以形成湿纤维垫。将垫从筛网上拉起、压制并且干燥,得到成品纸张。测试纸张的拉伸强度,并且结果阐述于图4中。

[0555] 如图4所证实,聚合物2相对于低分子量聚合物1(对照)呈现出改善的拉伸强度,所述低分子量聚合物缺乏通过缔合单体单元形成的网络状。

[0556] 本文引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)均通过引用并入本文,其程度如同每篇参考文献被单独并且具体地指出通过引用并入并且在本文中被整体阐述。

[0557] 除非本文另外指出或明显与上下文相矛盾,否则在描述本发明的上下文中(尤其是在以下权利要求书的上下文中),使用的术语“一(a/an)”和“所述”和“至少一个”以及类似指示物应解释为涵盖单数与复数两种。除非本文另外指出或明显与上下文相矛盾,否则在一个或多个条目的清单后使用的术语“至少一个”(例如“A和B中的至少一个”)应解释为意指一个选自所列条目的条目(A或B)或所列条目中的两个或更多个的任何组合(A及B)。除非另外指出,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应解释为开放性术语(即,意指“包括但不限于”)。除非在本文中另外指示,否则对本文中值范围的叙述仅意图充当个别提及属于所述范围的每一单独值的速记方法,并且每一单独值并入本说明书中,如同在本文中个别地叙述一般。除非在本文中另外指出或另外明显与上下文相矛盾,否则本文所描述的所有方法可以按任何合适的顺序进行。除非另外主张,否则使用任何及所有实例或本文提供的示例性语言(例如,“如”)仅意欲更好地阐明本发明并且并不对本发明的范围施加限制。本说明书中的任何语言均不应解释为任何未主张的要素是实践本发明必不可少的。

[0558] 本文中描述了本发明的优选实施例,包括本发明人已知进行本发明的最佳模式。在阅读前面的描述之后,那些优选实施例的变化对于本领域的普通技术人员来说可以变得显而易见。发明人期望技术人员适当地采用这样的变化,并且发明人希望本发明以不同于本文具体描述的方式来实施。因此,本发明包括适用法律所允许的所附权利要求书中记载的主题的所有修改和等同内容。此外,除非本文另有说明或者与上下文明显矛盾,否则本发明涵盖上述要素在其所有可能变型中的任何组合。

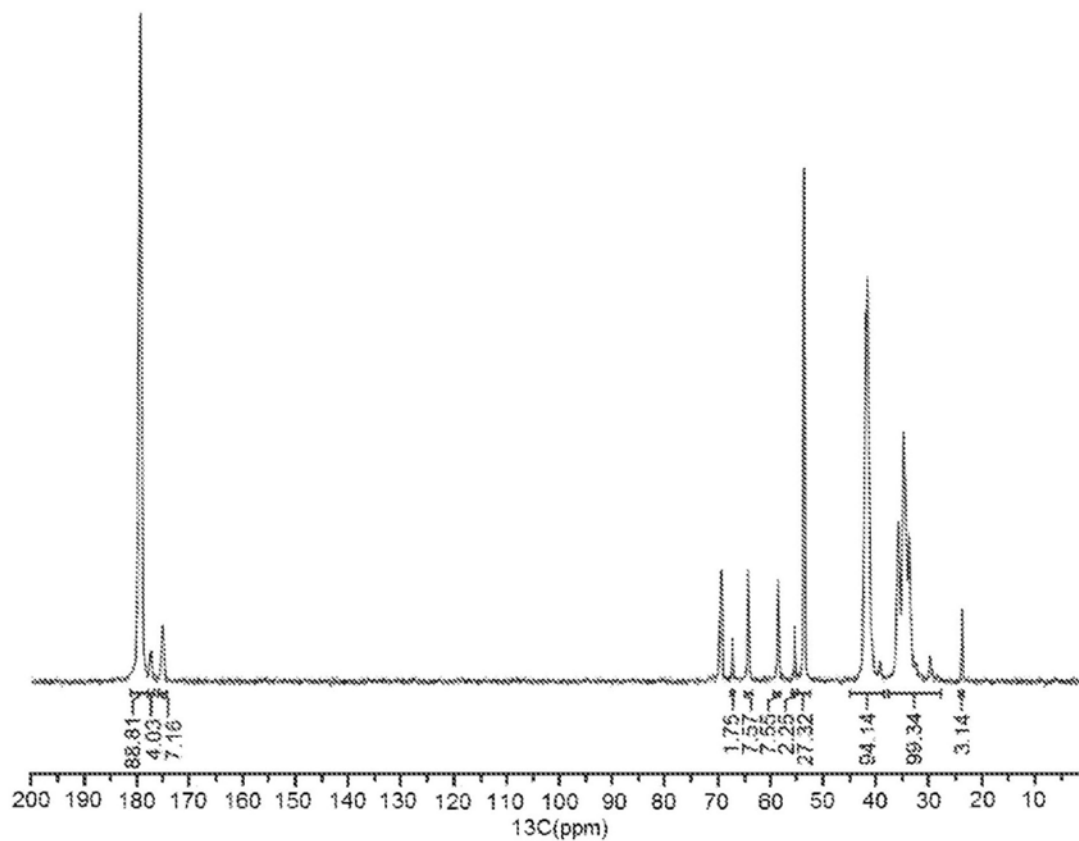


图1

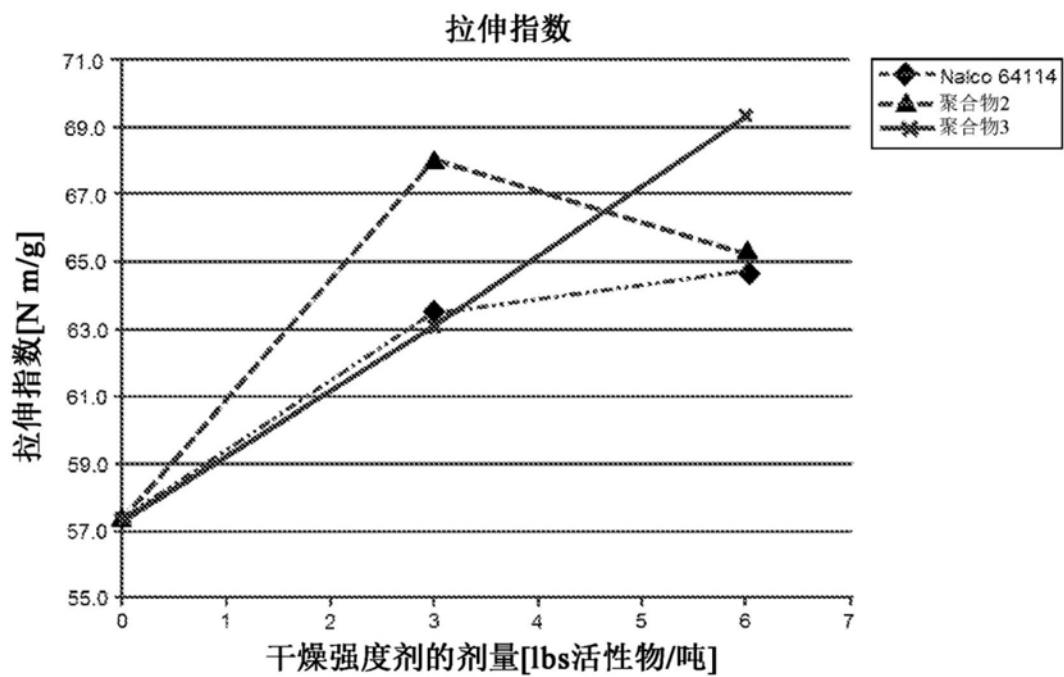


图2

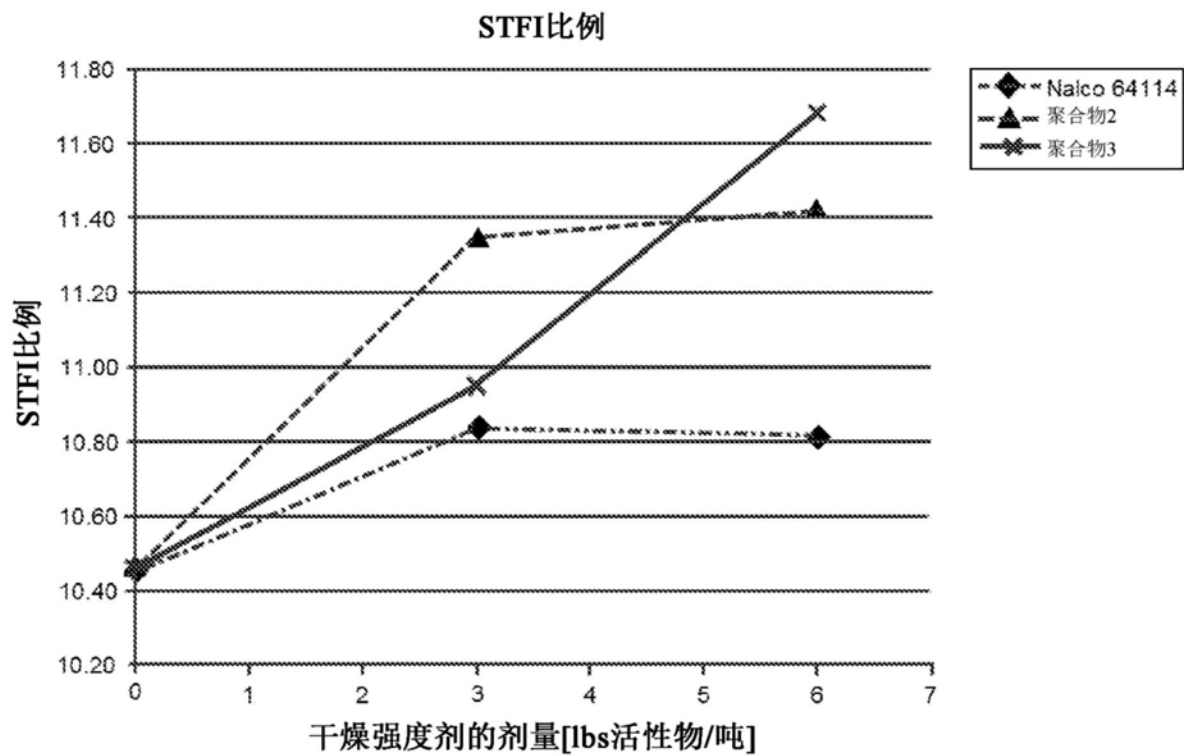


图3

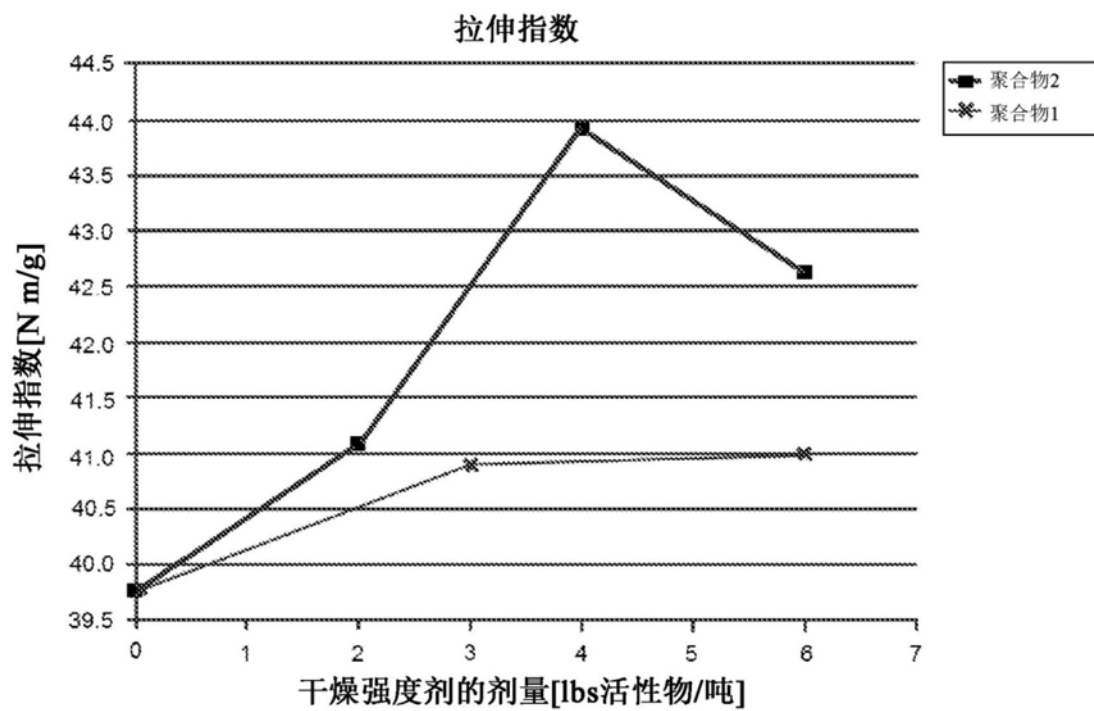


图4