

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0096170 (43) 공개일자 2017년08월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 220/18</i> (2006.01) <i>C08F 216/12</i> (2006.01) <i>C08F 220/20</i> (2006.01) <i>C08F 220/56</i> (2006.01) <i>C08F 226/10</i> (2006.01) <i>C08K 3/34</i> (2006.01) <i>C08K 5/06</i> (2006.01) <i>C08K 5/5333</i> (2006.01) <i>C08L 29/04</i> (2006.01) <i>C09K 8/24</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08F 220/18</i> (2013.01) <i>C08F 216/125</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-7019926 (22) 출원일자(국제) 2015년12월14일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2017년07월17일 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/065495 (87) 국제공개번호 WO 2016/100183 국제공개일자 2016년06월23일 (30) 우선권주장 62/093,024 2014년12월17일 미국(US)		(71) 출원인 루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드 미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247) (72) 발명자 리, 동추이 미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247) 수, 수이-젠, 레이몬드 미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 96 항

(54) 발명의 명칭 계면활성제 반응성 에멀전 중합 마이크로-겔

(57) 요약

계면활성제와 함께 항복 응력 유체를 형성시킬 수 있는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머를 함유하는 안정한 수성 조성물이 개시된다. 항복 응력 유체는 전해질, 펄프, 방향제 및/또는 유기산 보존제의 존재 하에 불용성 물질들을 현탁시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/20 (2013.01)
C08F 220/56 (2013.01)
C08F 226/10 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 5/06 (2013.01)
C08K 5/5333 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C09K 8/24 (2013.01)
C08K 2201/001 (2013.01)

(72) 발명자

리, 시난

미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)

차리, 크리쉬난

미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 하나 이상의 친수성 모노머,
 (ii) 하나 이상의 소수성 모노머, 및
 (iii) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 약 0.01 내지 약 5 중량%의, 하나 초과와 불포화 모이어티(moiety)를 함유하는 하나 이상의 양친매성 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합된 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물.

청구항 2

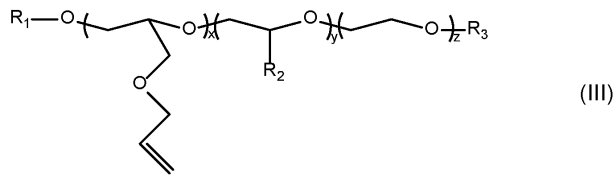
제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 양친매성 가교제의 하나 초과와 반응성 모이어티가 하나 이상의 알릴기를 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 양친매성 가교제의 하나 초과와 반응성 모이어티가 둘 이상의 알릴기를 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 양친매성 가교제가 하기 화학식 (III)의 화합물인 폴리머 조성물:



상기 식에서,

R_1 은 C_{10-24} 알킬, 알크아릴, 알케닐, 또는 사이클로알킬이고;

R_2 는 CH_3 , CH_2CH_3 , C_6H_5 , 또는 $C_{14}H_{29}$ 이고;

R_3 는 H 또는 $Z^- M^+$ 이고;

Z^- 는 SO_3^- , 또는 PO_3^{2-} 이고;

M^+ 은 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , 또는 알칸올아민이고;

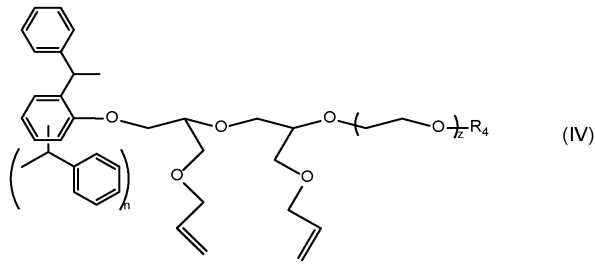
x는 2-10이고;

y는 0-200이고;

z는 4-200이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 양친매성 가교제가 하기 화학식 (IV)의 화합물인 폴리머 조성물:



상기 식에서,

n은 1 또는 2이고;

z는 일 양태에서 4 내지 40, 또 다른 양태에서 5 내지 38, 및 추가의 양태에서 10 내지 20이고;

R₄는 H, SO₃⁻M⁺ 또는 PO₃⁻M⁺이고, M은 Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 또는 알칸올아민으로부터 선택된다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 입체 안정화제(steric stabilizer)를 추가적으로 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 7

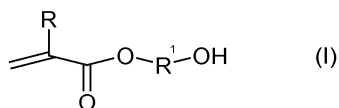
제6항에 있어서, 입체 안정화제가 부분 가수분해된 폴리비닐 알코올인 폴리머 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 모노머가 하이드록시(C₁-C₅)알킬 (메트)아크릴레이트, N-비닐 아미드, 아미노 기 함유 모노머, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; 상기 소수성 모노머가 1 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 알코올을 갖는 (메트)아크릴산의 에스테르, 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르, 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 알코올의 비닐 에테르, 비닐 방향족 모노머, 비닐 할라이드, 비닐리텐 할라이드, 회합성 모노머(associative monomer), 반-소수성 모노머, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 폴리머 조성물.

청구항 9

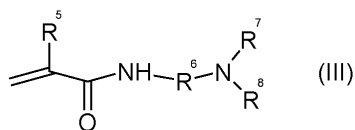
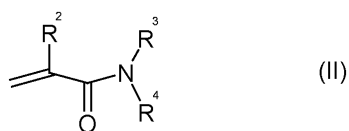
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록시(C₁-C₅)알킬 (메트)아크릴레이트가 하기 화학식으로 표현되는 하나 이상의 화합물로부터 선택되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, R'은 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 2가 알킬렌 모이어티이고, 알킬렌 모이어티는 하나 이상의 메틸 기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아미노 기 함유 모노머가 (메트)아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드 및 하기 화학식으로 구조적으로 표현되는 하나 이상의 모노머로부터 선택되는 폴리머 조성물:



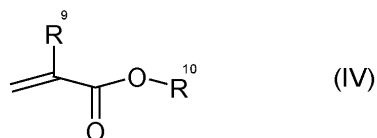
상기 식에서, R²는 수소 또는 메틸이고, R³는 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₅ 알킬 및 C₁ 내지 C₅ 하이드록시알킬로부터 선택되고, R⁴는 독립적으로 C₁ 내지 C₅ 알킬 또는 C₁ 내지 C₅ 하이드록시알킬로부터 선택되고, R⁵는 수소 또는 메틸이고, R⁶는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌이고, R⁷은 독립적으로 수소 또는 C₁ 또는 C₅ 알킬로부터 선택되고, R⁸은 독립적으로 C₁ 내지 C₅ 알킬, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 N-비닐 아미드가 락탐 고리 모이어티에서 4 내지 9개의 원자를 함유하는 N-비닐락탐으로부터 선택되고, 고리 탄소 원자가 하나 이상의 C₁-C₃ 저급 알킬 기로 치환되거나 비치환될 수 있는 폴리머 조성물.

청구항 12

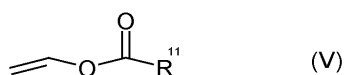
제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 내지 30개의 탄소를 함유하는 알코올을 갖는 (메트)아크릴 산의 에스테르가 하기 화학식으로 표현되는 하나 이상의 화합물로부터 선택되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R⁹는 수소 또는 메틸이고, R¹⁰은 C₁ 내지 C₂₂ 알킬이다.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 카복실산의 비닐 에스테르가 하기 화학식으로 표현되는 하나 이상의 화합물로부터 선택되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R¹¹는, 알킬 또는 알케닐일 수 있는 C₁ 내지 C₂₂ 지방족 기이다.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 알코올의 비닐 에테르가 하기 화학식으로 표현되는 하나 이상의 화합물로부터 선택되는 폴리머 조성물:



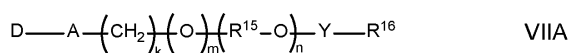
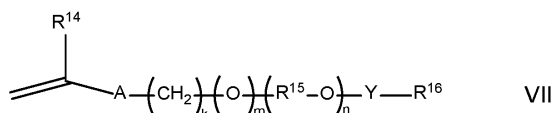
상기 식에서, R^{13} 는 C_1 내지 C_{22} 알킬이다.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합성 모노머가 (i) 에틸렌성 불포화 말단 기 부분; (ii) 폴리옥시알킬렌 중간-섹션 부분, 및 (iii) 8 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 소수성 말단 기 부분을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 16

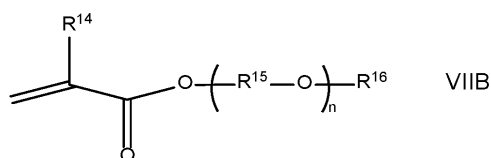
제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합성 모노머가 하기 화학식 VII 및/또는 VIIA로 표현되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이고; A는 $-CH_2C(O)O-$, $-C(O)O-$, $-O-$, $-CH_2O-$, $-NHC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-Ar-$, $(CE_2)_z-NHC(O)O-$, $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$, 또는 $-CH_2CH_2NHC(O)-$ 이며; Ar은 2가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타내며; $(R^{15}-O)_n$ 은 C_2-C_4 옥시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리머일 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 2가 알킬렌 모이어티이며; n은 일 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 10 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 15 내지 약 60 범위의 정수이며; Y는 $-R^{15}O-$, $-R^{15}NH-$, $-C(O)-$, $-C(O)NH-$, $-R^{15}NHC(O)NH-$, 또는 $-C(O)NHC(O)-$ 이며; R^{16} 은 C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, C_8-C_{30} 카보시클릭 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페닐, 및 아릴-치환된 C_2-C_{30} 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이며; R^{16} 알킬 기, 아릴 기, 페닐 기는 임의로 하이드록실 기, 알콕실 기, 벤질 기, 스티릴 기, 및 할로젠 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합성 모노머가 하기 화학식 VIIB로 표현되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 및 C_4H_8 로부터 독립적으로 선택된 2가 알킬렌 모이어티이며; n은 약 10 내지 약 60 범위의 정수를 나타내고; $(R^{15}-O)_n$ 는 랜덤 또는 블록 배치로 배열될 수 있고; R^{16} 은 C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, C_8-C_{30} 카보시클릭 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페

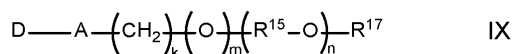
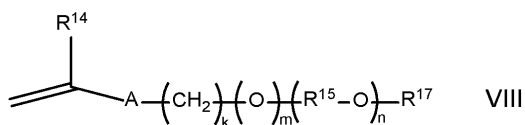
닐, 및 아릴-치환된 C_2-C_{30} 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이며; R^{16} 알킬 기, 아릴 기, 페닐 기는 임의로 하이드록실 기, 알콕실 기, 벤질 기, 스티릴 기, 및 할로젠 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반-소수성 모노머가 (i) 에틸렌성 불포화 말단 기 부분; (ii) 폴리옥시알킬렌 중간-섹션 부분, 및 (iii) 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기로부터 선택된 말단 기 부분을 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 19

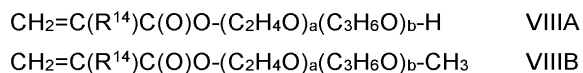
제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반-소수성 모노머가 하기 화학식 VIII 및 IX로 표현되는 하나 이상의 모노머로부터 선택되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; A는 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-$, $(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ 이며; Ar은 2가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 은 C_2-C_4 옥시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리머일 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 2가 알킬렌 모이어티이며; n은 일 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 5 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60 범위의 정수이며; R^{17} 은 수소 및 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 기로부터 선택되며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타낸다.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반-소수성 모노머가 하기 화학식 VIIIA 및 VIIIB로 표현되는 하나 이상의 모노머로부터 선택되는 폴리머 조성물:



상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며, "a"는 일 양태에서 0 또는 2 내지 약 120, 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, "b"는 일 양태에서 약 0 또는 2 내지 약 120, 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, 단 "a" 및 "b"는 동시에 0 일 수 없다.

청구항 21

제20항에 있어서, b가 0인 폴리머 조성물.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가 30 중량% 이상의 상기 친수성 모노머(들) 및 5 중량% 이상의 상기 소수성 모노머를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양친매성 폴리머가 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 약 0.01 내지 약 1 중량%로 상기 폴리머에 도입되기에 충분한 양으로 존재하는 통상적인 가교제를 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 통상적인 가교제가 평균 약 3개의 가교가능한 불포화 모이어를 함유하는 폴리머 조성물.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 혼합물이 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 약 0.01 내지 약 0.3 중량%로 상기 폴리머에 도입되기에 충분한 양으로 존재하는 통상적인 가교제를 포함하는 폴리머 조성물.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 통상적인 가교제가 트리메틸올프로판의 폴리알릴 에테르, 펜타에리트리톨의 폴리알릴 에테르, 수크로오스의 폴리알릴 에테르, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 폴리머 조성물.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 통상적인 가교제가 펜타에리트리톨 디알릴 에테르, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르, 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르; 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 폴리머 조성물.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가 에멀전 폴리머인 폴리머 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, 안정화 계면활성제 또는 이들의 반응성 유도체의 존재하에 제조되는 폴리머 조성물.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 혼합물이 보호 콜로이드의 존재하에 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 60 중량%의 하나 이상의 C_1-C_4 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 70 중량%의 하나 이상의 C_1-C_{12} 알킬 (메트)아크릴레이트 또는 약 10 내지 약 70 중량%의 하나 이상의 C_1-C_5 알킬 (메트)아크릴레이트;
- c) 약 0, 1, 5 또는 15 내지 약 40 중량%의 하나 이상의 C_1-C_{10} 카복실산의 비닐 에스테르;
- d) 약 0, 1, 5 또는 15 내지 약 30 중량%의 비닐 락탐(예를 들어, 비닐 피롤리돈);
- e) 약 0, 0.1, 1, 5, 또는 7 내지 약 15 중량%의 하나 이상의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및

f) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 60 중량%의 하나 이상의 C_1-C_4 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트;
- c) 약 10 내지 약 35 중량%의 부틸 아크릴레이트;
- d) 약 0, 1, 5 또는 15 내지 약 25 중량%의, 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 및 비닐 발레레이트로부터 선택된 카복실산의 비닐 에스테르;
- e) 약 0, 1 또는 15 내지 약 30 중량%의 비닐 피롤리돈;
- f) 약 0, 0.1, 1, 5 또는 7 내지 약 15 중량%의 하나 이상의 회합성 모노머 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및
- g) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트;
- c) 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트;
- d) 약 0, 1, 또는 15 내지 약 25 중량%의 비닐 피롤리돈;
- e) 약 0 또는 15 내지 약 25 중량%의 비닐 아세테이트;
- f) 약 0, 0.1, 1, 5 또는 7 내지 약 10 중량%의 하나 이상의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및
- g) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 40 중량%의 에틸 아크릴레이트;
- c) 약 10 내지 약 20 중량%의 부틸 아크릴레이트;
- d) 약 0.1 내지 약 10 중량%의 하나 이상의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및
- e) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지

약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트;
- c) 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트;
- d) 약 1 내지 약 15 중량%의 하나 이상의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및
- e) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 35 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트;
- c) 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트;
- d) 약 15 내지 약 25 중량%의 비닐 피롤리돈;
- e) 약 15 내지 약 25 중량%의 비닐 아세테이트 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및
- f) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 37

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가

- a) 약 20 내지 약 40 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트;
- b) 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트;
- c) 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트;
- d) 약 15 내지 약 25 중량%의 비닐 피롤리돈;
- e) 약 1 내지 약 5 중량%의 하나 이상의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및
- e) (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로) 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의, 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 상기 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 가교제를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합되는 폴리머 조성물.

청구항 38

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머 조성물 중의 상기 회합성 모노머가 라우릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세로틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 펠리실 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트로부터 선택되고, 모노머의 폴리에톡실화된 부분이 일 양태에서 약 2 내지 50개의 에틸렌 옥사이드 단위, 다른 양태에서, 약 10개 내지 40개, 또 다른 양태에서 약 15개 내지 30개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 폴리머 조성물.

청구항 39

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 모노머가 전체 모노머들의 총 중량을 기준으로 0 내지 5 중량%의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모노머를 추가로 포함하는 모노머 조성물로부터 제조되는 폴리머 조성물.

청구항 40

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가 일 양태에서 5 중량% 미만, 다른 양태에서 3 중량% 미만, 다른 양태에서 1 중량% 미만, 또 다른 양태에서 0.5 중량% 미만, 추가적인 양태에서 0.1 중량% 미만, 다른 양태에서 0.05 중량% 미만, 및 또 다른 양태에서 0 중량%의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모노머를 함유하는 모노머 조성물로부터 제조되는 폴리머 조성물.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가 일 양태에서 5 중량% 미만, 다른 양태에서 3 중량% 미만, 다른 양태에서 1 중량% 미만, 또 다른 양태에서 0.5 중량% 미만, 추가적인 양태에서 0.1 중량% 미만, 다른 양태에서 0.05 중량% 미만, 및 또 다른 양태에서 0 중량%의 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 혼합물들을 함유하는 모노머 조성물로부터 제조되는 폴리머 조성물

청구항 42

(A) 물;

(B) 약 0.1 내지 약 5 중량%의 제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 비이온성 양친매성 폴리머; 및

(C) 항복 응력 유체의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 70 중량%의 하나 이상의 계면활성제를 포함하는, 항복 응력 유체 조성물.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 폴리머의 농도가 약 0.5 내지 약 3 중량%의 범위인 조성물.

청구항 44

제42항 또는 제43항에 있어서, 하나 이상의 계면활성제가 음이온성, 양이온성, 양쪽성, 비이온성, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 항복 응력 조성물.

청구항 45

제42항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 계면활성제가 음이온성 계면활성제로부터 선택되는 조성물.

청구항 46

제42항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 계면활성제가 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제로부터 선택되는 조성물.

청구항 47

제42항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 에톡실화되는 조성물.

청구항 48

제39항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 평균 1 내지 3몰의 에톡실화 부분을 함유하는 조성물.

청구항 49

제42항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 평균 1 내지 2 몰의 에톡실화 부분을 함유하는 조성물.

청구항 50

제42항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 소듐 도데실 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 라우레트 설페이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 조성물.

청구항 51

제42항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 양쪽성 계면활성제가 코카미도프로필 베타인인 조성물.

청구항 52

제42항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 폴리머 및 하나 이상의 계면활성제가 에틸렌 옥사이드 모이어티를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.

청구항 53

제42항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제의 농도가 항복 응력 유체의 중량을 기준으로 25 중량% 미만(활성물)인 조성물.

청구항 54

제42항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제의 농도가 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 6 내지 약 20 중량%(활성 물질)의 범위인 조성물.

청구항 55

제30항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 계면활성제 대 양쪽성 계면활성제의 비(활성 물질)가 일 양태에서 10:1 내지 약 2:1, 및 또 다른 양태에서 9:1, 8:1, 7:1 6:1, 5:1, 4.5:1, 4:1, 또는 3:1인 조성물.

청구항 56

제30항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 고형물의 양이 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 3 중량%의 범위인 조성물.

청구항 57

제42항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력 유체의 상기 항복 응력이 1 mPa 이상인 조성물.

청구항 58

제42항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력 유체의 상기 항복 응력이 0.5 Pa 이상인 조성물.

청구항 59

제42항 내지 제58항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력 유체의 상기 항복 응력이 1 Pa 이상인 조성물.

청구항 60

제42항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력이 1Hz 내지 0.001Hz의 주파수 범위로부터 선택된 고정 주파수에서 측정되는 조성물.

청구항 61

제42항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력 유체가 23℃에서 한 달 이상 동안 0.5 내지 1.5 mm의 크기의 비드를 현탁시킬 수 있고, 비드 물질과 물의 비중의 차이가 ± 0.01 내지 0.5인 조성물.

청구항 62

제42항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 23℃에서 한 달 이상 동안 0.5 내지 300 μm 의 크기의 마이크로캡슐을 현탁시킬 수 있고, 마이크로캡슐 비드와 물의 비중의 차이가 ± 0.2 내지 0.5인 조성물.

청구항 63

제42항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력이 2 내지 14 범위의 pH에 실질적으로 독립적인 조성물.

청구항 64

제42항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 항복 응력이 3 내지 10 범위의 pH에 실질적으로 독립적인 조성물.

청구항 65

제42항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 50 또는 그 미만의 비탁법 혼탁도 단위(nephelometric turbidity unit: NTU)를 지나는, 항복 응력 조성물.

청구항 66

제42항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가 소듐 라우릴 설페이트 및 0.1 중량%의 소듐 클로라이드의 존재하에 선형 차원으로 2.5배 이상의 유사 팽윤(plateau swelling)을 나타내는 입자의 형태인 조성물.

청구항 67

제42항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 광 투과율(percent optical transmission)이 10% 이상인 조성물.

청구항 68

제42항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서, 광 투과율이 20% 이상인 조성물.

청구항 69

제42항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 운모 입자를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 70

제42항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 외관이 진주광택인 조성물.

청구항 71

제42항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 점도가 3 s^{-1} (reciprocal second)의 전단 속도에서 $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 미만인 조성물.

청구항 72

제42항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, 0.1 내지 1 s^{-1} 의 전단 속도에서 0.5 미만의 전단 박화 지수(shear thinning index)를 지나는 조성물.

청구항 73

제42항 내지 제72항 중 어느 한 항에 있어서, 탄성 계수가 고정 주파수에서 임계 응력 미만의 진동 응력에서 점도 계수보다 큰 조성물.

청구항 74

제42항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서, 전해질을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 75

제65항에 있어서, 상기 전해질이 칼륨 피로포스페이트, 칼륨 트리폴리포스페이트, 소듐 또는 칼륨 시트레이트, 칼슘 클로라이드 및 칼슘 브로마이드, 아연 할라이드, 바륨 클로라이드 칼슘 니트레이트, 칼륨 클로라이드, 소듐 클로라이드, 칼륨 요오다이드, 소듐 브로마이드, 및 암모늄 브로마이드, 알칼리 금속 또는 암모늄 니트레이트, 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는 조성물.

청구항 76

제65항에 있어서, 전해질의 양이 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 4 중량%의 범위인 조성물.

청구항 77

제42항 내지 제76항 중 어느 한 항에 있어서, 유기산 및 이의 염들로부터 선택되는 보존제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 78

제77항에 있어서, 상기 유기산이 화학식: $R^{40}C(O)OH$ 로 표현되는 카복실산 화합물 및 이의 염으로부터 선택되며, 여기서, R^{40} 이 수소, 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유한 포화되거나 불포화된 하이드로카르빌 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 기를 나타내는 조성물.

청구항 79

제77항 또는 제78항에 있어서, 상기 유기산이 포름산, 아세트산, 프로피온산, 소르브산, 카프릴산, 및 벤조산; 및 이들의 염들; 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는 조성물.

청구항 80

제77항에 있어서, 상기 유기산이 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 말레산, 푸마르산, 락트산, 글리세르산, 타르트론산, 말산, 타르타르산, 글루콘산, 시트르산, 아스코르브산, 살리실산, 프탈산, 만델산, 벤질산; 및 이들의 염들; 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는 조성물.

청구항 81

제77항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염이 상기 산들의 알칼리 금속 및 암모늄 염들로부터 선택되는 조성물.

청구항 82

제42항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 불용성 물질, 미립자 물질, 또는 이들의 조합들을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 83

제82항에 있어서, 상기 미립자 물질이 운모, 코팅된 운모, 안료, 박피제, 비듬방지제, 클레이(clay), 팽윤 가능한 클레이(swelling clay), 라포나이트(laponite), 마이크로스폰지(microsponge), 코스메틱 비드(cosmetic bead), 코스메틱 마이크로캡슐(cosmetic microcapsule), 플레이크(flake), 방향제 마이크로캡슐, 방향제 입자, 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는 조성물.

청구항 84

제74항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼프, 방향제, 방향제 오일, 및 이들의 혼합물들을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 85

제82항에 있어서, 상기 미립자 물질이 샌드(sand), 소결된 보크사이트(sintered bauxite), 유리 볼(glass ball), 세라믹 물질, 폴리스티렌 비드, 또는 이들의 혼합물들로부터 선택되는 조성물.

청구항 86

제82항에 있어서, 상기 불용성 물질이 가스 버블, 리포솜, 실리콘, 또는 이들의 혼합물들로부터 선택되는 조성물.

청구항 87

제42항 내지 제82항 또는 제85항 중 어느 한 항에 따른 항복 응력 유체를 포함하는 지하 층(subterranean formation)의 시추(drilling)에서의 용도를 위한 시추 유체(drilling fluid).

청구항 88

제42항 내지 제82항 또는 제85항 중 어느 한 항에 따른 항복 응력 유체를 포함하는 지하 층의 파쇄에서의 용도를 위한 수압 파쇄 유체(hydraulic fracturing fluid).

청구항 89

제87항에 있어서, 프로판트(proppant)를 추가로 포함하는 수압 파쇄 유체.

청구항 90

제42항 내지 제89항 중 어느 한 항에 따른 계면활성제 조성물에 전해질을 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 4 중량% 범위의 양으로 첨가하는 것을 포함하는, 제42항 내지 제89항 중 어느 한 항에 따른 계면활성제 조성물의 점도 및 항복 응력을 상승적으로 향상시키는 방법.

청구항 91

제90항에 있어서, 상기 전해질이 무기 염으로부터 선택되는 방법.

청구항 92

제91항에 있어서, 상기 전해질이 칼륨 피로포스페이트, 칼륨 트리폴리포스페이트, 소듐 또는 칼륨 시트레이트, 칼슘 클로라이드 및 칼슘 브로마이드, 아연 할라이드들, 바륨 클로라이드 칼슘 니트레이트, 칼륨 클로라이드, 소듐 클로라이드, 칼륨 요오다이드, 소듐 브로마이드, 및 암모늄 브로마이드, 알칼리 금속 또는 암모늄 니트레이트들, 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는 방법.

청구항 93

제31항 내지 제42항 중 어느 한 항의 폴리머를 포함하는 계면활성제 조성물에 전해질을 전체 조성물의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 4 중량% 범위의 양으로 첨가하는 것을 포함하는, 제31항 내지 제42항 중 어느 한 항의 폴리머를 포함하는 계면활성제 조성물의 점도를 상승적으로 향상시키는 방법.

청구항 94

제93항에 있어서, 상기 계면활성제 조성물이 유기산 보존제 및 이의 염들을 추가로 포함하는 방법.

청구항 95

제94항에 있어서, 상기 계면활성제 조성물이 퍼폼, 방향제, 방향제 오일, 및 이들의 혼합물들을 추가로 포함하는 방법.

청구항 96

제93항 또는 제94항에 있어서, 상기 계면활성제 조성물이 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 및 이들의 혼합물들을 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원에 기술된 기술은 레올로지 개질제(rheology modifier), 및 보다 상세하게, 계면활성제 반응성 마이크로-겔을 포함하는 항복 응력 유체(yield stress fluid)에 관한 것이다. 또한, 본원에 기술된 기술은 전해질과 함께 상승적 레올로지 프로파일을 나타내는 레올로지적으로 그리고 상 안정한 계면활성제 반응성 마이크로-겔 조성물의 형성에 관한 것이다. 추가적으로, 본원에 기술된 기술은 전해질 및/또는 낮은 pH의 유기산 보존제의 존재 하에 미립자, 불용성 물질, 퍼퍽(perfume) 및 방향제를 현탁시키기 위해 넓은 pH 범위에 걸쳐 사용될 수 있는 레올로지적으로 그리고 상 안정한 계면활성제 반응성 마이크로-겔 조성물의 형성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 우리는 일상생활에서 항복 응력 유체에 의해 둘러싸여 있다. 간단히 기술하면, 항복 응력 유체는, 유체가 흐르게 되는 시점까지 유체 상에 충분한 응력이 가해질 때까지는 비유동 상태(stationary)를 유지한다. 이는 응력 하의 흐름에 대한 초기 저항으로 사료될 수 있고, 또한 항복 값(yield value)으로서 지칭된다. 항복 응력은 점도와 유사한 측정 가능한 양이지만, 점도에 의존적이지 않다. 특정의 레올로지 개질제가 이를 포함하는 조성물을 증점화시키거나 이의 점도를 향상시킬 수 있지만, 이는 요망되는 항복 응력 성질들을 반드시 가지는 것은 아니다.

[0003] 요망되는 항복 응력 성질은 입자들, 불용성 액체 점적들의 무기한 현탁(indefinite suspension), 또는 액체 매질 내에서의 가스 버블들의 안정화와 같은, 액체 매질에서의 특정의 물리적 및 심미적 특징들을 달성하는데 중요하다. 액체 매질 중에 분산된 입자들은, 매질의 항복 응력(항복 값)이 이러한 입자들에 대한 중력 또는 부력의 효과를 극복하는데 충분한 경우에 현탁된 채로 유지될 것이다. 불용성 액체 점적들은 상승(rising) 및 유착(coalescing)으로부터 방지될 수 있으며, 가스 버블들은 포몰레이팅 툴(formulating tool)로서 항복 값을 이용하여 액체 매질 중에 현탁되고 균일하게 분포될 수 있다. 항복 응력 유체의 예는 일반적으로 수성 조성물의 레올로지 성질들을 조정하거나 변형시키기 위해 사용되는 마이크로-겔 레올로지 개질제이다. 이러한 성질들은 비제한적으로, 점도, 유량, 시간에 따른 점도 변화에 대한 안정성, 및 무기한의 시간 동안 입자들을 현탁시키는 능력을 포함한다. 이러한 성질들은 여러 소비자 및 산업 적용에서 유용하다. 중요한 소비자 적용은 바디 워시(body wash), 스킨 크림(skin cream), 치약, 샴푸, 헤어 젤 및 다른 화장품과 같은 퍼스널 케어 제품(personal care product)들의 포몰레이션(formulation)에서의 이의 사용을 포함한다. 산업 적용에서, 이러한 것들은 시추 및 파쇄 유체에서 구성성분으로서 석유 및 가스 산업에서의 지하 처리 유체로서 유용하다. 통상적으로, 이러한 것들은 염기 또는 산 민감성인 pH-반응성 작용기를 갖는 화학적으로 가교된 폴리머들을 포함한다. 이러한 폴리머들은 포몰레이션에서의 다른 성분들과 혼합되고 이후에 산 또는 염기와 같은 중화제를 첨가함으로써 중화될 수 있다. 산 민감성 증점제는 산성 제제와 접촉할 때에 활성화되지만, 염기-민감성 증점제는 알칼리 제제와 접촉할 때에 활성화된다. 중화 시에, 폴리머들은 포몰레이션에 요망되는 레올로지 프로파일, 즉, 항복 응력, 탄성 계수, 및 점도 뿐만 아니라 광학적 투명도를 부여하는 팽윤된 가교된 마이크로-겔 입자들의 무작위적으로 조밀한(randomly close-packed; RCP) 움직일 수 없는 네트워크(jammed network)를 형성시키기 위해 크게 팽윤한다.

[0004] 이러한 유형의 레올로지 개질제는 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 미국특허번호 제2,798,053호; 제2,858,281호; 제3,032,538호; 및 제4,758,641호에는 아크릴산, 말레산, 이타콘산 또는 메타크릴산 모노머를 기반으로 한 가교된 카복실산 폴리머가 기재되어 있다. 미국특허번호 제6,635,702호에는 하나 이상의 카복실산 모노머 및 하나 이상의 비-산 비닐 모노머를 포함하는 가교된 알칼리-팽윤 가능한 아크릴레이트 코폴리머가 기재되어 있다. 미국특허번호 제7,378,479호에는 낮은 pH에서 양이온성인 적어도 하나의 염기성 아미노 치환체, 회합 비닐 모노머로부터 유도된 적어도 하나의 소수성으로 개질된 폴리옥시알킬렌 치환체, 및 반소수성 비닐 계면활성제 모노머로부터 유도된 적어도 하나의 폴리옥시알킬렌 치환체를 함유하는 가교된 산-팽윤 가능한 폴리머가 기재되어 있다. 이러한 pH-반응성 마이크로-겔의 중요한 특징은 중화 시에 개개의 가교된 폴리머 입자들의 직경(또는 크기)이 아주 크게 증가한다는 것이다. 높은 팽윤 효율은 포몰레이터(formulator)들이 낮은 사용 비용(cost-in-use)을 초래하는 비교적 소량의 폴리머를 사용하여 요망되는 항복 응력 및 점도를 달성할 수 있게 한다. 문헌[Dalmont, Pinprayoon 및 Saunders; *Langmuir* vol. 24, page 2834, 2008]에는 에틸 아크릴레이트, 및 부탄디올 디아크릴레이트와 가교된 메타크릴산의 코폴리머의 마이크로-겔 분산물 중의 개개 입자들의 직경이

pH-활성화 또는 중화 시에 적어도 3배까지 증가한다는 것을 나타내고 있다. 팽윤 수준은 적어도 $27(3^3)$ 의 부피율(volume fraction)의 증가를 야기시킨다. 움직일 수 없는 네트워크는 비교적 낮은 농도(3 중량% 미만)의 폴리머의 중화(또는 활성화) 시에 달성된다.

[0005] pH-반응성 마이크로-젤이 포뮬레이터(formulator)에 의해 요망되는 높은 효능을 갖는 항복 응력 유체를 제공하지만, 이러한 것은 이의 증점화 능력(thickening ability)이 매질 중에 중간 정도의 양의 전해질, 예를 들어, 소듐 클로라이드, 칼슘 클로라이드 및 마그네슘 설페이트의 존재에 의해 크게 감소된다는 점에서 주요 단점을 지니고 있다. 이러한 것은 이의 점도를 효과적으로 유지하지 못하며, 무기 전해질의 존재 하에서 급격한 점도 상실이 관찰된다. 또한, 레올로지 성질들은 광범위한 pH 범위에 걸쳐 균일하지 않고 pH에 따라 급격한 변화를 나타낸다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여, 다양한 비-이온성 증점제들이 제안되었다. 미국특허번호 제 4,722,962호에는 수용성 모노에틸렌성 불포화 모노머 및 비-이온성 우레탄 모노머를 포함하는 비-이온성 회합 증점제가 기재되어 있다. 이러한 폴리머는 pH에 비교적 독립적인 수성 포뮬레이션의 점도 증가 또는 증점화를 제공하지만, 이러한 폴리머는 가교되지 않으며, 순수한 회합 상호작용만으로 항복 응력을 형성시키지 않는다.

[0006] pH-반응성 마이크로-젤 이외에, 온도-반응성 마이크로-젤이 당해 분야에 공지되어 있다. 문헌[Senff 및 Richtering; *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, page 1705, 1999]에는 온도에 따른 비-이온성 화학적 가교된 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(PNIPAM) 마이크로-젤 입자들의 크기 변화가 기재되어 있다. 이러한 입자들은 온도가 35℃에서 10℃로 떨어질 때, 직경이 거의 2.5배(부피의 측면에서 15배)까지 팽윤한다. 이는 상당한 정도의 팽윤을 나타내지만, 마이크로-젤을 활성화하기 위한 온도의 사용은 바람직하지 않다. 주변 조건들 하에서 자유-유동 현탁액에서 움직이지 않는(jammed) 항복 응력 유체로 전환(switching)할 수 있게 하는 활성화 방법이 요구된다.

[0007] 문헌[Wu and Zhou (*Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol.34, page 1597, 1996)]에는 수 중에서 화학적으로 가교된 PNIPAM 호모-폴리머의 팽윤에 대한 계면활성제의 효과가 기재되어 있다. 마이크로-젤을 활성화시키기 위한 계면활성제의 사용은 여러 포뮬레이션들이 보조-구성성분들로서 계면활성제를 함유하기 때문에 매력적이다. 그러나, Wu 및 Zhou의 문헌에 의해 보고된 팽윤의 효능은 매우 낮다. 음이온성 계면활성제 소듐 도데실 (라우릴) 설페이트는 실온에서 가교된 PNIPAM 입자들의 크기를 단지 1.4배까지 증가한다. 또한, Wu 및 Zhou의 문헌에는 높은 광학적 투명도를 갖는 전단 박화 항복 응력 유체(shear thinning yield stress fluid)를 생성시키는 방법이 교시되어 있지 않다.

[0008] 문헌[Hidi, Napper 및 Sangster; *Macromolecules*, vol.28, page 6042, 1995]에는 수 중에서 폴리(비닐 아세테이트) 호모폴리머 마이크로-젤의 팽윤에 대한 계면활성제의 효과가 기재되어 있다. 가교되지 않은 마이크로-젤의 경우, 이러한 문헌에는 소듐 도데실 (라우릴) 설페이트의 존재 하에 본래 입자들의 부피에 있어 30 내지 60 배 변화에 상응하는 3 내지 4배의 직경 증가가 보고되어 있다. 그러나, 팽윤은 가교된 입자들의 경우에 크게 감소된다. 이러한 경우에, 이러한 문헌에는 단지 1.4배의 직경 증가가 관찰되어 있다. 또한, Hidi, Napper 및 Sangster의 문헌에는 높은 광학적 투명도를 갖는 전단 박화 항복 응력 유체를 생성시키는 방법이 교시되어 있지 않다.

[0009] 필수적인 레올로지 프로파일을 제공하는 것을 제외하고, 상 안정한 시스템 중의 고체 및/또는 불용성 물질의 현탁액은 레올로지 개질제에 대해 동일하게 중요하다. 석유 및 가스를 위한 시추에서, 지하 처리 유체(예를 들어, 시추 및 파쇄 유체)는 통상적으로 요망되는 레올로지 성질을 제공하기 위해 겔화제로 개질된다. 겔화제는 예를 들어 마이크로-젤을 형성시킴으로써 유체의 점도를 증가시킬 수 있는 임의의 물질을 포함한다. 이러한 제제는 유체 흐름 및 펌핑능력의 측면에서 요망되는 레올로지 성질들을 가져야 할 뿐만 아니라 동적 및 정적 둘 모두의 조건 하에서 고형물을 현탁시키는 능력을 가져야 한다. 능동 시추 작업 동안에, 시추 유체는 표면에 형성 절단물(formation cutting)을 이동시키기 위한 충분한 구조를 가져야 하고, 또한 펌핑될 수 있는 필수적인 전단 박화 성질을 가져야 한다. 비-시추 기간 동안에, 시추 유체는 시추공(bore hole)에서 연거퍼 수 시간 또는 심지어 수일 동안 정지된 상태로 존재할 수 있다. 이러한 기간 동안에, 혼입된 고형물의 침전은, 유체가 큰 미립자 물질 및 작은 미립자 물질 둘 모두를 지지하기 위해 충분한 구조를 가지지 못하는 경우에 문제가 될 수 있다.

[0010] 파쇄는 지하층(subterranean formation)로부터 원유 또는 천연 가스와 같은 탄화수소물의 생산을 증가시키기 위해 사용된다. 이러한 공정에서, 겔화제를 함유한 파쇄 유체는 유정 보어(wellbore)를 통해 주입되고 지하층 지층에 크랙 및 파쇄를 야기시켜 층(formation)에 트랩핑된 탄화수소를 유리시키는데 충분히 높은 압력에 의해 지하층 지층에 대해 가압된다. 파쇄 유체는 또한 파쇄 부위로 프로판트(proppant)를 이동시킨다. 프로판트 입자는 파단면에 잔류하여, 유정이 생성될 때 개방된 파단면을 "떠받친다(propping)". 프로판트 물질은 통상적으로 샌

드, 소결된 보크사이트, 유리 볼, 및 폴리스티렌 비드 등으로부터 선택된다. 충분한 레올로지 성질들이 파쇄 시에 사용되는 처리 유체에서 중요하지만, 만족스러운 현탁 능력은 프로판트 물질을 층 내의 파쇄 부위로 이동시키기 위해 필수적이다.

[0011] 지하층 내에서 조건들은 가혹하며, 겔화제는 온도의 변화, 담함수 환경(brackish environment), 광범위한 pH 및 전단력의 변화에 대해 안정해야 한다.

[0012] 석유 분야 적용에서 지하 처리 유체는, 가변하는 온도, pH 및 담함수 환경에 노출 시에 겔의 열적 안정성의 부족, 뿐만 아니라 높은 전단 조건들을 포함하는, 다양한 문제점들에 접하게 된다. 이는 시추공 절단물 및/또는 프로판트 물질들을 현탁시키는 유체의 능력에 궁극적으로 영향을 미칠 수 있는 겔의 레올로지 성질들의 변화를 야기시킬 수 있다. 미립자 물질들이 처리 유체로부터 조기에 소실되는 경우에, 이는 시추 및 층의 발달에 악영향을 미칠 수 있다. 또한, 겔 불안정성은 층으로의 보다 높은 유체 손실을 야기시킬 수 있어, 작업 효율을 떨어뜨릴 수 있다.

[0013] 입자 및/또는 다른 수불용성 물질들을 현탁시킬 수 있는 퍼스널 및 홈케어 조성물(personal and homecare composition)이 매우 요망될 수 있다. 이러한 물질들은 박리, 시각적 미학, 및/또는 사용 시에 유익한 제제들의 캡슐화 및 방출을 포함하지만 이로 제한되지 않은 다양한 사용자 이점들을 부여하거나 이에 기여한다. 퍼스널 및 홈케어 조성물에서 활성 및 심미적 제제로서 미립자 및 불용성 물질들의 현탁은 포플레이터에게 그 인기가 점점 커지고 있다. 통상적으로, 입자들은 구조화 시스템, 예를 들어, 아크릴레이트 폴리머, 구조화 겔(예를 들어, 잔탄 겔), 전분, 아가, 하이드록실 알킬 셀룰로오스, 등을 사용하여 이러한 조성물에서 현탁된다. 그러나, 퍼스널 케어 조성물에 비드 또는 입자의 첨가는 문제를 일으키는 경향이 있다. 예를 들어, 하나의 문제는 입자 또는 불용성 물질이 매우 흔히 이러한 것이 첨가되는 조성물의 연속상과는 상이한 밀도를 갖는 경향이 있다는 것이다. 밀도에 있어 이러한 부조화는 연속상으로부터 입자들의 분리 및 전체 생성물 안정성의 부족을 야기시킬 수 있다. 일 양태에서, 첨가된 입자들이 조성물 연속상 보다 덜 조밀할 때, 입자들은 이러한 상의 상부로 상승하는 경향이 있다("크리밍(creaming)"). 다른 양태에서, 첨가된 입자들이 연속상 보다 큰 밀도를 가질 때, 이러한 입자들은 이러한 상의 바닥으로 침강하는 경향이 있다("침전(settling)"). 큰 입자들(예를 들어, 폴리에틸렌 입자, 구아 비드, 등)이 현탁되는 것이 요망될 때, 사용되는 폴리머의 수준은 통상적으로 현탁된 비드에 대한 증가된 구조를 제공하기 위해 증가된다. 현탁된 비드에 대한 구조를 제공하기 위해 액체를 증점시킨 결과는 액체 점도의 현저한 증가 및 유동능력(pourability)의 상응하는 감소를 야기시키는데, 이러한 성질은 항상 요망되는 것은 아니다. 고도로 점성의 생성물들은 통상적으로 특히, 점도 향상제의 전단 박화 프로파일이 부족한 경우에, 적용하고 행구어 내기가 어렵다. 고점도는 또한, 생성물의 패키징, 분배, 용해, 및 포우밍 및 감각적 성질들에 악영향을 미칠 수 있다. 또한, 통상적으로 구조화된 액체들은 흔히 불투명하거나 탁하여, 소비자로부터 현탁된 비드들이 대중화되지 않는데, 이는 생성물의 심미적 느낌에 악영향을 미친다.

[0014] 여러 일반적인 증점제, 예를 들어, 잔탄 겔, 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 카라기난, 및 아크릴산 호모폴리머 및 코폴리머는 음이온성이고, 이에 따라 양이온성 계면활성제와 반응할 수 있고, 양이온 및 증점제의 침전을 야기시키거나 양이온성 계면활성제의 효능을 감소시킬 수 있다. 비-이온성 증점제, 예를 들어, 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC) 및 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC)는 양이온성 시스템에서 점도를 제공할 수 있지만, 매우 약한 현탁 성질들이 유체에 부여된다. 양이온성 증점제, 예를 들어, 폴리쿼테늄-10(양이온성으로 개질된 HEC) 및 양이온성 구아는 양이온성 시스템에서 증점을 제공하지만, 현탁을 제공하지는 않는다. 일부 아크릴 폴리머는 증점 양이온성 시스템에서 효과적이지만, 이러한 것은 pH에 의해 제한되고, 고농도를 필요로 하고, 높은 사용 비용을 가지고, 흔히 양이온성 물질들과의 상용성의 좁은 한계를 가질 수 있다.

[0015] 음이온성 계면활성제는 흔히 이의 우수한 세정 및 포우밍 성질들로 인하여 세정제 및 세정 제품들에서 세척제로서 사용된다. 이러한 포플레이션에서 통상적으로 사용되는 예시적인 음이온성 계면활성제는, 예를 들어, 알킬 설페이트 및 알킬 벤젠 설포네이트를 포함한다. 음이온성 계면활성제, 및 특히 음이온성 설페이트 및 설포네이트가 효율적인 세척제이지만, 이러한 것은 심각한 안구 자극제이고 일부 민감한 사람들에게 온화하거나 중간 정도의 피부 자극을 야기시킬 수 있다. 이에 따라, 수성 세정 조성물이 사용 시에 안구 및 피부를 자극하지 않게 온화해야 하는 것이 소비자들에게 점점 더 중요해지고 있다. 제조업체들은 안전한 현탁액을 요구하는, 불용성 이점 및/또는 심미적 제제들을 포함하는 온화한 세정 생성물을 제공하기 위해 노력한다. 음이온성 설페이트 및 설포네이트에 의해 야기된 자극은 이의 에톡실화된 형태를 사용함으로써 감소될 수 있는 것으로 알려져 있다. 에톡실화된 계면활성제가 이를 포함하는 조성물에 안구 및 피부 자극을 완화시킬 수 있지만, 이러한 계면활성제를 사용하는데 있어서의 주요 문제는 그것이 에톡실화된 시스템에서 요망되는 항복 응력 성질들을 얻기 어렵게

한다는 것이다.

- [0016] 수계 계면활성제 함유 포물레이션을 증점화시키기 위해 통상적으로 사용되는 액체 레올로지 개질제의 하나의 중요한 부류는 알칼리-팽윤성 또는 알칼리-가용성 에멀전(ASE; alkali-swellaable or alkali-soluble emulsion) 폴리머이다. ASE 폴리머는 (메트)아크릴산 및 알킬 아크릴레이트로부터 합성된 선형 또는 가교된 코폴리머이다. 가교된 폴리머는 무기 또는 유기 염기로 중성화 시에 바로 증점화한다. 액체 에멀전으로서, ASE 폴리머는 제품 포물레이터(product formulator)에 의해 액체 계면활성제 함유 포물레이션으로 용이하게 가공되고 포물레이션된다. ASE 폴리머 증점화된 계면활성제 기반 포물레이션의 예는 미국특허번호 제6,635,702호, 국제 공개출원번호 WO 01/19946호, 및 유럽특허번호 제1 690 878 B1호에 기재되어 있으며, 이러한 문헌들에는 계면활성제를 함유한 수성 조성물을 위한 폴리머 증점제의 사용이 개시되어 있다. 중성에 가까운 pH 값($\text{pH} \geq 6.0$)에서 계면활성제 함유 포물레이션에서 증점제가 양호한 점도, 현탁화(suspension) 및 투명도(clarity) 성질들을 제공하지만, 이러한 것은 산성 pH 범위에서 헤이즈를 흐릿하게 되어, 불량한 투명도를 야기시킨다.
- [0017] 화장품, 세면도구, 퍼스널 및 홈케어 제품에서 박테리아, 효모 및/또는 진균으로부터의 미생물 오염은 매우 일반적이고, 수 년 동안 업계에서 큰 관심이 되고 있다. 오늘날, 계면활성제 함유 제품들은, 붕괴(decay), 변색, 또는 부패로부터 제품을 보호하고 제품이 홈케어 적용에서 경질 표면 기질 및 세탁물에 그리고 퍼스널 및 동물 케어 적용에서 인간 및 동물의 피부, 두피, 및 헤어에 대한 국소 적용을 위해 안전함을 확보하기 위해, 통상적으로 보존제와 함께 포물레이션된다. 계면활성제 함유 제품에서 통상적으로 사용되는 세 부류의 보존제 화합물에는 포름알데히드 공여체, 예를 들어, 디아졸리닐 우레아, 이미다졸리닐 우레아, 및 DMDM 히단토인; 2,4-디클로로벤질-알코올, 클로록실레놀(4-클로로-3,5-디메틸-페놀), 브로노폴(2-브로모-2-니트로프로판-1,3-디올), 및 요오도프로피닐 부틸 카바메이트를 포함하는 할로겐화된 화합물; 메틸-파라벤, 에틸-파라벤, 프로필-파라벤, 부틸-파라벤, 이소프로필-파라벤, 및 벤질-파라벤을 포함하는 파라벤 화합물이 있다.
- [0018] 이러한 보존제가 수 년 동안 퍼스널 케어 제품에서 성공적으로 사용되었지만, 이러한 화합물들 중 일부가 건강 상 위험한 것으로 여겨질 수 있어서 과학계 및 대중에 의해 최근 우려되고 있다. 이에 따라, 양호한 향균 효능, 순함(mildness)을 유지하고 안전성 우려를 제기하지 않으면서, 인간 피부, 두피 또는 헤어에 국소 적용하거나 이와 접촉하게 하는 계면활성제 함유 제품에서 상술된 화합물들을 대체하는 것이 고려되고 있다.
- [0019] 유기산(예를 들어, 소르브산, 시트르산 및 벤조산), 예를 들어, 식품 산업에서 보존제로 사용되는 것들은 계면활성제 함유 포물레이션에서 상기 보존제 시스템을 위한 이상적인 대체물로서 더욱 주목받고 있다. 유기산의 향균 활성은 산 분자의 회합되거나 양성자화된 종들과 관련이 있다. 유기산 함유 포물레이션의 pH가 증가함에 따라, 양성자의 해리가 일어나서 산 염을 형성시킨다. 해리된 형태의 유기산(산 염)은 단독으로 사용될 때 향균 활성을 지니지 않아서, 유기 기반 산의 사용을 6 미만의 pH 값까지 효과적으로 제한한다[문헌[Weber, K. 2005. New alternatives to paraben-based preservative blends. *Cosmetics & Toiletries* 120(1): 57-62]].
- [0020] 이러한 문헌에는 또한, 천연의 pH 범위(natural pH range)(약 3 내지 5)에서 제품들을 포물레이션하는 것이 1) 보존제 효능을 향상시킴으로써 제품에서 요구되는 보존제의 양을 감소시키고, 2) 여러 화장료 활성 성분의 효과를 안정화시키고 증가시키고, 3) 피부 장벽 조직의 복원 및 유지에 유익하고, 4) 유해한 미생물에 의한 과-콜로니화(over-colonization)의 배제로 자연 피부 균총을 지지한다는 것이 제시되어 있다[문헌[Wiechers, J.W. 2008. Formulating at pH 4-5: How lower pH benefits the skin and formulations. *Cosmetics & Toiletries* 123(12): 61-70]].
- [0021] 미국특허번호 제 5,139,770호에는 비교적 높은 점도를 얻기 위해 컨디셔닝 샴푸와 같이 계면활성제 함유 포물레이션에서 비닐 피롤리돈의 가교된 호모폴리머의 사용이 기재되어 있다. 그러나, 이러한 특허에는 또한 전단 박화인 높은 광학적 투명도를 갖는 항복 응력 유체를 생성시키는 방법이 교시되어 있지 않다.
- [0022] 업계가 산성 pH 범위에서 포물레이션된 신규한 증점화된 계면활성제 기반 제품들을 필요로 함에 따라, 계면활성제와 조합하여 사용할 때, 양호한 점도/레올로지 프로파일, 현탁(수율 값), 및 향상된 심미성(aesthetics)을 유지시키면서, 산성 pH 조건 하에서 높은 투명성의 포물레이션을 제공하는 레올로지 개질제에 대한 개발이 요구되고 있다.
- [0023] 미국특허번호 제 5,663,258호에는 비닐 피롤리돈/비닐 아세테이트의 가교된 코폴리머의 제조가 기재되어 있다. 높은 점도는 폴리머가 물과 합쳐질 때 얻어지지만, 계면활성제에 의해 활성화된 항복 응력 유체를 생성시키기 위해 폴리머를 사용하는 것에 대해 교시되어 있지 않다.
- [0024] 미국특허번호 제6,645,476호에는 불포화 산들 및 이들의 염 및/또는 N-비닐 락탐 및 비닐 아세테이트를 포함하

는 다수의 다른 모노머로부터 선택된 공중합 가능한 제 2 모노머와 함께 소수성으로 개질된 에톡실화된 마크로머(macromer)의 자유 라디칼 중합으로부터 제조된 수용성 폴리머가 기재되어 있다. 바람직한 폴리머들은 가교되고, 중화된 아크릴아미도메틸프로판설폰산과 함께 소수성으로 개질된 에톡실화된 마크로머로부터 중합된다. 폴리머의 1% 수용액의 점도는 바람직하게 20,000 mPa·s 내지 100,000 mPa·s의 범위이다. 실질적으로 점도를 증가하지 않으면서 양호한 현탁 성질들을 나타내는 항복 응력 유체를 제공하는 소수성으로 개질된 에톡실화된 마크로머 반복 단위들이 전혀 없는 계면활성제 활성화된 폴리머가 교시되어 있지 않다.

[0025] 안정한 마이크로-겔 함유 조성물 내에 입자들을 효과적으로 현탁시키는 능력을 입증할 뿐만 아니라 낮은 폴리머 사용 수준에서 광범위한 온도, pH 조건 및 전해질 농도에 걸쳐 요망되는 온화성, 요망 가능한 레올로지 프로파일, 투명도 및 심미적 특징들을 나타내는데 있어 여전히 어려움이 존재한다. 이에 따라, 폴리머의 농도가 폴리머가 포함된 조성물의 중량을 기준으로 5 중량% 이하이고 적어도 1 mPa, 또는 0.1 Pa의 항복 응력 값을 가지고 항복 응력, 탄성 계수 및 광학적 투명도가 실질적으로 pH에 독립적인, 폴리머 마이크로-겔 입자들을 기반으로 한 항복 응력 유체가 요구되고 있다. 또한, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유한 계면활성제와 같은 온화한 계면활성제로 포블레이션된 항복 응력 유체를 제공하는 것이 요구되고 있다.

발명의 내용

[0026] 본 기술은 계면활성제의 존재 하에서 팽윤될 수 있는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 또는 줄여서 양친매성 폴리머를 제공한다. 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 친수성 모노머, 적어도 하나의 소수성 모노머 및 양친매성 가교 모노머를 포함하는 모노머 조성물을 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 가교 모노머는 양친매성 가교제, 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 혼합물일 수 있다. 놀랍게도, 이러한 폴리머를 함유한 수성 계면활성제 시스템의 레올로지 프로파일 및 투명도는 전해질, 예를 들어, 무기 염, 산 보존제, 및/또는 퍼폼 및 방향제의 존재 하에서 상승적으로 개선된다.

[0027] 일 구체예에서, 양친매성 가교제는 양친매성 폴리머로 용이하게 반응될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 양친매성 가교제는 하나 초과와 반응성 모이어티를 함유할 수 있다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 반응성 모이어티는 알릴 기일 수 있다.

[0028] 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 및 계면활성제를 포함하는 항복 응력 유체에 관한 것이다.

[0029] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 증점된 수성 조성물로서, 폴리머의 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이고, 적어도 하나의 계면활성제가 조성물의 70 중량% 이하이고, 약 0.1 내지 약 1 s^{-1} (reciprocal second)의 전단율에서 0.5 미만의 전단 박화 지수(shear thinning index)와 함께 조성물의 항복 응력이 적어도 1 mPa 또는 0.1 Pa이고, 조성물의 항복 응력, 탄성 계수 및 광학적 투명도가 약 2 내지 약 14 범위의 pH에 실질적으로 독립적인 증점된 수성 조성물에 관한 것이다.

[0030] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 증점된 수성 조성물로서, 폴리머의 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이고, 적어도 하나의 계면활성제가 조성물의 70 중량% 이하이고, 항복 응력, 탄성 계수 및 광학적 투명도의 평균화된 값의 평균에 대한 표준 편차의 비율이 약 2 내지 약 14 범위의 pH 범위에서 일 양태에서 0.3 미만, 및 다른 양태에서 0.2 미만인 증점된 수성 조성물에 관한 것이다.

[0031] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 증점된 수성 조성물로서, 폴리머의 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이고, 적어도 하나의 계면활성제가 조성물의 70 중량% 이하이고, 약 0.1 내지 약 1 s^{-1} 의 전단율에서 0.5 미만의 전단 박화 지수와 함께 조성물의 항복 응력이 적어도 1 mPa 또는 0.1 Pa이고, 조성물의 항복 응력, 탄성 계수 및 광학적 투명도가 약 2 내지 약 14 범위의 pH에 실질적으로 독립적이고, 조성물이 0.5 내지 1.5 mm 크기의 비드를 현탁시킬 수 있고, 물에 대한 비드의 비중의 차이가 실온에서 적어도 4주의 기간 동안에 0.2 내지 0.5의 범위인, 증점된 수성 조성물에 관한 것이다.

[0032] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 증점된 수성 조성물로서, 폴리머의 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이고, 계면활성제의 전체 농도가 조성물의 70 중량% 이하이고, 약 0.1 내지 약 1 s^{-1} 의 전단율에서 0.5 미만의 전단 박

화 지수와 함께 조성물의 항복 응력이 적어도 1 mPa, 또는 0.1 Pa이며, 조성물의 항복 응력, 탄성 계수 및 광학적 투명도가 약 2 내지 약 14 범위의 pH에 실질적으로 독립적이며, 조성물이 0.5 내지 1.5 mm 크기의 비드를 현탁시킬 수 있으며, 여기서 물에 대한 비드의 비중의 차이가 실온에서 적어도 4주의 기간 동안 0.2 내지 0.5의 범위이며, 계면활성제들 중 하나가 에틸렌 옥사이드 모이어티를 함유하며, 상기 계면활성제가 전체 계면활성제의 75중량% 이상인, 점증된 수성 조성물에 관한 것이다.

[0033] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된, 비이온성, 양친매성 폴리머 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 증점화된 수성 조성물로서, 폴리머의 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이며, 적어도 하나의 계면활성제가 조성물의 70 중량% 이하이며, 조성물의 항복 응력이 적어도 1 mPa, 또는 약 0.1 내지 1 초⁻¹의 전단 속도에서 0.5 미만의 전단 박화 지수(shear thinning index)와 함께 0.1 Pa이며, 조성물의 점도, 항복 응력, 탄성률 및 광학적 투명도가 약 2 내지 약 14 범위의 pH에서 실질적으로 독립적이며 점도 및 항복 응력과 같은 레올로지 프로파일이 무기 염과 같은 전해질의 존재 하에서 상승적으로 향상되는 증점화된 수성 조성물에 관한 것이다.

[0034] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 일 구체예는 가교된, 비이온성, 양친매성 폴리머 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 증점화된 수성 조성물로서, 폴리머의 농도가 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하이며, 적어도 하나의 계면활성제가 조성물의 70 중량% 이하이며, 조성물의 항복 응력이 적어도 1 mPa, 또는 약 0.1 내지 1 초⁻¹의 전단 속도에서 0.5 미만의 전단 박화 지수(shear thinning index)와 함께 0.1 Pa이며, 조성물의 점도, 항복 응력, 탄성률 및 광학적 투명도가 약 2 내지 약 14 범위의 pH에서 실질적으로 독립적이며 점도 및 항복 응력과 같은 레올로지 프로파일이 낮은 pH 유기산 보존제의 존재 하에서 유지되는 증점화된 수성 조성물에 관한 것이다.

[0035] 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물 뿐만 아니라 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 증점된 수성 유체는 본원에 기술된 구성성분들, 엘리먼트들, 및 공정 도해를 적합하게 포함하거나, 이로 구성되거나, 이를 필수적으로 포함하는 것으로 구성될 수 있다. 본원에서 예시적으로 기술되어 있는 개시된 기술은 본원에서 상세하게 기술되지 않은 임의의 엘리먼트의 부재 하에 실시될 수 있다.

[0036] 달리 명시되지 않는 한, 본원에 표현된 모든 백분율, 부, 및 비율은 본원에 기술된 기술의 조성물에 함유된 성분들의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0037] 본원에서 사용되는 용어 "양친매성 폴리머"는 폴리머 물질이 별개의 친수성 및 소수성 부분을 지닌다는 것을 의미한다. "친수성"은 통상적으로 물 및 다른 극성 분자와 분자간에 상호작용하는 부분을 의미한다. "소수성"은 통상적으로 수성 매질보다는 오일, 지방 또는 다른 비-극성 분자와 우선적으로 상호작용하는 부분을 의미한다.

[0038] 본원에서 사용되는 용어 "친수성 모노머"는 실질적으로 수용성인 모노머를 의미한다. "실질적으로 수용성"은 25 °C에서 증류수(또는 등가물)에 일 양태에서 약 3.5중량%의 농도로 가용성인, 또 다른 양태에서 약 10중량%(물과 모노머 중량 기준으로 계산)로 가용성인 물질을 지칭한다.

[0039] 본원에서 사용되는 용어 "소수성 모노머"는 실질적으로 수불용성인 모노머를 의미한다. "실질적으로 수불용성"은 25°C에서 증류수(또는 등가물)에 일 양태에서 약 3중량%의 농도로 가용성이 아닌, 또 다른 양태에서 약 2.5 중량%(물과 모노머 중량 기준으로 계산)로 가용성이 아닌 물질을 지칭한다.

[0040] 본원에서 사용되는 용어 "비이온성"은 이온성 또는 이온화 가능한 모이어티가 존재하지 않는 모노머, 모노머 조성물 또는 모노머 조성물로부터 중합된 폴리머("비이온화 가능한")와 "실질적으로 비이온성" 모노머, 모노머 조성물 또는 모노머 조성물로부터 중합된 폴리머 둘 모두를 포함한다.

[0041] 이온화 가능한 모이어티는 산 또는 염기로의 중화에 의해 이온성이 될 수 있는 임의의 기이다.

[0042] 이온성 또는 이온화된 모이어티는 산 또는 염기에 의해 중화된 임의의 모이어티이다.

[0043] "실질적으로 비이온성"은 모노머, 모노머 조성물, 또는 모노머 조성물로부터 중합된 폴리머가 일 양태에서 5 중량% 미만, 다른 양태에서 3 중량% 미만, 추가의 양태에서 1 중량% 미만, 또 다른 추가의 양태에서 0.5 중량% 미만, 추가의 양태에서 0.1 중량% 미만, 및 추가의 양태에서 0.05 중량% 미만의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모이어티를 함유하는 것을 의미한다.

[0044] 명세서의 목적 상, 접두사 "(메트)아크릴"은 "아크릴"뿐만 아니라 "메타크릴"을 포함한다. 예를 들어, 용어 "

(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드와 메타크릴아미드 둘 모두를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 양친매성 폴리머를 함유하지 않은 계면활성제 포플레이션, 실시예 2의 비교 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션, 및 실시예 17의 예시적인 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션을 비교한, 염 농도(NaCl)에 대한 브룩필드 점도의 곡선이다.
- 도 2는 양친매성 폴리머를 함유하지 않은 계면활성제 포플레이션, 실시예 2의 비교 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션, 및 실시예 17의 예시적인 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션을 비교한, 염 농도(NaCl)에 대한 항복 응력의 플롯이다.
- 도 3은 양친매성 폴리머를 함유하지 않은 계면활성제 포플레이션, 실시예 2의 비교 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션, 및 실시예 17의 예시적인 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션을 비교한, 염 농도(NaCl)에 대한 광학적 투명도(640 nm)에서의 투과율(%)의 플롯이다.
- 도 4는 실시예 2의 비교 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션, 및 실시예 17의 예시적인 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포플레이션을 비교한, 소듐 벤조에이트 농도에 대한 브룩필드 점도 및 수율의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

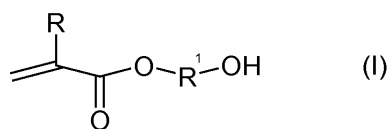
- [0046] 본원에 기술된 기술에 따른 예시적인 구체예들이 기술될 것이다. 본원에 기술된 예시적인 구체예들의 다양한 개질, 개작 또는 변형은 이러한 것이 기술된 바와 같이 당해 분야에 숙련된 자들에게 명백하게 될 수 있다. 본원에 기술된 기술의 교시에 의존적이지만 이러한 교시가 기술을 진보시키는 이러한 모든 이러한 개질, 개작 또는 변형이 본 발명의 범위 및 사상 내에 존재하는 것으로 고려됨이 이해될 것이다.
- [0047] 본원에 기술된 기술의 조성물에 함유될 수 있는 다양한 성분들 및 구성성분들에 대한 중첩하는 중량 범위가 본원에 기술된 기술의 선택된 구체예 및 양태에 대해 표현되지만, 조성물에서 모든 성분들의 합계가 전체 100 중량%가 되게 각 성분의 양이 조정되도록 기술된 조성물에서 각 성분의 특정 양이 이의 기술된 범위로부터 선택될 것이라는 것이 용이하게 명백하게 될 것이다. 사용되는 양은 요망되는 생성물의 목적 및 특성에 따라 달라질 것이고, 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.
- [0048] 예기치 않게, 특정의 화학적으로 가교된 비이온성의(또는 실질적으로 비이온성의) 양친매성 폴리머가 수중에서 계면활성제와 혼합되는 경우에 넓은 pH 범위에 걸쳐 탁월한 전단 박화 및 광학적 투명도를 지니는 매우 효율적인 항복 응력 유체가 얻어지는 것으로 발견되었다. 가교가 입자들의 기계적 강성과 수성 계면활성제 매질에서의 팽창 간에 적절한 균형을 제공한다는 것이 결정되었다. 본 기술의 가교된 비이온성의(실질적으로 비이온성의) 양친매성 폴리머는 일 양태에서 적어도 2.5배, 및 다른 양태에서 적어도 2.7배의 입자 직경의 증가와 함께 수중에서 높은 계면활성제 활성화된 팽윤을 나타낸다. 또한, 본원에 기술된 기술의 폴리머를 기반으로 한 팽윤된 마이크로-겔은 실질적으로 pH에 독립적인 높은 항복 응력 및 전단 박화 흐름을 갖는 연성 유리질 물질(soft glassy material: SGM)을 생성시키기 위해 수성 계면활성제 매질에서 서로 상호작용한다. 또한, 무기 염들이 본원에 기술된 기술의 양친매성 폴리머가 포함된 수성 계면활성제 시스템의 레올로지 프로파일(예를 들어, 점도 및 수율 값)을 상승적으로 개선시킨다는 것이 예상치 않게 발견되었다.
- [0049] 양친매성 폴리머
- [0050] 본원에 기술된 기술의 실행에 유용한 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 자유 라디칼 중합 가능한 불포화 부분을 함유한 모노머 성분들로부터 중합된다. 일 구체예에서, 본원에 기술된 기술의 실행에 유용한 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 비이온성의 친수성 불포화 모노머, 적어도 하나의 불포화 소수성 모노머, 및 적어도 하나의 다중불포화 가교 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합된다. 일 양태에서, 이러한 코폴리머는 임의의 중량 비의 비이온성의 친수성 불포화 모노머 대 불포화 소수성 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합될 수 있다.
- [0051] 일 구체예에서, 이러한 코폴리머는 존재하는 친수성 및 소수성 모노머들의 총 중량을 기준으로, 약 5:95 중량% 내지 약 95:5 중량%, 다른 양태에서 약 15:85 중량% 내지 약 85:15 중량%, 및 추가의 양태에서 약 30:70 중량% 내지 약 70:30 중량%의 친수성 모노머 대 소수성 모노머 비를 통상적으로 갖는 모노머 조성물로부터 중합될 수 있다. 친수성 모노머 성분은 단일 친수성 모노머 또는 친수성 모노머들의 혼합물로부터 선택될 수 있으며, 소수

성 모노머 성분은 단일 소수성 모노머 또는 소수성 모노머들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0052] 친수성 모노머

[0053] 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물의 제조에 적합한 친수성 모노머는 하이드록시(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트; 열린 사슬 및 환형 N-비닐아미드(락탐 고리 모이어티에 4 내지 9개의 원자를 함유한 N-비닐락탐, 여기서 고리 탄소 원자는 하나 이상의 저급 알킬 기, 예를 들어, 메틸, 에틸 또는 프로필에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음); (메트)아크릴아미드, N-(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드, N,N-디(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴아미드, N-(C_1-C_5)알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드 및 N,N-디(C_1-C_5)알킬아미노(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴아미드로부터 선택된 아미노 기 함유 비닐 모노머로부터 선택되지만, 이로 제한되지 않으며, 여기서 이치환된 아미노 기 상의 알킬 모이어티는 동일하거나 상이할 수 있으며, 일치환된 및 이치환된 아미노 기 상의 알킬 모이어티는 하이드록실 기로 치환되거나 비치환될 수 있으며; 다른 모노머는 비닐 알코올; 비닐 이미 다졸; 및 (메트)아크릴로니트릴을 포함한다. 상기 모노머들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0054] 하이드록시(C_1-C_5)알킬 (메트)아크릴레이트는 하기 화학식으로 구조적으로 표현될 수 있다:



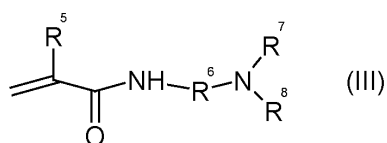
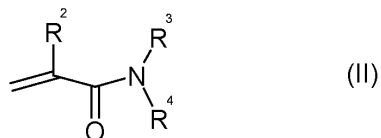
[0055]

[0056] 상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이며, R^1 은 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 2가 알킬렌 모이어티이며, 여기서, 알킬렌 모이어티는 하나 이상의 메틸 기로 치환되거나 비치환될 수 있다. 예시적인 모노머는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0057] 예시적인 열린 사슬 N-비닐아미드는 N-비닐포름아미드, N-메틸-N-비닐포름아미드, N-(하이드록시메틸)-N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐메틸아세트아미드, N-(하이드록시메틸)-N-비닐아세트아미드, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0058] 예시적인 환형 N-비닐아미드(또한 N-비닐락탐으로서 알려짐)는 N-비닐-2-피롤리디논, N-(1-메틸 비닐) 피롤리디논, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-2-카프로락탐, N-비닐-5-메틸 피롤리디논, N-비닐-3,3-디메틸 피롤리디논, N-비닐-5-에틸 피롤리디논 및 N-비닐-6-메틸 피페리돈, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가적으로, 펜던트 N-비닐 락탐 모이어티를 함유한 모노머, 예를 들어, N-비닐-2-에틸-2-피롤리돈 (메트)아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다.

[0059] 아미노 기 함유 비닐 모노머는 (메트)아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 및 하기 화학식들로 구조적으로 표현되는 모노머들을 포함한다:



[0060]

[0061] 화학식 (II)는 N-(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드 또는 N,N-디(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드를 나타내며, 여기서 R^2 는 수소 또는 메틸이며, R^3 은 독립적으로 수소, C_1 내지 C_5 알킬 및 C_1 내지 C_5 하이드록시알킬로부터

선택되며, R^4 는 독립적으로 C_1 내지 C_5 알킬 또는 C_1 내지 C_5 하이드록시알킬로부터 선택된다.

[0062] 화학식 (III)은 $N-(C_1-C_5)$ 알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드 또는 N,N -디(C_1-C_5)알킬아미노(C_1-C_5)알킬(메트)아크릴아미드를 나타내며, 여기서 R^5 는 수소 또는 메틸이며, R^6 은 C_1 내지 C_5 알킬렌이며, R^7 은 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_5 알킬로부터 선택되며, R^8 은 독립적으로 C_1 내지 C_5 알킬로부터 선택된다.

[0063] 예시적인 N -알킬(메트)아크릴아미드는 N -메틸(메트)아크릴아미드, N -에틸(메트)아크릴아미드, N -프로필(메트)아크릴아미드, N -이소프로필(메트)아크릴아미드, N -3차-부틸(메트)아크릴아미드, N -(2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N -(3-하이드록시프로필)(메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0064] 예시적인 N,N -디알킬(메트)아크릴아미드는 N,N -디메틸(메트)아크릴아미드, N,N -디에틸(메트)아크릴아미드, N,N -(디-2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N,N -(디-3-하이드록시프로필)(메트)아크릴아미드, N -메틸, N -에틸(메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0065] 예시적인 N,N -디알킬아미노알킬(메트)아크릴아미드는 N,N -디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, N,N -디에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, N,N -디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

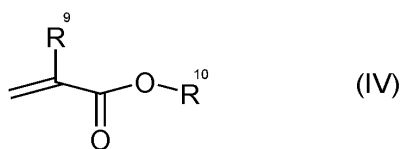
[0066] 소수성 모노머

[0067] 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물의 제조에 적합한 소수성 모노머는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 알코올을 갖는 (메트)아크릴산의 하나 이상의 에스테르; 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 지방족 카복실산의 비닐 에스테르; 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 알코올의 비닐 에테르; 8 내지 20개의 탄소 원자를 함유한 비닐 방향족; 비닐 할라이드; 비닐리텐 할라이드; 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유한 선형 또는 분지형 알파-모노올레핀; 8 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 소수성 말단 기를 갖는 회합성 모노머 (associative monomer), 및 이들의 혼합물 중 하나 이상으로부터 선택되지만, 이로 제한되지 않는다.

[0068] 반-소수성 모노머

[0069] 임의로, 적어도 하나의 반-소수성 모노머는 본원에 기술된 기술의 양친매성 폴리머의 제조에 사용될 수 있다. 반-소수성 모노머는 구조에 있어서 회합성 모노머와 유사하지만, 하이드록실 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한 모이어티로부터 선택된 실질적으로 비-소수성 말단 기를 갖는다.

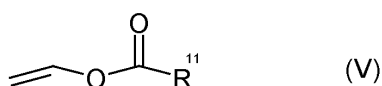
[0070] 본원에 기술된 기술의 일 양태에서, 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 알코올을 갖는 (메트)아크릴산의 에스테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0071]

[0072] 상기 식에서, R^9 는 수소 또는 메틸이며, R^{10} 은 C_1 내지 C_{22} 알킬이다. 화학식 (IV)의 예시적인 모노머는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2차-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

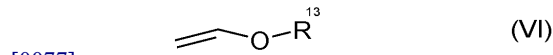
[0073] 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 지방족 카복실산의 비닐 에스테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0074]

[0075] 상기 식에서, R^{11} 은 알킬 또는 알케닐일 수 있는 C_1 내지 C_{22} 지방족 기이다. 화학식 (V)의 예시적인 모노머는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-메틸헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소-옥타노에이트, 비닐 노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 베르사테이트, 비닐 라우레이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 스테아레이트, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0076] 일 양태에서, 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 알코올의 비닐 에테르는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0078] 상기 식에서, R^{13} 은 C_1 내지 C_{22} 알킬이다. 화학식 (VI)의 예시적인 모노머는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 데실 비닐 에테르, 라우릴 비닐 에테르, 스테아릴 비닐 에테르, 베헤닐 비닐 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0079] 예시적인 비닐 방향족 모노머는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 3-메틸 스티렌, 4-메틸 스티렌, 4-프로필 스티렌, 4-3차-부틸 스티렌, 4-n-부틸 스티렌, 4-n-데실 스티렌, 비닐 나프탈렌, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0080] 예시적인 비닐 및 비닐리텐 할라이드는 비닐 클로라이드 및 비닐리텐 클로라이드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0081] 예시적인 알파-올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소-부틸렌, 1-헥센, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0082] 본원에 기술된 기술의 회합성 모노머는 본원에 기술된 기술의 다른 모노머들과의 부가 중합을 위한 에틸렌성 불포화 말단기 부분 (i); 생성물 폴리머에 선택적 친수성 및/또는 소수성 성질을 부여하기 위한 폴리옥시알킬렌 중간-섹션 부분 (ii); 및 폴리머에 선택적 소수성 성질을 제공하기 위한 소수성 말단기 부분 (iii)을 갖는다.

[0083] 에틸렌성 불포화 말단기를 공급하는 부분 (i)은 α, β -에틸렌성 불포화 모노카복실산으로부터 유도된 잔기일 수 있다. 대안적으로, 회합성 모노머의 부분 (i)은 알릴 에테르 또는 비닐 에테르; 비이온성 비닐-치환된 우레탄 모노머, 예를 들어, 미국 재발행 특허 제33,156호 또는 미국특허번호 제5,294,692호에 기술된 것; 또는 비닐-치환된 우레아 반응 생성물, 예를 들어, 미국특허번호 제5,011,978호에 기술된 것으로부터 유도된 잔기일 수 있으며, 이러한 문헌 각각의 관련 내용들은 본원에 참조로 포함된다.

[0084] 중간-섹션 부분 (ii)은 일 양태에서 약 2 내지 약 150개, 다른 양태에서 약 10 내지 약 120개, 및 추가 양태에서 약 15 내지 약 60개의 반복 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 단위의 폴리옥시알킬렌 세그먼트이다. 중간-섹션 부분 (ii)는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 단위의 랜덤 또는 블록 시퀀스로 배열된, 일 양태에서 약 2 내지 약 150개, 다른 양태에서 약 5 내지 약 120개, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60개의 에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 및 폴리옥시부틸렌 세그먼트, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0085] 회합성 모노머의 소수성 말단기 부분 (iii)은 하기 탄화수소 부류들 중 하나에 속하는 탄화수소 모이어티이다: C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, C_8-C_{30} 카보시클릭 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페닐, 및 아릴-치환된 C_2-C_{30} 알킬 기.

[0086] 회합성 모노머의 적합한 소수성 말단기 부분 (iii)의 비제한적인 예에는 약 8 내지 약 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 예를 들어, 카프릴 (C_8), 이소-옥틸 (분지형 C_8), 데실 (C_{10}), 라우릴 (C_{12}), 미리스틸 (C_{14}), 세틸 (C_{16}), 세테아릴 ($C_{16}-C_{18}$), 스테아릴 (C_{18}), 이소스테아릴 (분지형 C_{18}), 아라키딜 (C_{20}), 베헤닐 (C_{22}), 리그노세틸 (C_{24}), 세로틸 (C_{26}), 몬타닐 (C_{28}), 및 펠리실 (C_{30}) 등이 있다.

[0087] 천연 공급원으로부터 유도된 약 8 내지 약 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형 알킬 기의 예는 수소화된 땅콩유, 대두유 및 카놀라유(모두는 대부분 C_{18} 임), 및 수소화된 탈로우유($C_{16}-C_{18}$) 등; 및 수소화된 $C_{10}-C_{30}$ 테르

페놀, 예를 들어, 수소화된 게라니올(분지형 C₁₀), 수소화된 파르네솔(분지형 C₁₅), 및 수소화된 피톨(분지형 C₂₀) 등으로부터 유도된 알킬 기들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

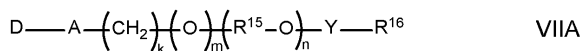
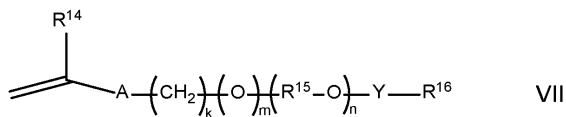
[0088] 적합한 C₂-C₃₀ 알킬-치환된 페닐 기의 비제한적인 예는 옥틸페닐, 노닐페닐, 데실페닐, 도데실페닐, 헥사데실페닐, 옥타데실페닐, 이소옥틸페닐, 및 2차-부틸페닐 등을 포함한다.

[0089] 예시적인 아릴-치환된 C₂-C₄₀ 알킬 기는 스티릴 (예를 들어, 2-페닐에틸), 디스티릴 (예를 들어, 2,4-디페닐부틸), 트리스티릴 (예를 들어, 2,4,6-트리페닐헥실), 4-페닐부틸, 2-메틸-2-페닐에틸, 및 트리스티릴페놀릴 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0090] 적합한 C₈-C₃₀ 카보시클릭 알킬 기는 동물성 공급원으로부터의 스테롤, 예를 들어, 콜레스테롤, 라노스테롤, 및 7-데하이드로콜레스테롤 등으로부터; 식물성 공급원으로부터의 스테롤, 예를 들어, 피토스테롤, 스티그마스테롤, 및 캄페스테롤 등; 효모 공급원으로부터의 스테롤, 예를 들어, 에르고스테롤, 및 미코스테롤 등으로부터 유도된 기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 본원에 기술된 기술에서 유용한 다른 카보시클릭 알킬 소수성 말단 기는 시클로옥틸, 시클로도데실, 아다만틸, 데카하이드로나프틸, 및 천연 카보시클릭 물질, 예를 들어, 피넨, 수소화된 레티놀, 캄포르, 및 이소보르닐 알코올 등으로부터 유도된 기들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0091] 유용한 회합성 모노머는 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다[예를 들어, 미국특허번호 제 4,421,902호 (Chang 등); 제4,384,096호 (Sonnabend); 제4,514,552호 (Shay 등); 제4,600,761호 (Ruffner 등); 제4,616,074호 (Ruffner); 제5,294,692호 (Barron 등); 제5,292,843호 (Jenkins 등); 제5,770,760호 (Robinson); 및 제5,412,142호 (Wilkerson, III 등)을 참조, 이러한 문헌들의 관련 내용은 본원에 참조문헌으로 포함됨].

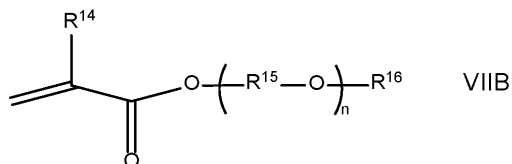
[0092] 일 양태에서, 예시적인 회합성 모노머는 하기와 같이 화학식 (VII) 및 (VIIA)로 표현되는 것들을 포함한다:



[0093]

[0094] 상기 식에서, R¹⁴는 수소 또는 메틸이며; A는 -CH₂C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(O)NH-, 또는 -CH₂CH₂NHC(O)-이며; Ar은 2가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타내며; (R¹⁵-O)_n은 C₂-C₄ 옥시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리머일 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R¹⁵는 C₂H₄, C₃H₆, 또는 C₄H₈, 및 이들의 조합으로부터 선택된 2가 알킬렌 모이어티이며; n은 일 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 10 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 15 내지 약 60 범위의 정수이며; Y는 -R¹⁵O-, -R¹⁵NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R¹⁵NHC(O)NH-, 또는 -C(O)NHC(O)-이며; R¹⁶은 C₈-C₃₀ 선형 알킬, C₈-C₃₀ 분지형 알킬, C₈-C₃₀ 카보시클릭 알킬, C₂-C₃₀ 알킬-치환된 페닐, 아르알킬 치환된 페닐, 및 아릴-치환된 C₂-C₃₀ 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이며; R¹⁶ 알킬 기, 아릴 기, 페닐 기는 임의로 하이드록실 기, 알콕실 기, 벤질 기, 페닐에틸 기, 및 할로젠 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다.

[0095] 일 양태에서, 소수성으로 개질된 회합성 모노머는 하기 화학식으로 표현되는 8 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 소수성 기를 갖는 알콕실화된 (메트)아크릴레이트이다:



[0096]

[0097]

상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 및 C_4H_8 로부터 독립적으로 선택된 2가 알킬렌 모이며; n 은 일 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 5 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60 범위의 정수를 나타내며, $(\text{R}^{15}-\text{O})$ 는 랜덤 또는 블록 배치로 배열될 수 있으며; R^{16} 은 C_8-C_{30} 선형 알킬, C_8-C_{30} 분지형 알킬, C_8-C_{30} 카보시클릭 알킬, C_2-C_{30} 알킬-치환된 페닐, 및 아릴-치환된 C_2-C_{30} 알킬로부터 선택된 치환되거나 비치환된 알킬이다.

[0098]

화학식 (VII)의 예시적인 모노머는 라우릴 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(LEM), 세틸 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(CEM), 세테아릴 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(CSEM), 스테아릴 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리에톡실화된 메타크릴레이트(BEM), 세로틸 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 멜리실 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 페닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, 노닐페닐 폴리에톡실화된 (메트)아크릴레이트, ω -트리스티릴 페닐 폴리옥시에틸렌 메타크릴레이트(여기서, 모노머의 폴리에톡실화된 부분은 일 양태에서 약 2 내지 약 150개의 에틸렌 옥사이드 단위, 다른 양태에서 약 5 내지 약 120개, 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60개, 또 다른 양태에서 10개 내지 40개, 다른 양태에서 15개 내지 30개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함); 옥틸옥시 폴리에틸렌글리콜 (8) 폴리프로필렌글리콜 (6) (메트)아크릴레이트, 페녹시 폴리에틸렌 글리콜 (6) 폴리프로필렌 글리콜 (6) (메트)아크릴레이트, 및 노닐페녹시 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0099]

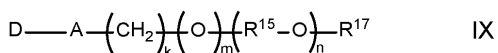
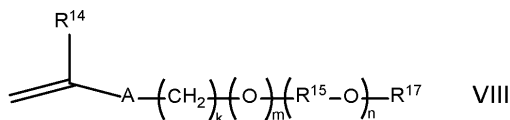
본원에 기술된 기술의 반-소수성 모노머는 상술된 회합성 모노머와 구조적으로 유사하지만, 실질적으로 비-소수성 말단기 부분을 갖는다. 반-소수성 모노머는 본 발명의 다른 모노머와의 부가 중합을 위한 에틸렌성 불포화 말단기 부분 (i); 생성물 폴리머에 선택적 친수성 및/또는 소수성 성질을 부여하기 위한 폴리옥시알킬렌 중간-섹션 부분 (ii); 및 반-소수성 말단기 부분 (iii)을 갖는다. 부가 중합을 위해 비닐 또는 다른 에틸렌성 불포화 말단 기를 공급하는 불포화 말단기 부분 (i)은 바람직하게 α, β -에틸렌성 불포화 모노 카복실산으로부터 유도된다. 대안적으로, 말단기 부분 (i)은 알릴 에테르 잔기, 비닐 에테르 잔기 또는 비이온성 우레탄 모노머의 잔기로부터 유도될 수 있다.

[0100]

폴리옥시알킬렌 중간-섹션 (ii)은 상세하게, 상술된 회합성 모노머의 폴리옥시알킬렌 부분과 실질적으로 유사한, 폴리옥시알킬렌 세그먼트를 포함한다. 일 양태에서, 폴리옥시알킬렌 부분 (ii)는 랜덤 또는 블록 시퀀스로 배열된, 일 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 5 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60개의 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 단위를 포함하는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 및/또는 폴리옥시부틸렌 단위를 포함한다.

[0101]

일 양태에서, 반-소수성 모노머는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



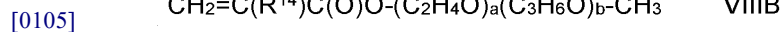
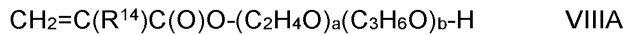
[0102]

[0103]

상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며; A는 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-$, $(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ 이며; Ar은 2가 아릴렌(예를 들어, 페닐렌)이며; E

는 H 또는 메틸이며; z는 0 또는 1이며; k는 약 0 내지 약 30 범위의 정수이며, m은 0 또는 1이며, 단 k가 0일 때, m은 0이며, k가 1 내지 약 30 범위일 때, m은 1이며; $(R^{15}-O)_n$ 은 C_2-C_4 옥시알킬렌 단위의 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 또는 블록 코폴리머일 수 있는 폴리옥시알킬렌 모이어티이며, R^{15} 는 C_2H_4 , C_3H_6 , 또는 C_4H_8 , 및 이들의 조합으로부터 선택된 2가 알킬렌 모이어티이며; n은 일 양태에서 약 2 내지 약 150, 다른 양태에서 약 5 내지 약 120, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 60 범위의 정수이며; R^{17} 은 수소 및 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알킬 기 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, 이소-부틸, 및 3차-부틸)로부터 선택되며; D는 비닐 또는 알릴 모이어티를 나타낸다.

[0104] 일 양태에서, 화학식 VIII의 반-소수성 모노머는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:

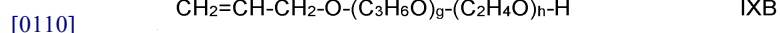
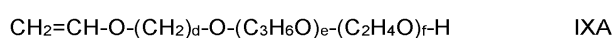


[0105] 상기 식에서, R^{14} 는 수소 또는 메틸이며, "a"는 일 양태에서 0 또는 2 내지 약 120, 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, "b"는 일 양태에서 약 0 또는 2 내지 약 120, 다른 양태에서 약 5 내지 약 45, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 25 범위의 정수이며, 단 "a" 및 "b"는 동시에 0 일 수 없다.

[0106] 화학식 VIIIA의 반-소수성 모노머의 예는 제품명 Blemmer[®] PE-90(R^{14} = 메틸, a = 2, b = 0), PE-200(R^{14} = 메틸, a = 4.5, b = 0), 및 PE-350(R^{14} = 메틸, a = 8, b = 0)으로 입수 가능한 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] PP-1000 (R^{14} = 메틸, b = 4-6, a = 0), PP-500 (R^{14} = 메틸, a = 0, b = 9), PP-800 (R^{14} = 메틸, a = 0, b = 13)으로 입수 가능한 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] 50PEP-300 (R^{14} = 메틸, a = 3.5, b = 2.5), 70PEP-350B (R^{14} = 메틸, a = 5, b = 2)로 입수 가능한 폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] AE-90 (R^{14} = 수소, a = 2, b = 0), AE-200 (R^{14} = 수소, a = 2, b = 4.5), AE-400 (R^{14} = 수소, a = 10, b = 0)으로 입수 가능한 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트; 제품명 Blemmer[®] AP-150 (R^{14} = 수소, a = 0, b = 3), AP-400(R^{14} = 수소, a = 0, b = 6), AP-550 (R^{14} = 수소, a = 0, b = 9)으로 입수 가능한 폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트를 포함한다. Blemmer[®]는 NOF Corporation(Tokyo, Japan)의 상표이다.

[0107] 화학식 VIIIB의 반-소수성 모노머의 예는 Evonik Roehm GmbH(Darmstadt, Germany)로부터의 제품명 Visiomer[®] MPEG 750 MA W (R^{14} = 메틸, a = 17, b = 0), MPEG 1005 MA W (R^{14} = 메틸, a = 22, b = 0), MPEG 2005 MA W (R^{14} = 메틸, a = 45, b = 0), 및 MPEG 5005 MA W (R^{14} = 메틸, a = 113, b = 0); GEO Specialty Chemicals(Ambler PA)로부터의 Bisomer[®] MPEG 350 MA (R^{14} = 메틸, a = 8, b = 0), 및 MPEG 550 MA (R^{14} = 메틸, a = 12, b = 0); Blemmer[®] PME-100 (R^{14} = 메틸, a = 2, b = 0), PME-200 (R^{14} = 메틸, a = 4, b = 0), PME400 (R^{14} = 메틸, a = 9, b = 0), PME-1000 (R^{14} = 메틸, a = 23, b = 0), PME-4000 (R^{14} = 메틸, a = 90, b = 0)으로 입수 가능한 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트를 포함한다.

[0108] 일 양태에서, 화학식 IX로 기재된 반-소수성 모노머는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0109] 상기 식에서, d는 2, 3, 또는 4의 정수이며; e는 일 양태에서 약 1 내지 약 10, 다른 양태에서 약 2 내지 약 8, 및 추가의 양태에서 약 3 내지 약 7 범위의 정수이며; f는 일 양태에서 약 5 내지 약 50, 다른 양태에서 약 8 내지 약 40, 및 추가의 양태에서 약 10 내지 약 30 범위의 정수이며; g는 일 양태에서 1 내지 약 10, 다른 양태

에서 약 2 내지 약 8, 및 추가의 양태에서 약 3 내지 약 7 범위의 정수이며; h는 일 양태에서 약 5 내지 약 50, 및 다른 양태에서 약 8 내지 약 40 범위의 정수이며; e, f, g, 및 h는 0일 수 있으며, 단 e 및 f는 동시에 0일 수 없으며, g 및 h는 동시에 0일 수 없다.

[0112] 화학식 IXA 및 IXB의 모노머는 Clariant Corporation에 의해 판매되는 상표명 Emulsogen[®] R109, R208, R307, RAL109, RAL208, 및 RAL307; Bimax, Inc.에 의해 판매되는 BX-AA-E5P5; 및 이들의 조합으로 상업적으로 입수 가능하다. EMULSOGEN[®] R109는 실험식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 1,4-부탄디올 비닐 에테르이며; Emulsogen[®] R208은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 1,4-부탄디올 비닐 에테르이며; Emulsogen[®] R307은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 1,4-부탄디올 비닐 에테르이며; Emulsogen[®] RAL109는 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이며; Emulsogen[®] RAL208은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이며; Emulsogen[®] RAL307은 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이며; BX-AA-E5P5는 실험식 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 를 갖는 무작위적으로 에톡실화된/프로폭실화된 알릴 에테르이다.

[0113] 본원에 기술된 기술의 회합 및 반-소수성 모노머에서, 이러한 모노머에 함유된 폴리옥시알킬렌 중간-섹션 부분은 이러한 모노머가 포함되어 있는 폴리머의 친수성 및/또는 소수성을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 모이어티에서 풍부한 중간-섹션 부분은 보다 친수성인 반면, 프로필렌 옥사이드 모이어티에서 풍부한 중간-섹션 부분은 보다 소수성이다. 이러한 모노머에 존재하는 프로필렌 옥사이드 모이어티에 대한 에틸렌 옥사이드의 상대적 양을 조정함으로써, 이러한 모노머들이 포함되어 있는 폴리머의 친수성 및 소수성 성질이 요망되는 바와 같이 조정될 수 있다.

[0114] 본원에 기술된 기술의 폴리머의 제조에서 사용되는 회합성 및/또는 반-소수성 모노머의 양은 크기 변할 수 있고, 다른 것들 중에서, 폴리머에서 요망되는 최종 레올로지 및 심미학적 성질에 의존적이다. 사용될 때, 모노머 반응 혼합물은 상술된 회합성 및/또는 반-소수성 모노머들로부터 선택된 하나 이상의 모노머를, 전체 모노머들의 중량을 기준으로, 일 양태에서 약 0.01 내지 약 15 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 8 중량%, 및 추가의 양태에서 약 1, 2 또는 3 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 함유한다.

[0115] 이온화 가능한 모노머

[0116] 본원에 기술된 기술의 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머 조성물은, 본원에 기술된 기술의 폴리머가 포함되어 있는 항복 응력 유체의 항복 응력 값에 악영향을 미치지 않는 한(즉, 유체의 항복 응력 값이 1 mPa, 또는 0.1 Pa 미만으로 떨어지지 않는 한), 전체 모노머들의 중량을 기준으로, 0 내지 5 중량%의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합될 수 있다.

[0117] 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 양친매성 폴리머 조성물은 전체 모노머들의 중량을 기준으로, 일 양태에서 3 중량% 미만, 추가의 양태에서 1 중량% 미만, 또 다른 양태에서 0.5 중량% 미만, 추가의 양태에서 0.1 중량% 미만, 및 추가의 양태에서 0.05 중량% 미만의 이온화 가능한 및/또는 이온화된 모이어티를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합될 수 있다.

[0118] 이온화 가능한 모노머는 염기 중화 가능한 모이어티를 갖는 모노머 및 산 중화 가능한 모이어티를 갖는 모노머를 포함한다. 염기 중화 가능한 모노머는 3 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 올레핀 불포화 모노카복실산 및 디카복실산 및 이들의 염, 및 이들의 무수물을 포함한다. 예는 (메트)아크릴산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 산성 모노머는 스티렌설폰산, 아크릴아미도메틸프로판설폰산 (AMPS[®] 모노머), 비닐설폰산, 비닐포스폰산, 알릴설폰산, 메탈릴설폰산; 및 이들의 염을 포함한다.

[0119] 산 중화 가능한 모노머는 산의 부가 시에 염 또는 4차화된 모이어티를 형성할 수 있는 염기성 질소 원자를 함유하는 올레핀 불포화 모노머를 포함한다. 예를 들어, 이러한 모노머는 비닐피리딘, 비닐피페리딘, 비닐이미다졸,

비닐메틸이미다졸, 디메틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노메틸 (메트)아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 디메틸아미노네오펜틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 및 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0120] 가교 모노머

[0121] 일 구체예에서, 본원에 기술된 기술의 실행에서 유용한 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 적어도 하나의 비이온성의 친수성 불포화 모노머, 적어도 하나의 비이온성의 불포화 소수성 모노머, 및 이들의 혼합물을 포함하는 제 1 모노머, 및 적어도 하나의 다중불포화 가교 모노머를 포함하는 제 3 모노머를 포함하는 모노머 조성물로부터 중합된다. 가교 모노머(들)는 폴리머 골격에 공유 가교를 중합하기 위해 사용된다. 가교 모노머는 양친매성 가교제, 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 혼합물일 수 있다.

[0122] 가교 모노머는 양친매성 가교제일 수 있다. 양친매성 가교제는 공유 가교를 양친매성 폴리머 골격으로 중합시키는데 사용된다. 일부 경우에, 통상적인 가교제는 계면활성제를 함유하는 유체에서 마이크로-겔 입자의 부피 팽창 또는 팽윤에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 고수준의 통상적인 가교제는 높은 항복 응력을 제공할 수 있지만, 마이크로-겔의 제한된 팽창이 요망되지 않은 높은 폴리머 사용 수준 및 낮은 광학적 투명도를 초래할 것이다. 다른 한편으로, 낮은 수준의 통상적인 가교제는 높은 광학적 투명도를 제공하지만, 낮은 항복 응력을 제공할 수 있다. 요망되는 항복 응력을 유지하면서 폴리머 마이크로-겔이 최대 팽윤을 가능하게 하는 것이 바람직하고, 통상적인 가교제 대신에, 또는 이와 조합하여 양친매성 가교제를 사용하는 것이 이러한 이점을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 양친매성 가교제는 양친매성 폴리머에 용이하게 반응할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 흔히, 특정 가교 기술, 예를 들어, 스테이징(staging)에는 광학적 투명도와 항복 응력의 적절한 균형을 달성하기 위해 통상적인 가교제가 필요할 수 있다. 대조적으로, 양친매성 가교제는 모노머 혼합물과 단일 스테이지로 간단하게 첨가될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0123] 양친매성 가교제는 반응성 계면활성제로서 당해 분야에 공지된 화합물의 서브세트이다. 반응성 계면활성제는 이들이 폴리머 입자의 표면에 공유적으로 링킹될 수 있도록 적어도 하나의 반응성 모이어티를 함유하는 표면 작용제이다. 입자에 링킹시킴으로써, 반응성 계면활성제는 입자 표면으로부터 탈착시키는 계면활성제의 저항성으로 인해 라텍스 입자의 콜로이드성 안정성을 개선시킬 수 있다. 당해 기술 분야에서 반응성 계면활성제는 흔히 그러한 탈착을 방지하도록 단지 하나의 반응성 모이어티를 지니거나 단지 하나의 반응성 모이어티만을 필요로 한다.

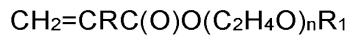
[0124] 반응성 계면활성제의 서브세트로서, 본원에서 사용되는 양친매성 가교제는 하나 초과와 반응성 모이어티를 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물이다. 놀랍게도, 그러한 양친매성 가교제는 입자의 안정성을 개선시키는데 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 본원에서 요망되는 항복 응력 유체를 제조하는데 효율적으로 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0125] 기술은 다양한 유형의 반응성 계면활성제에 대한 개시 내용으로 충분하고, 당업자는 이들이 과도한 실험 없이 양친매성 가교제로서 본원에서 사용될 수 있도록 하나 초과와 반응성 모이어티를 포함하는 것들을 용이하게 결정할 수 있다. 예시적인 비-제한적 양친매성 가교제는, 예를 들어, US 3,541,138호 (Emmons 등에 의해 1970년 11월 17일에 발행), US 6,262,152호 (Fryd 등에 의해 2001년 7월 17일 발행), US 8,354,488호 (Li 등에 의해 2013년 1월 15일 발행), 및 WO2002/100525호 (Syngenta에 의해 2002년 12월 19일 공개) 등에서 찾아볼 수 있다.

[0126] 양친매성 가교제는 소수성 모이어티 및 친수성 모이어티를 함유한다. 소수성 모이어티는 오일에서의 가용성을 제공할 것이고, 친수성 모이어티는 수용성을 제공할 것이다. 소수성 및 친수성 모이어티는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0127] 양친매성 가교제의 소수성 모이어티의 비-제한적 예는 알킬, 아릴, 및 알킬 기에서 1 내지 12개의 탄소 원자 및/또는 아릴 기에서 6 내지 12개의 탄소를 지니는 알킬 아릴 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어, 메틸, 에틸, 부틸, 프로필, 이소부틸, 헥실, 2-에틸 헥실, 노닐, 라우릴, 이소노닐, 벤질 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 등; 중합가능한 비닐 방향족 모노머, 예를 들어, 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 및 비닐 톨루엔 등과 같은 작용기; 및 지방족 탄화수소 모노머, 예를 들어, 이소프렌 및 부타디엔으로부터 얻어질 수 있다. 양친매성 가교제의 소수성 모이어티가 얻어지는 구성 작용기와 상관없이, 소수성 모이어티는 물 중에서 제한된 가용성을 지닐 것이고, 당업자는 이를 용이하게 예상할 것이다. 소수성 모이어티를 제조하기 위한 작용기의 예는, 예를 들어, 알킬 페놀, 스테아릴, 라우릴, 트리-스티릴 페놀 및 천연 오일로부터 유래된 기 등을 포함할 수 있다.

[0128] 양친매성 가교제의 친수성 모이어티의 비-제한적 예는 에폭사이드, 하이드록실, 아미도, 아미노, 포스페이트, 포스포네이트, 설페이트, 설포네이트, 및 카복실레이트 등과 같은 작용기일 수 있다. 양친매성 가교제의 그러한 친수성 모이어티는, 예를 들어, 산 모노머, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미도메틸프로판 설포산, 이타콘산, 말레산 및 스티렌 설포산 및 이들의 에스테르; 아민-함유 모노머, 예를 들어, 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 및 2-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 및 하기 일반식의 올리고에테르 모이어티를 지니는 모노머로부터 얻어질 수 있다:



[0129] .

[0130] 상기 식에서, R=H 또는 메틸이고; R₁=1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬, 6 내지 12개의 탄소 원자의 아릴, 또는 알킬-아릴이고, n=1 내지 20이고, 이의 예는 에톡시에틸 메타크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시트리에틸렌 메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 및 2-에톡시트리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트를 포함한다.

[0131] 추가로, 양친매성 가교제는 다수의 가교 모이어티들을 함유한다. 가교 모이어티의 비-제한적 예는 하기 표 A에 나타나 있는 것들을 포함할 수 있다.

[0132] 표 A

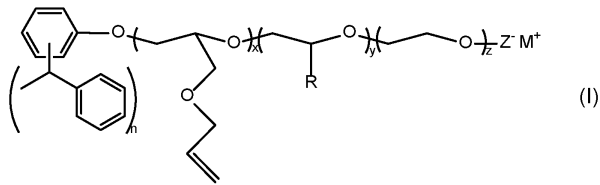
작용기	가교기
에폭시	아민, 무수물, 산, 페놀, 하이드록실, N-메틸올, 알데하이드, 아세토아세톡시
하이드록실	이소시아네이트, 에폭사이드, N-메틸올, 무수물, 에스테르
무수물	에폭사이드, 아민, 하이드록실
사이클릭 카보네이트	아민
활성화 알릴	아민, 라디칼 억제제
아민	알데하이드, 에폭사이드, 무수물, 이소시아네이트, 에스테르, 아세토아세톡시, 활성화 알릴
실란, 실리케이트, 실란올, 실리콘	하이드록실, 물, 산, 이소시아네이트, 실란, 실리케이트
이민	알데하이드, 에폭사이드, 무수물, 이소시아네이트, 에스테르, 아세토아세톡시, 활성화 알릴

[0133]

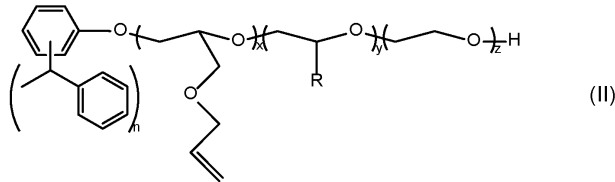
[0134] 가교 모이어티의 추가의 비-제한적 예는 불포화 모이어티를 포함할 수 있다. 일 구체예에서, 양친매성 가교제는 하나 초과 불포화 모이어티, 또는 둘 이상의 불포화 모이어티를 함유한다. 일 양태에서, 양친매성 가교제는 2개 이상의 불포화 모이어티를 함유하는 다중불포화 화합물이다. 또 다른 양태에서, 양친매성 가교제는 3개 이상의 불포화 모이어티를 함유한다.

[0135] 둘 이상의 양친매성 가교제들의 혼합물이 또한 비이온성의 양친매성 폴리머를 가교시키는데 사용될 수 있다. 일 양태에서, 양친매성 가교제의 혼합물은 하나 초과 불포화 모이어티, 또는 평균 1.5 또는 2개의 불포화 모이어티를 함유한다. 또 다른 양태에서, 양친매성 가교제의 혼합물은 평균 2.5개의 불포화 모이어티를 함유한다. 추가의 또 다른 양태에서, 양친매성 가교제의 혼합물은 평균 약 3개의 불포화 모이어티를 함유한다. 추가의 양태에서, 양친매성 가교제의 혼합물은 평균 약 3.5개의 불포화 모이어티를 함유한다.

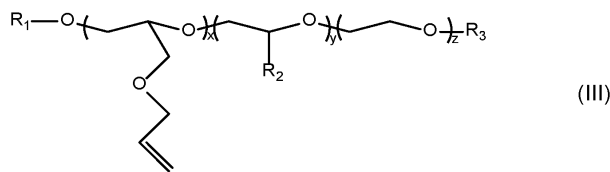
[0136] 일 양태에서, 본 기술과의 사용에 적합한 예시적인 양친매성 가교제는 하기 화학식으로 표현되는 US 2013/0047892호(Palmer, Jr. 등에 의해 2013년 2월 28일에 공개됨)에 개시된 화합물과 같은 화합물을 포함하지 만, 이로 제한되지 않는다:



[0137]



[0138]



[0139]

[0140]

상기 식(I)에서, R=CH₃, CH₂CH₃, C₆H₅, 또는 C₁₄H₂₉이고; n=1, 2, 또는 3이고; x는 2-10이고, y는 0-200이고, z는 4-200, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 60개, 가장 바람직하게는 약 5 내지 40이고; Z는 SO₃⁻ 또는 PO₃²⁻일 수 있고, M⁺는 Na⁺, K⁺, NH₄⁺, 또는 알칸올아민, 예를 들어, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 및 트리에탄올아민이고;

[0141]

상기 화학식(II)에서, R=CH₃, CH₂CH₃, C₆H₅, 또는 C₁₄H₂₉이고; n=1, 2, 3이고; x는 2-10이고, y는 0-200이고, z는 4-200, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 60, 가장 바람직하게는 약 5 내지 40이고;

[0142]

상기 화학식(III)에서, R₁은 C₁₀₋₂₄ 알킬, 알크아릴, 알케닐, 또는 사이클로알킬이고, R₂=CH₃, CH₂CH₃, C₆H₅, 또는 C₁₄H₂₉이고; x는 2-10이고, y는 0-200이고, z는 4-200, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 60, 가장 바람직하게는 약 5 내지 40이고, R₃는 H 또는 Z⁻M⁺이고, Z는 SO₃⁻ 또는 PO₃²⁻일 수 있고, M⁺은 Na⁺, K⁺, NH₄⁺, 또는 알칸올아민, 예를 들어, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 및 트리에탄올아민이다.

[0143]

화학식 (I), (II), (III), (IV) 및 (V)로 확인되는 상기 양친매성 가교제는 개시내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 출원 공보 US 2014/0114006호에 개시되어 있고, Ethox Chemicals, LLC.로부터 E-Sperse™ RS 시리즈 상품명(예, 제품명 RS-1617, RS-1618, RS-1684)하에 상업적으로 입수가능하다.

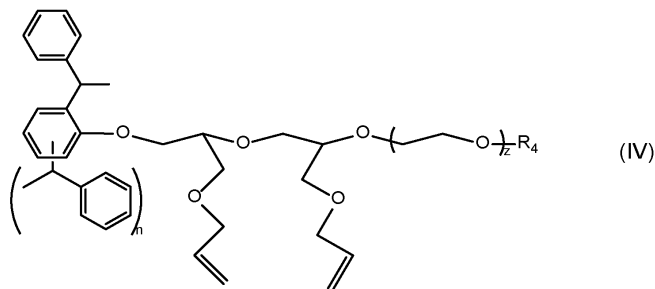
[0144]

일 구체예에서, 양친매성 가교제는 본원에 기술된 기술의 비이온성의 양친매성 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로 일 양태에서 약 0.01 내지 약 3 중량%, 다른 양태에서 약 0.05 내지 약 0.1 중량%, 추가의 양태에서 약 0.1 내지 약 0.75 중량%의 범위의 양으로 사용될 수 있다. 다른 방식으로 기술하면, 하기에서 논의되는 양친매성 가교제 및/또는 통상적인 가교 모노머의 양은 본원에 기술되는 기술의 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 전체 단일불포화된 모노머들의 100 중량부(100% 활성 물질) 당 중량부(100% 활성 물질)를 기준으로 하여 계산될 수 있다.

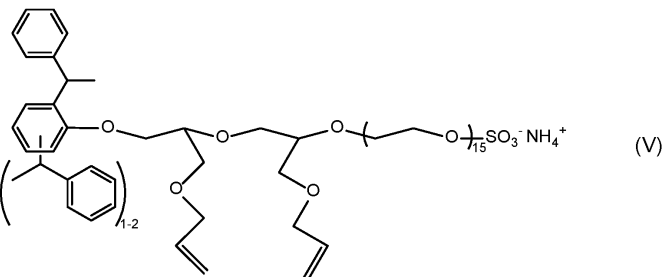
[0145]

또 다른 구체예에서, 양친매성 가교제는 평균 약 1.5 내지 2개의 불포화 모이어티를 함유할 수 있고, 본원에 기술된 기술의 비이온성의 양친매성 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로 일 양태에서 약 0.01 내지 약 3 중량%, 다른 양태에서 약 0.02 내지 약 1 중량%, 추가의 양태에서 약 0.05 내지 약 0.75 중량%, 또 다른 추가의 양태에서 약 0.075 내지 약 0.5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.15 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다.

[0146] 일 양태에서, 양친매성 가교제는 화학식 (III), (IV) 또는 (V)의 화합물로부터 선택된다:



[0147]



[0148]

[0149] 상기 화학식 (IV)에서, n은 1 또는 2이고; z는 일 양태에서 4 내지 40, 또 다른 양태에서 5 내지 38, 추가의 양태에서 10 내지 20이고; R₄는 H, SO₃⁻M⁺ 또는 PO₃⁻M⁺이고, M은 Na, K, 및 NH₄로부터 선택된다.

[0150] 일 구체예에서, 가교 모노머는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물을 포함할 수 있다. 이러한 것은 비교적 저분자량의 다중불포화된 화합물(300 달톤 미만)이다. 일 양태에서, 통상적인 가교제는 2개 이상의 불포화 모이어티를 함유하는 다중불포화 화합물이다. 또 다른 양태에서, 통상적인 가교제는 3개 이상의 불포화 모이어티를 함유한다. 예시적인 다중불포화 화합물은 디(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 2,2'-비스(4-(아크릴옥시-프로필옥시페닐)프로판, 및 2,2'-비스(4-(아크릴옥시디에톡시-페닐)프로판; 트리(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 및 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트; 테트라(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라(메트)아크릴레이트, 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트; 헥사(메트)아크릴레이트 화합물, 예를 들어, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트; 알릴 화합물, 예를 들어, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴 이타코네이트, 디알릴 푸마레이트, 및 디알릴 말레이트; 분자 당 2 내지 8개의 알릴 기를 지니는 수크로오스의 폴리알릴 에테르, 펜타에리트리톨의 폴리알릴 에테르, 예를 들어, 펜타에리트리톨 디알릴 에테르, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르, 및 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르, 및 이들의 조합; 트리메틸올프로판의 폴리알릴 에테르, 예를 들어, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 트리메틸올프로판 트리알릴 에테르, 및 이들의 조합을 포함한다. 그 밖의 적합한 다중불포화 화합물은 디비닐 글리콜, 디비닐 벤젠, 및 메틸렌비스아크릴아미드를 포함한다.

[0151] 또 다른 양태에서, 적합한 다중불포화 모노머는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 조합으로부터 제조된 폴리올과 불포화 무수물, 예를 들어, 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물의 에스테르화 반응, 또는 불포화 이소시아네이트, 예를 들어, 3-이소프로페닐-α-α-디메틸벤젠 이소시아네이트와의 부가 반응을 통해 합성될 수 있다.

[0152] 상기 다중불포화 화합물 중 둘 이상의 혼합물이 또한 비이온성의 양친매성 폴리머를 가교시키는데 사용될 수 있다. 일 양태에서, 통상적인 불포화 가교 모노머의 혼합물은 평균 2개의 불포화 모이어티를 함유한다. 또 다른 양태에서, 통상적인 가교제의 혼합물은 평균 2.5개의 불포화 모이어티를 함유한다. 추가의 또 다른 양태에서, 통상적인 가교제의 혼합물은 평균 약 3개의 불포화 모이어티를 함유한다. 추가의 양태에서, 통상적인 가교제의 혼합물은 평균 약 3.5개의 불포화 모이어티를 함유한다.

- [0153] 일 구체예에서, 통상적인 가교제 성분은 본원에 기술된 기술의 비이온성의 양친매성 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로 일 양태에서 약 0.01 내지 약 1 중량%, 다른 양태에서 약 0.05 내지 약 0.75 중량%, 추가의 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다.
- [0154] 본원에 기술된 기술의 또 다른 구체예에서, 통상적인 가교제 성분은 평균 약 3개의 불포화 모이어티를 함유하고, 본원에 기술된 기술의 비이온성의 양친매성 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로, 일 양태에서 약 0.01 내지 약 0.3 중량, 또 다른 양태에서 약 0.02 내지 약 0.25 중량%, 추가의 양태에서 약 0.05 내지 약 0.2 중량%, 또 다른 추가의 양태에서 약 0.075 내지 약 0.175 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.15 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다.
- [0155] 일 양태에서, 통상적인 가교제는 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리알릴에테르 및 분자 당 3개의 알릴 기를 지니는 수크로오스의 폴리알릴 에테르로부터 선택된다.
- [0156] 또 다른 양태에서, 비이온성의 양친매성 폴리머는 통상적인 가교제와 양친매성 가교제의 조합물로 가교될 수 있다. 통상적인 가교제와 양친매성 가교제는 본원에 기술된 기술의 비이온성의 양친매성 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량을 기준으로 일 양태에서 약 0.01 내지 약 1 중량%, 다른 양태에서 약 0.05 내지 약 0.75 중량%, 추가의 양태에서 약 0.1 내지 약 0.5 중량% 범위의 총량으로 사용될 수 있다.
- [0157] 다른 구체예에서, 통상적인 가교제와 양친매성 가교제의 조합물은 본원에 기술된 기술의 비이온성의 양친매성 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량을 기준으로 일 양태에서 약 0.01 내지 약 2 중량%, 다른 양태에서 약 0.02 내지 약 0.3 중량%, 추가의 양태에서 약 0.05 내지 약 0.2 중량%, 또 다른 추가의 양태에서 약 0.075 내지 약 0.175 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 0.15 중량% 범위의 양으로 사용될 수 있다.
- [0158] 일 양태에서, 통상적인 가교제와 양친매성 가교제의 조합물은 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리알릴에테르 및 분자 당 3개의 알릴 기를 갖는 수크로오스의 폴리알릴 에테르, 및 이들의 조합으로부터 선택된 통상적인 가교제, 및 화학식 (III), (IV), 및 이들의 조합으로부터 선택된 양친매성 가교제를 포함한다.
- [0159] 양친매성 폴리머 합성
- [0160] 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 통상적인 자유-라디칼 에멀전 중합 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 중합 공정은 질소와 같은 불활성 대기 하에서 산소의 부재 하에 수행된다. 이러한 중합은 물과 같은 적합한 용매 시스템에서 수행될 수 있다. 소량의 탄화수소 용매, 유기 용매, 뿐만 아니라 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 중합 반응은 적합한 자유-라디칼을 발생시키는 임의의 수단에 의해 개시된다. 라디칼 종들이 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 퍼설파이트, 퍼카보네이트, 퍼옥시에스테르, 과산화수소 및 아조 화합물의 열적 균일 해리로부터 발생하는 열적으로 유도된 라디칼이 사용될 수 있다. 개시제는 중합 반응을 위해 사용되는 용매 시스템에 따라 수용성 또는 수불용성일 수 있다.
- [0161] 개시제 화합물은 건조 폴리머의 총 중량을 기준으로, 일 양태에서 30 중량% 이하, 다른 양태에서 0.01 내지 10 중량%, 및 추가의 양태에서 0.2 내지 3 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0162] 예시적인 자유 라디칼 수용성 개시제는 무기 퍼설파이트 화합물, 예를 들어, 암모늄 퍼설파이트, 칼륨 퍼설파이트, 및 소듐 퍼설파이트; 퍼옥사이드, 예를 들어, 과산화수소, 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 및 라우릴 퍼옥사이드; 유기 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드; 유기 과산, 예를 들어, 과산화아세트산, 및 수용성 아조 화합물, 예를 들어, 알킬 기 상에 수용해화 치환체를 갖는 2,2'-아조비스(3차-알킬) 화합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 자유 라디칼 수용성 화합물은 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 퍼옥사이드 및 과산은 임의로 환원제, 예를 들어, 소듐 바이설파이트, 소듐 포름알데하이드, 또는 아스코르브산, 전이금속, 및 하이드라진 등으로 선택적으로 활성화될 수 있다.
- [0163] 일 양태에서, 아조 중합 촉매는 DuPont로부터 입수 가능한 Vazo[®] 자유-라디칼 중합 개시제, 예를 들어, Vazo[®] 44 (2,2'-아조비스(2-(4,5-디하이드로이미다졸릴)프로판), Vazo[®] 56 (2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드), Vazo[®] 67 (2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)), 및 Vazo[®] 68 (4,4'-아조비스(4-시아노

발레르산))을 포함한다.

[0164] 임의로, 중합 개시제로서의 공지된 레독스 개시제 시스템의 사용이 이용될 수 있다. 이러한 레독스 개시제 시스템은 산화제(개시제) 및 환원제를 포함한다. 적합한 산화제는 예를 들어, 과산화수소, 소듐 퍼옥사이드, 칼륨 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 소듐 퍼보레이트, 과인산 및 이의 염, 칼륨 퍼망가네이트, 및 퍼옥시디황산의 암모늄 또는 알칼리 금속 염을 포함하며, 이는 건조 폴리머 중량을 기준으로 통상적으로 0.01 중량% 내지 3.0 중량%의 수준으로 사용된다. 적합한 환원제는 예를 들어, 황-함유 산의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 예를 들어, 소듐 설파이트, 바이설파이트, 티오설파이트, 하이드로설파이트, 설파이트, 하이드로설파이트 또는 디티오나이트, 포르마딘설피산, 하이드록시메탄설피산, 아세톤 바이설파이트, 아민, 예를 들어, 에탄올아민, 글리콜산, 글리옥실산 수화물, 아스코르브산, 이소아스코르브산, 락트산, 글리세르산, 말산, 2-하이드록시-2-설피네이트아세트산, 타르타르산 및 상술된 산들의 염을 포함하며, 이는 통상적으로 건조 폴리머 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 3.0 중량%의 수준으로 사용된다. 일 양태에서, 퍼옥소디설파이트와 알칼리 금속 또는 암모늄 바이설파이트의 조합, 예를 들어, 암모늄 퍼옥소디설파이트와 암모늄 바이설파이트의 조합이 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 산화제로서 과산화수소 함유 화합물 (t-부틸 하이드로퍼옥사이드)과 환원제로서 아스코르브산 또는 에리토르브산의 조합이 사용될 수 있다. 퍼옥사이드-함유 화합물 대 환원제의 비는 30:1 내지 0.05:1 범위 내이다.

[0165] 에멀전 중합 공정에서, 표면 활성 보조제에 의해 모노머/폴리머 점적 또는 입자들을 안정화시키는 것이 유리할 수 있다. 통상적으로, 이러한 것들은 에멀전화제 또는 보호 콜로이드이다. 사용되는 에멀전화제는 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽성일 수 있다. 음이온성 에멀전화제의 예에는 알킬벤젠설포산, 설포화된 지방산, 설포석시네이트, 지방 알코올 설파이트, 알킬페놀 설파이트 및 지방 알코올 에테르 설파이트가 있다. 사용 가능한 비이온성 에멀전화제의 예에는 알킬페놀 에톡실레이트, 1차 알코올 에톡실레이트, 지방산 에톡실레이트, 알칸올아미드 에톡실레이트, 지방 아민 에톡실레이트, EO/PO 블록 코폴리머 및 알킬폴리글루코사이드가 있다. 사용되는 양이온성 및 양쪽성 에멀전화제의 예에는 4차화된 아민 알콕실레이트, 알킬베타인, 알킬아미도베타인 및 설포베타인이 있다.

[0166] 통상적인 보호 콜로이드의 예에는 셀룰로오스 유도체, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜의 코폴리머, 폴리비닐 아세테이트, 폴리(비닐 알코올), 부분 가수분해된 폴리(비닐 알코올), 폴리비닐 에테르, 전분 및 전분 유도체, 텍스트란, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐숙신이미드, 폴리비닐-2-메틸숙신이미드, 폴리비닐-1,3-옥사졸리드-2-온, 폴리비닐-2-메틸이미다졸린 및 말레산 또는 무수물 코폴리머가 있다. 에멀전화제 또는 보호 콜로이드는 통상적으로 전체 모노머들의 중량을 기준으로 0.05 내지 20 중량%의 농도로 사용된다.

[0167] 중합 반응은 일 양태에서 20 내지 200℃, 다른 양태에서 50 내지 150℃, 및 추가의 양태에서 60 내지 100℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0168] 중합은 사슬전달제의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 사슬전달제는 티오- 및 디설파이드 함유 화합물, 예를 들어, C₁-C₁₈ 알킬 머캡탄, 예를 들어, 3차-부틸 머캡탄, n-옥틸 머캡탄, n-도데실 머캡탄, 3차-도데실 머캡탄, 헥사데실 머캡탄, 옥타데실 머캡탄; 머캡토알콜, 예를 들어, 2-머캡토에탄올, 2-머캡토프로판올; 머캡토카복실산, 예를 들어, 머캡토아세트산 및 3-머캡토프로피온산; 머캡토카복실산 에스테르, 예를 들어, 부틸 티오글리콜레이트, 이소옥틸 티오글리콜레이트, 도데실 티오글리콜레이트, 이소옥틸 3-머캡토프로피오네이트, 및 부틸 3-머캡토프로피오네이트; 티오에스테르; C₁-C₁₈ 알킬 디설파이드; 아릴디설파이드; 다작용성 티올, 예를 들어, 트리메틸올프로판-트리스-(3-머캡토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라-(3-머캡토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라-(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨-테트라-(티오락테이트), 및 디펜타에리트리톨-헥사-(티오글리콜레이트) 등; 포스파이트 및 하이포포스파이트; C₁-C₄ 알데하이드, 예를 들어, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드; 할로알킬 화합물, 예를 들어, 카본 테트라클로라이드, 및 브로모트리클로로메탄 등; 하이드록실암모늄 염, 예를 들어, 하이드록실암모늄 설파이트; 포름산; 소듐 바이설파이트; 이소프로판올; 및 예를 들어, 코발트 착물(예를 들어, 코발트(II) 킬레이트)과 같은 촉매 사슬전달제를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0169] 사슬 전달제는 일반적으로 중합 매질에 존재하는 모노머들의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 10 중량% 범위의 양으로 사용된다.

[0170] 에멀전 공정

- [0171] 본원에 기술된 기술의 한 가지 예시적인 양태에서, 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 에멀전 공정을 통해 중합된다. 에멀전 공정은 당해 분야에 널리 공지된 바와 같이 단일 반응기 또는 다중 반응기들에서 수행될 수 있다. 모노머들은 배치 혼합물(batch mixture)로서 첨가될 수 있거나, 각 모노머는 단계별 공정에서 반응기에 계량될 수 있다. 에멀전 중합에서 통상적인 혼합물은 물, 모노머(들), 개시제(대개 수용성) 및 에멀전화제를 포함한다. 모노머들은 에멀전 중합 분야에서 널리 공지된 방법에 따라 1-단계, 2-단계 또는 다단계 중합 공정에서 에멀전 중합될 수 있다. 2-단계 중합 공정에서, 제 1 단계 모노머들이 먼저 수성 매질에 첨가되고 중합된 후에, 제 2 단계 모노머를 첨가하고 중합한다. 수성 매질은 임의로 유기 용매를 함유할 수 있다. 사용되는 경우에, 유기 용매는 수성 매질의 약 5 중량% 미만이다. 수산화성 유기 용매의 적합한 예는 에스테르, 알킬렌 글리콜 에테르, 알킬렌 글리콜 에테르 에스테르, 및 저분자량 지방족 알코올 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0172] 모노머 혼합물의 에멀전화를 촉진시키기 위해, 에멀전 중합은 적어도 하나의 계면활성제의 존재 하에 수행된다. 용어 "안정화 계면활성제"는 에멀전화제는 용이하게 하기 위해 사용되는 계면활성제의 맥락에서 사용된다. 일 구체예에서, 에멀전 중합은 전체 모노머 중량을 기준으로, 일 양태에서 약 0.2 중량% 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 1 중량% 내지 약 2 중량% 양의 범위의 안정화 계면활성제(활성물 중량 기준임)의 존재 하에 수행된다. 에멀전 중합 반응 혼합물은 또한, 전체 모노머 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량% 범위의 양으로 존재하는 하나 이상의 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 중합은 수성 또는 수성 알코올 매질에서 수행될 수 있다. 에멀전 중합을 촉진시키기 위한 안정화 계면활성제는 음이온성, 비이온성, 양쪽성, 및 양이온성 계면활성제뿐만 아니라 이들의 반응성 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. "이들의 반응성 유도체"는 평균 1개 미만의 반응성 모이어티를 지니는 계면활성제, 또는 계면활성제들의 혼합물을 의미한다. 가장 통상적으로, 음이온성 및 비이온성 계면활성제뿐만 아니라 이들의 혼합물이 안정화 계면활성제로서 사용될 수 있다.
- [0173] 에멀전 중합을 촉진시키기에 적합한 음이온성 계면활성제는 당해 분야에 널리 공지되어 있고, (C_6-C_{18}) 알킬 설페이트, (C_6-C_{18}) 알킬 에테르 설페이트(예를 들어, 소듐 라우릴 설페이트 및 소듐 라우레스 설페이트), 도데실 벤젠설포산의 아미노 및 알칼리 금속 염, 예를 들어, 소듐 도데실 벤젠 설포네이트 및 디메틸에탄올아민 도데실 벤젠설포네이트, 소듐 (C_6-C_{16}) 알킬 페녹시 벤젠 설포네이트, 디소듐 (C_6-C_{16}) 알킬 페녹시 벤젠 설포네이트, 디소듐 (C_6-C_{16}) 디-알킬 페녹시 벤젠 설포네이트, 디소듐 라우레스-3 설포석시네이트, 소듐 디옥틸 설포석시네이트, 소듐 디-2차-부틸 나프탈렌 설포네이트, 디소듐 도데실 디페닐 에테르 설포네이트, 디소듐 n-옥타데실 설포석시네이트, 및 분지형 알코올 에톡실레이트의 포스페이트 에스테르 등뿐만 아니라 이들의 반응성 유도체를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0174] 에멀전 중합을 촉진시키기에 적합한 비이온성 계면활성제는 폴리머 분야에 널리 공지되어 있고, 선형 또는 분지형 C_8-C_{30} 지방 알코올 에톡실레이트, 예를 들어, 카프릴 알코올 에톡실레이트, 라우릴 알코올 에톡실레이트, 미리스틸 알코올 에톡실레이트, 세틸 알코올 에톡실레이트, 스테아릴 알코올 에톡실레이트, 세테아릴 알코올 에톡실레이트, 스테롤 에톡실레이트, 올레일 알코올 에톡실레이트, 및 베헤닐 알코올 에톡실레이트; 알킬페놀 알콕실레이트, 예를 들어, 옥틸페놀 에톡실레이트; 및 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머 등뿐만 아니라 이들의 반응성 유도체를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 비이온성 계면활성제로서 적합한 추가적인 지방 알코올 에톡실레이트는 하기에 기술되어 있다. 다른 유용한 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글리콜의 C_8-C_{22} 지방산 에스테르, 에톡실화된 모노- 및 디글리세라이드, 소르비탄 에스테르 및 에톡실화된 소르비탄 에스테르, C_8-C_{22} 지방산 글리콜 에스테르, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 블록 코폴리머, 및 이들의 조합뿐만 아니라 이들의 반응성 유도체를 포함한다. 상기 에톡실레이트 각각에서 에틸렌 옥사이드 단위의 수는 일 양태에서 2 이상, 및 다른 양태에서 2 내지 약 150의 범위일 수 있다.
- [0175] 임의로, 에멀전 중합 분야에서 널리 공지된 다른 에멀전 중합 첨가제 및 가공 보조제, 예를 들어, 보조 에멀전화제, 보호 콜로이드, 용매, 완충제, 킬레이트제, 무기 전해질, 폴리머 안정화제, 살생물제, 및 pH 조절제가 중합 시스템에 포함될 수 있다.
- [0176] 본원에 기술된 기술의 일 구체예에서, 보호 콜로이드 또는 보조 에멀전화제는 일 양태에서 약 80 내지 95%, 및 다른 양태에서 약 85 내지 90% 범위의 가수분해도를 갖는 폴리(비닐 알코올)로부터 선택된다.
- [0177] 통상적인 2 단계 에멀전 중합에서, 모노머들의 혼합물은 제 1 반응기에서 불활성 대기 하에서 수중 에멀전화 계면활성제(예를 들어, 음이온성 계면활성제)의 용액에 첨가된다. 선택적인 가공 보조제는 요망되는 경우에 첨가

될 수 있다(예를 들어, 보호 콜로이드, 보조 에멀전화제(들)). 반응기의 함유물들은 모노머 에멀전을 제조하기 위해 교반된다. 교반기, 불활성 가스 유입구, 및 공급 펌프가 장착된 제 2 반응기에, 불활성 대기 하에서 요망되는 양의 물 및 추가적인 음이온성 계면활성제 및 선택적인 가공 보조제가 첨가된다. 제 2 반응기의 내용물들은 혼합 교반과 함께 가열된다. 제 2 반응기의 내용물이 약 55 내지 98℃ 범위의 온도에 도달한 후에, 자유 라디칼 개시제는 제 2 반응기에서 이에 따라 형성된 계면활성제 수용액에 주입되며, 제 1 반응기로부터의 모노머 에멀전은 제 2 반응기에 통상적으로 약 30분 내지 약 4 시간 범위의 시간에 걸쳐 점진적으로 계량된다. 반응 온도는 약 45 내지 약 95℃ 범위로 조절된다. 모노머 첨가를 완료한 후에, 추가량의 자유 라디칼 개시제는 임의로 제 2 반응기에 첨가될 수 있으며, 얻어진 반응 혼합물은 폴리머 에멀전을 수득하기 위하여, 통상적으로 약 45 내지 95℃의 온도에서 중합 반응을 완료하는데 충분한 기간 동안 유지된다.

[0178] 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 약 60 중량%의 적어도 하나의 C₁-C₄ 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 하이드록시에틸 메타크릴레이트), 일 양태에서 10 내지 70 중량%의 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬 (메트)아크릴레이트 또는 또 다른 양태에서 약 10 내지 약 70 중량%의 적어도 하나의 C₁-C₅ 알킬 (메트)아크릴레이트; 약 0, 1, 5 또는 15 내지 약 40 중량%의 C₁-C₁₀ 카복실산의 적어도 하나의 비닐 에스테르, 약 0, 1 또는 15 내지 약 30 중량%의 비닐 락탐 (예, 비닐 피롤리돈); 약 0, 0.1, 1, 5, 또는 7 내지 약 15 중량%의 적어도 하나의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 여기서, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.

[0179] 또 다른 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 약 50 중량%의 적어도 하나의 C₁-C₄ 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 (예, 하이드록시에틸 메타크릴레이트); 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트; 약 10 내지 약 35 중량%의 부틸 아크릴레이트; 약 0 또는 15 내지 약 25 중량%의, 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 및 비닐 발레레이트로부터 선택된 C₁-C₅ 카복실산의 비닐 에스테르; 약 0, 1 또는 15 내지 약 30 중량%의 비닐 피롤리돈; 및 약 0, 0.1, 1, 5 또는 7 내지 약 15 중량%의 적어도 하나의 회합성 모노머 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.

[0180] 또 다른 구체예에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 약 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트; 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트; 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트; 약 0, 1, 또는 15 내지 약 25 중량%의 비닐 피롤리돈; 약 0 또는 15 내지 약 25 중량%의 비닐 아세테이트; 약 0, 0.1, 1, 5 또는 7 내지 약 10 중량%의 적어도 하나의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.

[0181] 또 다른 구체예에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트; 약 10 내지 약 40 중량%의 에틸 아크릴레이트; 약 10 내지 약 20 중량%의 부틸 아크릴레이트; 약 0.1 내지 약 10 중량%의 적어도 하나의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.

- [0182] 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트; 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트; 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트; 약 1 내지 약 10 또는 15 중량%의 적어도 하나의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임); 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.
- [0183] 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된, 비이온성, 양친매성 폴리머는 약 40 내지 50 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트; 약 10 내지 약 20 중량% 에틸 아크릴레이트; 약 20 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트; 약 5 또는 6 내지 약 15 중량%의 라우릴 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세틸 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세테아릴 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 아라키딜 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 세로틸 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 몬타닐 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트, 멜리실 폴리예톡실화된 (메트)아크릴레이트 (여기서, 모노머의 폴리예톡실화된 부분은 약 2 내지 약 50개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유함)(여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머들의 총 중량을 기준임)로부터 선택된 적어도 하나의 회합성 모노머; 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 및 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제(폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머의 총 중량을 기준으로 함) (여기서, 적어도 하나의 가교제는 친매성 가교제로부터 선택됨)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택된다.
- [0184] 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 35 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트, 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트, 약 15 내지 약 25 중량%의 비닐 피롤리돈, 약 15 내지 약 25 중량%의 비닐 아세테이트 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임), 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.
- [0185] 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 약 20 내지 40 중량%의 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 약 10 내지 약 30 중량%의 에틸 아크릴레이트, 약 10 내지 약 30 중량%의 부틸 아크릴레이트, 약 15 내지 약 25 중량%의 비닐 피롤리돈, 및 약 1 내지 약 5 중량%의 적어도 하나의 회합성 및/또는 반-소수성 모노머 (여기서, 모든 모노머 중량 백분율은 전체 모노머의 중량 기준임), 및 일 양태에서 약 0.01 내지 약 5 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 내지 약 3 중량%, 추가의 양태에서 약 0.5 내지 약 1 중량%의 적어도 하나의 가교제 (폴리머를 제조하기 위해 사용되는 단일불포화된 모노머들의 총 중량 기준임)를 포함하는 모노머 혼합물로부터 중합된 에멀전 폴리머로부터 선택되고, 적어도 하나의 가교제는 본원에 정의된 바와 같이 양친매성 가교제 또는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물로부터 선택된다.
- [0186] 항복 응력 유체
- [0187] 본원에 기술된 기술의 한 가지 예시적 양태에서, 항복 응력 유체는 i) 적어도 하나의 상기에 기술된 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머(들); ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, 적어도 하나의 양이온성 계면활성제, 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 적어도 하나의 비이온성 계면활성제, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 계면활성제; 및 iii) 물을 포함한다.
- [0188] 본원에 기술된 기술의 또 다른 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 i) 적어도 하나의 상기에 기술된 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머(들); ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제; 및 iii) 물을 포함한다.
- [0189] 본원에 기술된 기술의 또 다른 예시적 양태에서, 항복 응력 유체는 i) 적어도 하나의 상기에 기술된 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머(들); ii) 적어도 하나의 음이온성 계면활성제 및 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제; 및 iii) 물을 포함한다.
- [0190] 놀랍게도, 본 양친매성 폴리머는 pH에 독립적이지 불특정 기간 동안 수성 매질에서 미립자 및 불용성 물질을 현

탁시키는 능력과 함께 요망되는 레올로지 및 심미학적 성질을 갖는 안정한 항복 응력 유체를 제공하기 위해 계면활성제에 의해 활성화될 수 있다. 항복 응력 값, 탄성 계수 및 광학적 투명도는 이러한 것들이 포함된 조성물에서 pH에 실질적으로 독립적이다. 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 일 양태에서 약 2 내지 약 14, 다른 양태에서 약 3 내지 11, 및 추가의 양태에서 약 4 내지 약 9의 pH 범위에서 유용하다. 요망되는 레올로지 프로파일을 부여하기 위해 산 또는 염기로의 중화를 필요로 하는 pH-반응성 가교된 폴리머(산 또는 염기 민감성)와는 달리, 본원에 기술된 기술의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머의 레올로지 프로파일은 pH에 실질적으로 독립적이다. pH에 실질적으로 독립적이라 함은 본원에 기술된 기술의 폴리머가 포함되어 있는 항복 응력 유체가 광범위한 pH 범위(예를 들어, 약 2 내지 약 14)에 걸쳐 요망되는 레올로지 프로파일(예를 들어, 일 양태에서 적어도 1 mPa(0.001 Pa), 다른 양태에서 적어도 0.5 Pa, 또 다른 양태에서 적어도 1 Pa, 및 추가의 양태에서 적어도 2 Pa의 항복 응력)를 부여하는 것을 의미하며, 여기서 이러한 pH 범위에 걸친 항복 응력 값의 표준 편차는 일 양태에서 1 Pa 미만, 다른 양태에서 0.5 Pa 미만, 및 본원에 기술된 기술의 추가의 양태에서 0.25 Pa 미만이다.

- [0191] 본원에 기술된 기술의 한 가지 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, 임의의 비이온성 계면활성제, 및 물을 포함한다.
- [0192] 또 다른 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 임의의 비이온성 계면활성제, 및 물을 포함한다.
- [0193] 추가의 또 다른 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제, 임의의 비이온성 계면활성제, 및 물을 포함한다. 일 양태에서, 음이온성 계면활성제에서 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.
- [0194] 추가의 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제, 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 임의의 비이온성 계면활성제, 및 물을 포함한다. 일 양태에서, 음이온성 계면활성제에서 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3 범위일 수 있다. 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.
- [0195] 또 다른 추가의 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 적어도 하나의 음이온성 비-에톡실화된 계면활성제, 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제, 임의의 비이온성 계면활성제, 및 물을 포함한다. 일 양태에서, 음이온성 계면활성제에서 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3 범위일 수 있다. 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.
- [0196] 또 다른 예시적인 양태에서, 항복 응력 유체는 적어도 하나의 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머, 적어도 하나의 음이온성 비-에톡실화된 계면활성제, 적어도 하나의 음이온성 에톡실화된 계면활성제, 적어도 하나의 양쪽성 계면활성제, 임의의 비이온성 계면활성제, 및 물을 포함한다. 일 양태에서, 음이온성 계면활성제에서 평균 에톡실화도는 약 1 내지 약 3 범위일 수 있다. 다른 양태에서, 평균 에톡실화도는 약 2이다.
- [0197] 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체를 포물레이션하는데 사용되는 양친매성 폴리머의 양은 전체 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.5 내지 약 5 중량% 폴리머 고형물(100% 활성 폴리머)의 범위이다. 또 다른 양태에서, 포물레이션에서 사용되는 양친매성 폴리머의 양은 약 0.75 중량% 내지 약 3.5 중량%의 범위이다. 추가의 또 다른 양태에서, 항복 응력 유체에서 사용되는 양친매성 폴리머의 양은 약 1 내지 약 3 중량%의 범위이다. 추가의 양태에서, 항복 응력 유체에서 사용되는 양친매성 폴리머의 양은 약 1.5 중량% 내지 약 2.75 중량%의 범위이다. 또 다른 추가의 양태에서, 항복 응력 유체에서 사용되는 양친매성 폴리머의 양은 약 2 내지 약 2.5 중량%의 범위이다. 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체를 포물레이션하는데 사용되는 가교된 비이온성의 양친매성 폴리머는 에멀전 폴리머이다.
- [0198] 항복 응력 유체는 활성화 계면활성제를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체를 포물레이션하는데 사용되는 활성화 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 용어 "활성화 계면활성제"는 항복 응력 유체를 형성시키기 위해 양친매성 폴리머를 활성화시키는데 사용되는 계면활성제의 문맥에서 사용된다. 몇몇 활성화 계면활성제는 또한 가용화 계면활성제일 수 있다. 활성화 계면활성제의 다양한 비-제한적 예는 하기에 나타나 있다.
- [0199] 음이온성 계면활성제의 비-제한적인 예는 문헌[*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American

Edition, 1998(Allured Publishing Corporation에서 공개됨); 및 McCutcheon's, *Functional Materials*, North American Edition (1992); 이러한 문헌 둘 모두는 이의 전문이 본원에 참조문헌으로 포함됨]에 기술되어 있다. 음이온성 계면활성제는 수성 계면활성제 조성물의 분야에서 공지되거나 이전에 사용된 음이온성 계면활성제들 중 임의의 것일 수 있다. 적합한 음이온성 계면활성제는 알킬 설페이트, 알킬 에테르 설페이트, 알킬 설포네이트, 알코아릴 설포네이트, α -올레핀-설포네이트, 알킬아미드 설포네이트, 알코아릴폴리에테르 설페이트, 알킬 아미도에테르 설페이트, 알킬 모노글리세릴 에테르 설페이트, 알킬 모노글리세라이드 설페이트, 알킬 모노글리세라이드 설포네이트, 알킬 석시네이트, 알킬 설포석시네이트, 알킬 설포석시나메이트, 알킬 에테르 설포석시네이트, 알킬 아미도설포석시네이트; 알킬 설포아세테이트, 알킬 포스페이트, 알킬 에테르 포스페이트, 알킬 에테르 카복실레이트, 알킬 아미도에테르카복실레이트, N-알킬아미노산, N-아실 아미노산, 알킬 펩타이드, N-아실 타우레이트, 알킬 이세티오네이트, 카복실레이트 염(여기서, 아실 기는 지방산으로부터 유도됨); 및 이들의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄, 아민, 및 트리에탄올아민 염을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0200] 일 양태에서, 상기 염의 양이온 모이어티는 소듐, 칼륨, 마그네슘, 암모늄, 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 염, 및 모노-, 디- 및 트리-이소프로필아민 염으로부터 선택된다. 상기 계면활성제의 알킬 및 아실 기는 일 양태에서 약 6 내지 약 24개의 탄소 원자, 다른 양태에서 8 내지 22개의 탄소 원자, 및 추가의 양태에서 약 12 내지 18개의 탄소 원자를 함유하고, 포화되거나 불포화될 수 있다. 계면활성제에서 아릴 기는 페닐 또는 벤질로부터 선택된다. 상술된 에테르 함유 계면활성제는 일 양태에서 계면활성제 1분자 당 1 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위, 및 다른 양태에서 계면활성제 1분자 당 1 내지 3개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유할 수 있다.

[0201] 적합한 음이온성 계면활성제의 예는 1, 2, 3, 4, 또는 5 mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된, 라우레스 설페이트, 트리테세스 설페이트, 미레스 설페이트, C₁₂-C₁₃ 파레스 설페이트, C₁₂-C₁₄ 파레스 설페이트, 및 C₁₂-C₁₅ 파레스 설페이트의 소듐, 칼륨, 리튬, 마그네슘 및 암모늄 염; 소듐, 칼륨, 리튬, 마그네슘, 암모늄, 및 트리에탄올아민 라우릴 설페이트, 코코 설페이트, 트리테실 설페이트, 미르스틸 설페이트, 세틸 설페이트, 세테아릴 설페이트, 스테아릴 설페이트, 올레일 설페이트, 및 탈로우 설페이트, 디소듐 라우릴 설포석시네이트, 디소듐 라우레스 설포석시네이트, 소듐 코코일 이세티오네이트, 소듐 C₁₂-C₁₄ 올레핀 설포네이트, 소듐 라우레스-6 카복실레이트, 소듐 메틸 코코일 타우레이트, 소듐 코코일 글리시네이트, 소듐 미리스틸 사르코시네이트, 소듐 도데실벤젠 설포네이트, 소듐 코코일 사르코시네이트, 소듐 코코일 글루타메이트, 칼륨 미리스토일 글루타메이트, 트리에탄올아민 모노라우릴 포스페이트, 및 약 8 내지 약 22개의 탄소 원자를 함유한 포화 및 불포화 지방산의 소듐, 칼륨, 암모늄 및 트리에탄올아민 염을 포함하는 지방산 비누를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0202] 양이온성 계면활성제는 수성 계면활성제 조성물의 분야에서 공지되거나 이전에 사용된 양이온성 계면활성제들 중 임의의 것일 수 있다. 유용한 양이온성 계면활성제는 예를 들어, 문헌[McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998, supra, 및 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 23, pp. 478-541]에 기술된 것들 중 하나 이상일 수 있으며, 이러한 문헌의 내용은 본원에 참조로 포함된다. 적합한 부류의 양이온성 계면활성제는 알킬아민, 알킬 이미다졸린, 에톡실화된 아민, 4차 화합물, 및 4차화된 에스테르를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 또한, 알킬 아민 옥사이드는 낮은 pH에서 양이온성 계면활성제로서 기능할 수 있다.

[0203] 알킬아민 계면활성제는 치환되거나 비치환된, 1차, 2차 및 3차 지방 C₁₂-C₂₂ 알킬아민의 염, 및 때때로 "아미도아민"으로서 지칭되는 물질들일 수 있다. 알킬아민 및 이의 염의 비-제한적인 예는 디메틸 코카민, 디메틸 팔미타민, 디옥틸아민, 디메틸 스테아라민, 디메틸 소이아민, 소이아민, 미리스틸 아민, 트리테실 아민, 에틸 스테아릴아민, N-탈로우프로판 디아민, 에톡실화된 스테아릴아민, 디하이드록시 에틸 스테아릴아민, 아라키딜베헤닐아민, 디메틸 라우라민, 스테아릴아민 하이드로클로라이드, 소이아민 클로라이드, 스테아릴아민 포르메이트, N-탈로우프로판 디아민 디클로라이드, 및 아모디메티콘을 포함한다.

[0204] 아미도아민 및 이의 염의 비-제한적인 예는 스테아라미도 프로필 디메틸 아민, 스테아라미도프로필 디메틸아민 시트레이트, 팔미트아미도프로필 디에틸아민, 및 코카미도프로필 디메틸아민 락테이트를 포함한다.

[0205] 알킬 이미다졸린 계면활성제의 비-제한적인 예는 알킬 하이드록시에틸 이미다졸린, 예를 들어, 스테아릴 하이드록시에틸 이미다졸린, 코코 하이드록시에틸 이미다졸린, 및 에틸 하이드록시메틸 올레일 옥사졸린 등을 포함한다.

[0206] 에톡실화된 아민의 비-제한적인 예는 PEG-코코폴리아민, PEG-15 탈로우 아민, 및 퀴테늄-52 등을 포함한다.

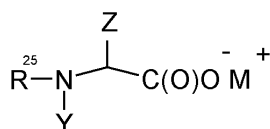
[0207] 양이온성 계면활성제로서 유용한 4차 암모늄 화합물들 중에서, 일부는 일반식 $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^+)E^-$ 에 대응하며, 상기 식에서, R^{20} , R^{21} , R^{22} , 및 R^{23} 은 1 내지 약 22개의 탄소 원자를 갖는 지방족 기, 또는 알킬 사슬에서 1 내지 약 22개의 탄소 원자를 갖는 방향족, 알콕시, 폴리옥시알킬렌, 알킬아미도, 하이드록시알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기로부터 독립적으로 선택되며, E^- 는 염-형성 음이온, 예를 들어, 할로젠(예를 들어, 클로라이드, 브로마이드), 아세테이트, 시트레이트, 락테이트, 글리콜레이트, 포스페이트, 니트레이트, 설페이트, 및 알킬설페이트로부터 선택된 것이다. 지방족 기는 탄소 및 수소 원자 이외에, 에테르 연결, 에스테르 연결, 및 다른 기, 예를 들어, 아미노 기를 함유할 수 있다. 보다 장쇄의 지방족 기, 예를 들어, 약 12개 이상의 탄소의 지방족 기는 포화되거나 불포화될 수 있다. 일 양태에서, 아릴 기는 페닐 및 벤질로부터 선택된다.

[0208] 예시적인 4차 암모늄 계면활성제는 세틸 트리메틸암모늄 클로라이드, 세틸피리디늄 클로라이드, 디세틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 디헥사데실 디메틸 암모늄 클로라이드, 스테아릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드, 디옥타데실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에이코실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디도코실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디헥사데실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디헥사데실 디메틸 암모늄 아세테이트, 베헤닐 트리메틸 암모늄 클로라이드, 벤즈알코늄 클로라이드, 벤즈에토늄 클로라이드, 및 디(코코넛알킬) 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화된 탈로우) 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화된 탈로우) 디메틸 암모늄 아세테이트, 디탈로우디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디탈로우 디프로필 암모늄 포스페이트, 및 디탈로우 디메틸 암모늄 니트레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0209] 낮은 pH에서, 아민 옥사이드는 양성자화될 수 있고 N-알킬 아민과 유사하게 거동할 수 있다. 예는 디메틸-도데실아민 옥사이드, 올레일디(2-하이드록시에틸) 아민 옥사이드, 디메틸테트라데실아민 옥사이드, 디(2-하이드록시에틸)-테트라데실아민 옥사이드, 디메틸헥사데실아민 옥사이드, 베헨아민 옥사이드, 코카민 옥사이드, 테실테트라데실아민 옥사이드, 디하이드록시에틸 C_{12} - C_{15} 알콕시프로필아민 옥사이드, 디하이드록시에틸 코카민 옥사이드, 디하이드록시에틸 라우라민 옥사이드, 디하이드록시에틸 스테아라민 옥사이드, 디하이드록시에틸 탈로우아민 옥사이드, 수소화된 팜 커널 아민 옥사이드, 수소화된 탈로우아민 옥사이드, 하이드록시에틸 하이드록시프로필 C_{12} - C_{15} 알콕시프로필아민 옥사이드, 라우라민 옥사이드, 미리스트아민 옥사이드, 세틸아민 옥사이드, 올레아미도프로필아민 옥사이드, 올레아민 옥사이드, 팔미타민 옥사이드, PEG-3 라우라민 옥사이드, 디메틸 라우라민 옥사이드, 칼륨 트리스포스포노메틸아민 옥사이드, 소이아미도프로필아민 옥사이드, 코카미도프로필아민 옥사이드, 스테아라민 옥사이드, 탈로우아민 옥사이드, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0210] 본원에서 사용되는 용어 "양쪽성 계면활성제"는 또한 쯔비터이온성(zwitterionic) 계면활성제를 포함하는 것으로 의도되며, 이러한 계면활성제는 양쪽성 계면활성제의 서브세트(subset)로서 당해 분야에 숙련된 포물레이터에게 널리 공지되어 있다. 양쪽성 계면활성제의 비-제한적인 예는 문헌[*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, supra, 및 *McCutcheon's, Functional Materials*, North American Edition, supra]에 기술되어 있으며, 두 문헌 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 적합한 예는 아미노산(예를 들어, N-알킬 아미노산 및 N-아실 아미노산), 베타인, 설탕인, 및 알킬 암포카복실레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0211] 본원에 기술된 기술의 실행에서 적합한 아미노산 기반 계면활성제는 하기 화학식으로 표현되는 계면활성제를 포함한다:



[0212]

[0213] 상기 식에서, R^{25} 는 10 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화되거나 불포화된 탄화수소 기, 또는 9 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화되거나 불포화된 탄화수소 기를 함유한 아실 기를 나타내며, Y는 수소 또는 메틸이며, Z는 수소, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 로부터 선택된다. M은 염 형성 양이온이다. 일 양태에서, R^{25} 는 선형 또는 분지형 C_{10} 내지 C_{22} 알킬 기, 선형 또는 분지형 C_{10} 내지 C_{22} 알케닐 기, $R^{26}\text{C}(\text{O})$ -로 표현되는 아실 기

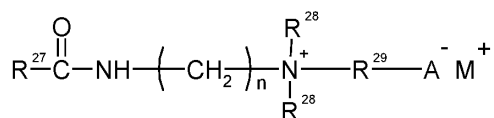
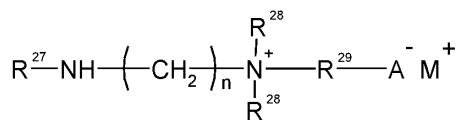
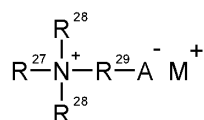
로부터 선택된 라디칼을 나타내며, 여기서, R^{26} 은 선형 또는 분지형 C_9 내지 C_{22} 알킬 기, 선형 또는 분지형 C_9 내지 C_{22} 알케닐 기로부터 선택된다. 일 양태에서, M^+ 는 소듐, 칼륨, 암모늄, 및 트리에탄올아민(TEA)으로부터 선택된 양이온이다.

[0214]

아미노산 계면활성제는, 예를 들어, 알라닌, 아르기닌, 아스파르트산, 글루탐산, 글리신, 이소루신, 루신, 라이신, 페닐알라닌, 세린, 티로신, 및 발린과 같은 α -아미노산의 알킬화 및 아실화로부터 유도될 수 있다. 예시적인 N-아실 아미노산 계면활성제는 N-아실화된 글루탐산의 모노- 및 디-카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어, 소듐 코코일 글루타메이트, 소듐 라우로일 글루타메이트, 소듐 미리스토일 글루타메이트, 소듐 팔미토일 글루타메이트, 소듐 스테아로일 글루타메이트, 디소듐 코코일 글루타메이트, 디소듐 스테아로일 글루타메이트, 칼륨 코코일 글루타메이트, 칼륨 라우로일 글루타메이트, 및 칼륨 미리스토일 글루타메이트; N-아실화된 알라닌의 카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어, 소듐 코코일 알라니네이트, 및 TEA 라우로일 알라니네이트; N-아실화된 글리신의 카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어, 소듐 코코일 글리시네이트, 및 칼륨 코코일 글리시네이트; N-아실화된 사르코신의 카복실레이트 염(예를 들어, 소듐, 칼륨, 암모늄 및 TEA), 예를 들어, 소듐 라우로일 사르코시네이트, 소듐 코코일 사르코시네이트, 소듐 미리스토일 사르코시네이트, 소듐 올레오일 사르코시네이트, 및 암모늄 라우로일 사르코시네이트; 및 상기 계면활성제들의 혼합물이지만, 이로 제한되지 않는다.

[0215]

본원에 기술된 기술에서 유용한 베타인 및 설탕타인은 알킬 베타인, 알킬아미노 베타인, 및 알킬아미도 베타인, 뿐만 아니라 하기 화학식으로 표현되는 상응하는 설포베타인(설탕타인)으로부터 선택된다:



[0216]

[0217]

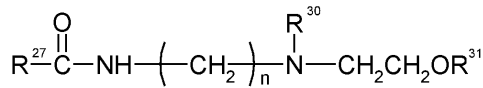
상기 식에서, R^{27} 은 C_7 - C_{22} 알킬 또는 알케닐 기이며, 각 R^{28} 은 독립적으로 C_1 - C_4 알킬 기이며, R^{29} 은 C_1 - C_5 알킬렌 기 또는 하이드록시 치환된 C_1 - C_5 알킬렌 기이며, n 은 2 내지 6의 정수이며, A는 카복실레이트 또는 설포네이트 기이며, M은 염 형성 양이온이다. 일 양태에서, R^{27} 은 C_{11} - C_{18} 알킬 기 또는 C_{11} - C_{18} 알케닐 기이다. 일 양태에서, R^{28} 은 메틸이다. 일 양태에서, R^{29} 은 메틸렌, 에틸렌 또는 하이드록시 프로필렌이다. 일 양태에서, n 은 3이다. 추가의 양태에서, M은 소듐, 칼륨, 마그네슘, 암모늄, 및 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 양이온으로부터 선택된다.

[0218]

적합한 베타인의 예는 라우릴 베타인, 코코 베타인, 올레일 베타인, 코코헥사데실 디메틸베타인, 라우릴 아미도 프로필 베타인, 코코아미도프로필 베타인 (CAPB), 및 코카미도프로필 하이드록시설탕타인을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0219]

알킬암포카복실레이트, 예를 들어, 알킬암포아세테이트 및 알킬암포프로피오네이트(일- 및 이치환된 카복실레이트)는 하기 화학식으로 표현될 수 있다:



[0220]

[0221] 상기 식에서, R^{27} 은 C_7 - C_{22} 알킬 또는 알케닐 기이며, R^{30} 은 $-CH_2C(O)O^- M^+$, $-CH_2CH_2C(O)O^- M^+$, 또는 $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^- M^+$ 이며, R^{31} 은 수소 또는 $-CH_2C(O)O^- M^+$ 이며, M은 소듐, 칼륨, 마그네슘, 암모늄, 및 모노-, 디- 및 트리에탄올아민으로부터 선택된 양이온이다.

[0222]

예시적인 알킬암포카복실레이트는 소듐 코코암포아세테이트, 소듐 라우로암포아세테이트, 소듐 카프틸로암포아세테이트, 디소듐 코코암포디아세테이트, 디소듐 라우로암포디아세테이트, 디소듐 카프틸암포디아세테이트, 디소듐 카프틸로암포디아세테이트, 디소듐 코코암포디프로피오네이트, 디소듐 라우로암포디프로피오네이트, 디소듐 카프틸암포디프로피오네이트, 및 디소듐 카프틸로암포디프로피오네이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0223]

비이온성 계면활성제의 비-제한적인 예는 문헌[*McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1998, supra; 및 *McCutcheon's, Functional Materials*, North American, supra]에 기술되어 있으며, 이러한 두 문헌 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 비이온성 계면활성제의 추가적인 예는 미국특허번호 제4,285,841호(Barrat 등) 및 미국특허번호 제4,284,532호(Leikhim 등)에 기술되어 있으며, 두 문헌 모두는 이의 전문이 본원에 참조로 포함된다. 비이온성 계면활성제는 통상적으로 소수성 부분, 예를 들어, 장쇄 알킬 기 또는 알킬화된 아릴 기, 및 다양한 정도의 에톡실화 및/또는 프로폭실화(예를 들어, 1 내지 약 50) 에톡시 및/또는 프로폭시 모이어티를 함유한 친수성 부분을 갖는다. 사용될 수 있는 일부 부류의 비이온성 계면활성제의 예는 에톡실화된 알킬페놀, 에톡실화된 및 프로폭실화된 지방 알코올, 메틸 글루코즈의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 소르비톨의 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 코폴리머, 지방산의 에톡실화된 에스테르, 에틸렌 옥사이드와 장쇄 아민 또는 아미드의 축합 생성물, 에틸렌 옥사이드와 알코올의 축합 생성물, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0224]

적합한 비이온성 계면활성제는 예를 들어, 알킬 다당류, 알코올 에톡실레이트, 블록 코폴리머, 캐스터 오일 (castor oil) 에톡실레이트, 세토/올레일 알코올 에톡실레이트, 세테아릴 알코올 에톡실레이트, 데실 알코올 에톡실레이트, 디노닐 페놀 에톡실레이트, 도데실 페놀 에톡실레이트, 말단-캡핑된 에톡실레이트, 에테르 아민 유도체, 에톡실화된 알칸올아미드, 에틸렌 글리콜 에스테르, 지방산 알칸올아미드, 지방 알코올 알콕실레이트, 라우릴 알코올 에톡실레이트, 모노-분지형 알코올 에톡실레이트, 노닐 페놀 에톡실레이트, 옥틸 페놀 에톡실레이트, 올레일 아민 에톡실레이트, 랜덤 코폴리머 알콕실레이트, 소르비탄 에스테르 에톡실레이트, 스테아르산 에톡실레이트, 스테아릴 아민 에톡실레이트, 탈로우 오일 지방산 에톡실레이트, 탈로우 아민 에톡실레이트, 트리데칸올 에톡실레이트, 아세틸렌 디올, 폴리옥시에틸렌 소르비톨, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제의 다양한 특정 예는 메틸 글루세스-10, PEG-20 메틸 글루코즈 디스테아레이트, PEG-20 메틸 글루코즈 세스퀴스테아레이트, 세테스-8, 세테스-12, 도독시놀-12, 라우레스-15, PEG-20 캐스터 오일, 폴리소르베이트 20, 스테아레스-20, 폴리옥시에틸렌-10 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌-10 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-20 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌-10 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌-20 올레일 에테르, 에톡실화된 노닐페놀, 에톡실화된 옥틸페놀, 에톡실화된 도데실페놀, 또는 에톡실화된 지방 (C_6 - C_{22}) 알코올 (3 내지 20개의 에틸렌 옥사이드 모이어티를 포함), 폴리옥시에틸렌-20 이소핵사테실 에테르, 폴리옥시에틸렌-23 글리세롤 라우레이트, 폴리옥시에틸렌-20 글리세릴 스테아레이트, PPG-10 메틸 글루코즈 에테르, PPG-20 메틸 글루코즈 에테르, 폴리옥시에틸렌-20 소르비탄 모노에스테르, 폴리옥시에틸렌-80 캐스터 오일, 폴리옥시에틸렌-15 트리데실 에테르, 폴리옥시에틸렌-6 트리데실 에테르, 라우레스-2, 라우레스-3, 라우레스-4, PEG-3 캐스터 오일, PEG 600 디올레이트, PEG 400 디올레이트, 폴록사머, 예를 들어, 폴록사머 188, 폴리소르베이트 21, 폴리소르베이트 40, 폴리소르베이트 60, 폴리소르베이트 61, 폴리소르베이트 65, 폴리소르베이트 80, 폴리소르베이트 81, 폴리소르베이트 85, 소르비탄 카프틸레이트, 소르비탄 코코에이트, 소르비탄 디이소스테아레이트, 소르비탄 디올레이트, 소르비탄 디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르, 소르비탄 이소스테아레이트, 소르비탄 라우레이트, 소르비탄 올레이트, 소르비탄 팔미테이트, 소르비탄 세스퀴이소스테아레이트, 소르비탄 세스퀴올레이트, 소르비탄 세스퀴스테아레이트, 소르비탄 스테아레이트, 소르비탄 트리이소스테아레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트, 소르비탄 운데실레네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이

로 제한되지 않는다.

- [0225] 알킬 글리코사이드 비이온성 계면활성제가 또한 사용될 수 있고, 일반적으로 단당류, 또는 단당류로 가수분해 가능한 화합물을 산 매질 중에서 알코올, 예를 들어, 지방 알코올과 반응시킴으로써 제조된다. 예를 들어, 미국 특허번호 제 5,527,892호 및 제 5,770,543호에는 알킬 글리코사이드 및/또는 이의 제조 방법이 기재되어 있다. 적합한 예는 Glucocon™ 220, 225, 425, 600 및 625, PLANTACARE®, 및 PLANTAPON®의 명칭으로 상업적으로 입수 가능하며, 이들 모두는 Cognis Corporation of Ambler(Pennsylvania)로부터 입수 가능하다.
- [0226] 또 다른 양태에서, 비이온성 계면활성제는 알콕실화된 메틸 글루코사이드, 예를 들어, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 각각 Glucam® E10, Glucam® E20, Glucam® P10, 및 Glucam® P20의 상표명으로 입수 가능한 메틸 글루세스-10, 메틸 글루세스-20, PPG-10 메틸 글루코즈 에테르, 및 PPG-20 메틸 글루코즈 에테르; 및 소수성으로 개질된 알콕실화된 메틸 글루코사이드, 예를 들어, Lubrizol Advanced Materials, Inc.로부터 각각 Glucamate® DOE-120, Glucamate™ LT, 및 Glucamate™ SSE-20의 상표명으로 입수 가능한 PEG 120 메틸 글루코즈 디올레이트, PEG-120 메틸 글루코즈 트리올레이트, 및 PEG-20 메틸 글루코즈 세스퀴스테아레이트를 포함하지만, 이로 제한되지 않고, 이러한 것이 또한 적합하다. 다른 예시적인 소수성으로 개질된 알콕실화된 메틸 글루코사이드는 미국특허번호 제6,573,375호 및 제6,727,357호에 기재되어 있으며, 이의 개시 내용은 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0227] 다른 유용한 비이온성 계면활성제는 수용성 실리콘, 예를 들어, PEG-10 디메티콘, PEG-12 디메티콘, PEG-14 디메티콘, PEG-17 디메티콘, PPG-12 디메티콘, PPG-17 디메티콘 및 이들의 유도체화된/작용화된 형태, 예를 들어, 비스-PEG/PPG-20/20 디메티콘 비스-PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 디메티콘, PEG/PPG-14/4 디메티콘, PEG/PPG-20/20 디메티콘, PEG/PPG-20/23 디메티콘, 및 퍼플루오로노닐에틸 카복시테실 PEG-10 디메티콘을 포함한다.
- [0228] 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체를 포물레이션하는데 사용되는 적어도 하나의 계면활성제의 양(활성물 중량 기준)은 전체 항복 응력 유체 조성물의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 70 중량% 범위이다. 다른 양태에서, 포물레이션에서 사용되는 적어도 하나의 계면활성제의 양은 약 2 내지 약 50 중량% 또는 약 3 내지 약 25 중량% 범위이다. 추가의 또 다른 양태에서, 항복 응력 유체에서 사용되는 적어도 하나의 계면활성제의 양은 약 5 내지 약 22 중량% 범위이다. 추가의 양태에서, 사용되는 적어도 하나의 계면활성제의 양은 약 6 내지 약 20 중량% 범위이다. 또 다른 추가의 양태에서, 적어도 하나의 계면활성제의 양은 응력 유체의 총 중량 수율을 기준으로 하여 약 10, 12, 14, 16, 및 18 중량%이다.
- [0229] 본원에 기술된 기술의 일 구체예에서, 음이온성 계면활성제(비-에톡실화된 및/또는 에톡실화된) 대 양쪽성 계면활성제의 중량비(활성 물질 기준)는 일 양태에서 약 10:1 내지 약 2:1 범위일 수 있고, 다른 양태에서, 9:1, 8:1, 7:1 6:1, 5:1, 4.5:1, 4:1, 또는 3:1일 수 있다. 비-에톡실화된 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제와 함께 에톡실화된 음이온성 계면활성제를 사용할 때, 에톡실화된 음이온성 계면활성제 대 비-에톡실화된 음이온성 계면활성제 대 양쪽성 계면활성제의 중량비(활성 물질 기준)는 일 양태에서 약 3.5:3.5:1 내지 다른 양태에서 약 1:1:1 범위일 수 있다.
- [0230] 일 구체예에서, 유체의 항복 응력 값은 적어도 약 1 mPa, 또는 일 양태에서 0.1 Pa, 일 양태에서 약 0.5 Pa, 다른 양태에서 적어도 약 1 Pa, 및 추가의 양태에서 적어도 약 1.5 Pa이다. 다른 구체예에서, 유체의 항복 응력은 일 양태에서 약 0.1 내지 약 20 Pa, 다른 양태에서 약 0.5 Pa 내지 약 10 Pa, 추가의 양태에서 약 1 내지 약 3 Pa, 및 또 다른 추가의 양태에서 약 1.5 내지 약 3.5 범위이다.
- [0231] 임의로, 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 전해질을 함유할 수 있다. 적합한 전해질은 공지된 화합물이고, 다가 음이온의 유기 및 무기 염, 예를 들어, 칼륨 피로포스페이트, 칼륨 트리폴리포스페이트, 및 소듐 또는 칼륨 시트레이트, 칼슘 클로라이드 및 칼슘 브로마이드와 같은 알칼리 토금속 염, 뿐만 아니라 아연 할라이드, 바륨 클로라이드 및 칼슘 니트레이트를 포함한 다가 양이온의 염, 칼륨 클로라이드, 소듐 클로라이드, 칼륨 요오다이드, 소듐 브로마이드, 및 암모늄 브로마이드, 알칼리 금속 또는 암모늄 니트레이트와 같은 알칼리 금속 또는 암모늄 할라이드를 포함하는 1가 음이온과 1가 양이온의 염, 및 이의 배합물을 포함한다.
- [0232] 사용되는 전해질의 양은 일반적으로 도입되는 양친매성 폴리머의 양에 의존적일 것이지만, 전체 조성물의 중량을 기준으로, 일 양태에서 약 0.1 내지 약 4 중량%, 다른 양태에서 약 0.2 내지 약 3 중량%, 다른 양태에서 약 0.5 내지 약 2.5, 및 또 다른 양태에서 약 0.75 내지 약 1.5 중량%의 농도 수준으로 사용될 수 있다.

- [0233] 임의적으로, 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 유기산 보존제 및 이의 염들을 함유할 수 있다. 퍼스널 케어, 홈케어, 헬스 케어, 및 설비 및 산업 케어 제품에서 유용한 임의 산 기반 보존제는 본 발명의 조성물에서 사용될 수 있다. 일 양태에서, 산 보존제는 화학식 $R^{40}C(O)OH$ 에 의해 표현되는 카복실산 화합물이며, 여기서, R^{40} 은 수소, 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유한 포화되거나 불포화된 하이드로카르빌 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴을 나타낸다. 다른 양태에서, R^{40} 은 수소, C_1 내지 C_8 알킬 기, C_2 내지 C_8 알케닐 기, 또는 페닐로부터 선택된다. 예시적인 산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 소르브산, 카프릴산, 및 벤조산, 및 이들의 혼합물들이지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0234] 다른 양태에서, 적합한 산들은 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 말레산, 푸마르산, 락트산, 글리세르산, 타르트론산 말산, 타르타르산, 글루콘산, 시트르산, 아스코르브산, 살리실산, 프탈산, 만델산, 벤질산, 및 이들의 혼합물들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0235] 상기 산의 염은 또한, 낮은 pH 값에서 효능을 보유하는 한 유용하다. 적합한 염은 상기에 나열된 산들의 알칼리 금속(예를 들어, 소듐, 칼륨, 칼슘) 및 암모늄 염을 포함한다.
- [0236] 산 기반 보존제 및/또는 이의 염은 단독으로, 퍼스널 케어, 홈케어, 헬스 케어, 및 시설 및 산업 케어 제품에서 통상적으로 사용되는 비-산성 보존제와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0237] 보존제는 통상적으로, 일 양태에서 본 발명의 퍼스널 케어 조성물의 총 중량의 약 0.01 중량% 내지 약 3.0 중량%, 다른 양태에서 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 및 다른 양태에서 약 0.3 중량% 내지 약 1 중량%를 차지한다.
- [0238] 항복 응력 유체는 0.1 내지 1 s^{-1} 의 전단율에서 0.5 미만의 전단 박화 지수로 용이하게 부어질 수 있어야 한다. 항복 응력 유체는 적어도 10%의 광 투과율을 지닐 수 있다. 추가로, 또는 대안적으로, 항복 응력 유체로 50 또는 그 미만, 또는 40 또는 그 미만, 또는 또한 30 또는 20 또는 그 미만의 비탁법 혼탁도 단위(nephelometric turbidity unit: NTU) 값을 지닐 수 있다. 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 증점된 액체의 응력 값을 향상시키기 위해 레올로지 개질제(증점제)와 함께 사용될 수 있다. 일 양태에서, 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 레올로지 개질제가 단독으로 사용될 때 충분한 항복 응력 값을 지니지 않는 비이온성 레올로지 개질제와 합쳐질 수 있다. 임의의 레올로지 개질제는, 이러한 것이 물에서 가용성이고, 안정하고, 이온성 또는 이온화 가능한 기를 함유하지 않는 한, 적합하다. 적합한 레올로지 개질제는 천연 검(예를 들어, 호로파(fenugreek), 카시아(cassia), 로우커스트 콩(locust bean), 타라(tara) 및 구아(guar)로부터 선택된 폴리갈락토만난 검), 개질된 셀룰로오스(예를 들어, 에틸헥실에틸셀룰로오스(EHEC), 하이드록시부틸메틸셀룰로오스(HBMC), 하이드록시에틸메틸셀룰로오스(HEMC), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC), 메틸 셀룰로오스(MC), 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC), 하이드록시프로필셀룰로오스(HPC) 및 세틸 하이드록시에틸셀룰로오스); 및 이들의 혼합물 메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌 글리콜(예를 들어, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 10000, PEG 20000), 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴아미드(호모폴리머 및 코폴리머), 및 소수성으로 개질된 에톡실화된 우레탄(HEUR)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 레올로지 개질제는 조성물의 총 중량을 기준으로, 일 양태에서 약 0.5 내지 약 25 중량%, 다른 양태에서 약 1 내지 약 15 중량%, 및 추가의 양태에서 약 2 내지 약 10 중량% 범위 양으로 사용될 수 있다.
- [0239] 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 항복 응력 성질을 필요로 하는 임의의 적용에서 사용될 수 있다. 항복 응력 유체는 단독으로 또는 이의 항복 응력 값을 향상시키기 위한 다른 유체들과 함께 사용될 수 있다.
- [0240] 일 구체예에서, 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 수성 조성물 내에 미립자 물질들 및 불용성 점적들을 현탁시키기 위해 사용될 수 있다. 이러한 유체는 오일 및 가스, 퍼스널 케어, 홈케어, 코팅 및 잉크 및 접착제/결합제 산업에서 유용하다.
- [0241] 오일 및 가스 산업에서, 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 시추 및 수압 파쇄 유체(hydraulic fracturing fluid)의 항복 응력 값을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 예를 들어, 샌드(sand), 소결된 보크사이트, 유리 볼, 세라믹 재료, 및 폴리스티렌 비드 등과 같은 시추공 커팅(borehole cutting) 및 파쇄 프로판트(fracturing proppant)를 현탁시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0242] 퍼스널 및 홈케어 산업에서, 본원에 기술된 기술의 항복 응력 유체는 세제 조성물, 헤어 및 피부 관리 조성물뿐만 아니라 화장료의 항복 응력 성질을 개선시키기 위해 사용될 수 있고, 불용성 실리콘, 불투명제 및 진주광택제제(예를 들어, 운모, 코팅된 운모), 안료, 박피제, 비듬방지제, 클레이(clay), 팽윤 가능한 클레이(swella-

clay), 라포나이트(laponite), 가스 버블, 리포솜(liposome), 마이크로스폰지(microsponge), 코스메틱 비드(cosmetic bead), 퍼폼 방향제 오일, 방향제 마이크로캡슐, 방향제 입자, 유효 작용제(benefit agent) 함유 마이크로캡슐 및 입자, 코스메틱 마이크로캡슐(cosmetic microcapsule), 및 플레이크(flake)를 현탁시키기 위해 사용될 수 있다. 본원에 기술된 기술의 향복 능력 유체는 일 양태에서 23℃에서 적어도 1개월, 다른 양태에서 적어도 6개월, 및 추가의 양태에서 적어도 1년 동안 현탁액에서 이러한 물질들을 안정화시킬 수 있다.

[0243]

예시적인 퍼폼, 방향제 및 방향제 오일은 알릴 사이클로헥산 프로피오네이트, 암브레톨라이드, Ambrox[®] DL(도데카하이드로-3a,6,6,9a-테트라메틸나프토[2,1-b]푸란), 아밀 벤조에이트, 아밀 신나메이트, 아밀 신나믹 알데하이드, 아밀 살리실레이트, 아네톨, 아우란티올, 벤조페논, 벤질 부티레이트, 벤질 이소-발레레이트, 벤질 살리실레이트, 카디넨, 캄필사이클로헥살, 세드롤, 세트릴 아세테이트, 신나밀 신나메이트, 시트로넬릴 아세테이트, 시트로넬릴 이소부티레이트, 시트로넬릴 프로피오네이트, 쿠미닌 알데하이드, 사이클로헥실살리실레이트, 시클라멘 알데하이드, 시클로미랄, 디하이드로 이소자스모네이트, 디페닐 메탄, 디페닐 옥사이드, 도데카날, 도데카락톤, 에틸렌 브라실레이트, 에틸메틸 페닐글리시데이트, 에틸 운데실레네이트, 엑살톨라이드, Galoxilide[®] (1,3,4,6,7,8-헥스하이드로,4,6,6,7,8,8-헥사메틸-사이클로펜타-γ-2-벤조피란), 게라닐 아세테이트, 게라닐 이소부티레이트, 헥사데카놀라이드, 헥세닐 살리실레이트, 헥실 신나믹 알데하이드, 헥실 살리실레이트, α-이오논, β-이오논, γ-이오논, α-이론, 이소부틸 벤조에이트, 이소부틸 퀴놀린, Iso E Super[®] (7-아세틸,1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로,1,1,6,7-테트라메틸 나프탈렌), 시스-자스몬, 릴리알(lilial), 리날릴 벤조에이트, 20 메톡시 나프탈린, 메틸 신나메이트, 메틸 유게놀, γ-메틸이오논, 메틸 리놀레이트, 메틸 리놀레네이트, 머스크 인다논(musk indanone), 머스크 케톤(musk ketone), 머스크 티베틴(musk tibetine), 미리스티신, 네릴 아세테이트, δ-노나락톤, γ-노나락톤, 패츨리 알코올(patchouli alcohol), 판톨라이드, 페닐에틸 벤조에이트, 페닐에틸페닐아세테이트, 2-페닐에탄올, 페닐 헵탄올, 페닐 헥산올, α-산탈올, 티베톨라이드, 토날리드, δ-운데카락톤, γ-운데카락톤, 베르테넥스, 베티베릴 아세테이트, 야라-야라(yara-yara), 일랑겐(ylangene), 알로-오시멘, 알릴 카프로에이트, 알릴 헵토에이트, 아니솔, 캄펜, 카르바크롤, 카르본, 시트랄, 시트로넬랄, 스트로넬롤, 시트로넬릴 니트릴, 코우마린, 사이클로헥실 에틸아세테이트, p-시멘, 데카날, 디하이드로미르세놀, 디하이드로미르세닐 아세테이트, 디메틸 옥탄올, 에틸리날롤, 에틸헥실 케톤, 유칼립톨, 펜칠 아세테이트, 게라니올, 게르닐 포르메이트, 헥세닐 이소부티레이트, 헥실 아세테이트, 헥실 네오펜타노에이트, 헵타날, 이소보르닐 아세테이트, 이소유게놀, 이소메톤, 이소노닐 아세테이트, 이소노닐 알코올, 이소멘톨, 이소플레골, 리모넨, 리날롤, 리날릴 아세테이트, 멘틸 아세테이트, 메틸 차비콜, 메틸 옥틸 아세트알데하이드, 미르센, 나프탈렌, 네콜, 네랄, 노나날, 2-노나논, 노닐 아세테이트, 옥탄올, 옥타날, α-피넨, β-피넨, 로즈 옥사이드(rose oxide), α-테르피넨, γ-테르피넨, α-테르피네놀, 테르피넨올, 테르피닐 아세테이트, 테트라하이드로리날롤, 테트라하이드로미르세놀, 운데세날, 베라트롤, 베르독스, 아세타니솔; 아밀 아세테이트; 아니스 알데하이드; 아니실알코올; 벤즈알데하이드; 벤질 아세테이트; 벤질 아세톤; 벤질 알코올; 벤질 포르메이트; 헥센올; 라에보-카르베올; d-카르본; 신남알데하이드; 신남 알코올; 산나밀 아세테이트; 신나밀 포르메이트; 시스-3-헥세닐 아세테이트; 시클랄 C(2,4-디메틸-3-사이클로헥센-1-카르브알데하이드); 디하이드록시인돌; 디메틸 벤질 카르비놀; 에틸 아세테이트; 에틸 아세토아세테이트; 에틸 부타노에이트; 에틸 부티레이트; 에틸 바닐린; 트리사이클로 데세닐 프로피오네이트; 푸르푸랄; 헥산알; 헥세놀; 하이드라트로프 알코올; 하이드록시 시트로넬랄; 인돌; 이소아밀 알코올; 이소플레길 아세테이트; 이소퀴놀린; 리구스트랄; 리날롤 옥사이드; 메틸 아세토펜; 메틸 아밀 케톤; 메틸 안트라닐레이트; 메틸 벤조에이트; 메틸 벤질 아세테이트; 메틸 헵타논; 메틸 헵틸 케톤; 메틸 페닐 카르비닐 아세테이트; 메틸 살리실레이트; 옥타락톤; 파라-크레졸; 파라-메톡시 아세토펜; 파라-메틸 아세토펜; 펜에틸알코올; 페녹시 에탄올; 페닐 아세트알데하이드; 페닐 에틸 아세테이트; 페닐 에틸 알코올; 프레닐 아세테이트; 프로필 부티레이트; 사프롤; 바닐린 및 비리딘을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0244]

코팅, 잉크, 및 접착제/결합제 산업에서, 적어도 하나의 양친매성 가교제를 갖는 향복 능력 유체 및 비-이온성 양친매성 폴리머 조성물은 다양한 상이한 pH 값에서 사용될 수 있고, a) 연속 매질(중중, 수계) 보다 더욱 조밀하거나 덜 조밀한 고체 입자, 분산 액체, 트랩핑된 가스, 및 미립자(현탁액에서의 보조물)의 침전 또는 크림화(creaming)를 조절하거나 최소화하고, b) 기재에 대한 코팅, 잉크, 또는 접착제의 연속 또는 불연속 층의 적용 점도를 조절하고, c) 적용 직전에 또는 적용 후 코팅, 잉크 또는 접착제가 연속 겔화 폴리머를 형성할 때까지의 시간에 코팅, 잉크 또는 접착제의 이동 또는 흐름을 최소화하고, e) 일부 적용 공정들에서 튀김(splatter) 또는 미스팅(misting)을 감소시키고, f) 그러한 적용에서, 최적의 저장, 적용 용이성, 및 최종 표면 피니시를 용이하게 하기 위하여 유체의 점도를 조절하는데 유용하다. 코팅, 잉크 및 접착제는 미립자 또는 섬유성 충전제,

안료, 염료, 다른 폴리머, 계면활성제 및/또는 분산제, 응집제, 가소제, 살생물제 및 코팅, 잉크 및 접착제에서 사용되는 다른 통상적인 첨가제들을 포함할 수 있다. 코팅은 금속, 플라스틱, 목재, 석조 부분(masonry), 텍스 타일, 페이퍼, 등 상에 사용될 수 있다. 잉크는 임의 잉크 기재, 예를 들어, 페이퍼, 폴리머, 직조물, 부직포, 필름, 등 상에 사용될 수 있다. 양친매성 폴리머는 코팅, 잉크, 또는 접착제의 점도 조절 및 광학적 투명도(착색된 조성물의 칼라 세기에 도움을 줌) 둘 모두에 기여할 수 있다.

[0245] 이러한 안정한 조성물은 상분리 없이, 예를 들어, 침전 또는 크림 형성(creaming out)(표면으로 상승됨) 없이 점도의 현저한 증가 또는 감소 없이 또는 연장된 시기에 걸쳐, 예를 들어, 45℃에서 적어도 1개월 동안 투명성의 손실 없이, 양호한 전단 박화 성질을 갖는 매끄러운 허용 가능한 레올로지를 유지한다.

[0246] 예시적인 비드 성분들은 아가 비드, 알기네이트 비드, 조조바 비드, 젤라틴 비드, Styrofoam™ 비드, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌 비드, Unispheres™ 및 Unipearl™ 코스메틱 비드(Induchem USA, Inc.(New York, NY)), Lipocapsule™, Liposphere™, 및 Lipopearl™ 마이크로캡슐(Lipo Technologies Inc.(Vandalia, OH)), 및 Confetti II™ 피부 전달 플레이크(United-Guardian, Inc.(Hauppauge, NY))를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 비드는 심미적 물질로서 사용될 수 있거나, 비드들을 환경의 악영향으로부터 보호하거나 최종 생성물에서 최적의 전달, 방출 및 성능을 위한 유익한 제제들을 캡슐화시키기 위해 사용될 수 있다.

[0247] 일 양태에서, 코스메틱 비드는 약 0.5 내지 약 1.5 mm 크기의 범위이다. 다른 양태에서, 비드와 물의 비중의 차이는 일 양태에서 약 +/- 0.01 내지 0.5, 및 다른 양태에서 약 +/- 0.2 내지 0.3 g/ml이다.

[0248] 일 양태에서, 마이크로캡슐은 약 0.5 내지 약 300 μm의 크기 범위이다. 다른 양태에서, 마이크로캡슐과 물의 비중 차이는 약 +/- 0.01 내지 0.5이다. 마이크로캡슐 비드의 비-제한적인 예는 미국특허번호 제7,786,027호에 기술되어 있으며, 이의 개시 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0249] 본 발명의 일 양태에서, 미립자 성분 및/또는 불용성 점적의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위일 수 있다.

[0250] 본원에 기술된 기술의 항목 응력 유체에 함유될 수 있는 다양한 성분들 및 구성성분들에 대한 중첩하는 중량 범위가 본원에 기술된 기술의 선택된 구체예들 및 양태들에 대해 표현되어 있지만, 조성물에서 모든 구성성분들의 총합이 총 100 중량%일 수 있도록 각 구성성분의 양이 조정되도록 조성물에서 각 성분의 특정 양이 이의 기술된 범위로부터 선택될 것이라는 것이 용이하게 명백하게 되어야 한다. 사용된 양들은 요망되는 생성물의 목적 및 특징에 따라 변할 것이고, 포물레이션 분야에서 숙련된 자들에 의해 및 문헌으로부터 용이하게 결정될 수 있다.

[0251] 본원에 기술된 기술은 단지 예시의 목적을 위한 것이고 본원에 기술된 기술의 범위 또는 실행될 수 있는 방식을 제한하는 것으로 여겨지지 않는 하기 실시예들에 의해 예시된다. 달리 상세하게 명시하지 않는 한, 부 및 백분율은 중량 기준으로 제공된다.

[0252] 시험 방법

[0253] 항목 응력

[0254] 이러한 폴리머들의 항목 응력 값을 25℃에서 병렬 플레이트 기하학 구조(60 mm 2° 콘-플레이트 기하학 구조)를 사용하는 제어된 응력 유량계(controlled stress rheometer)(TA Instruments AR1000N rheometer, New Castle, DE) 상에서 진동 및 정류 전단 측정(oscillatory and steady shear measurement)에 의해 결정하였다. 진동 측정을 1 rad/sec의 고정 진동수에서 수행하였다. 탄성률 및 점성률(각각 G' 및 G'')을 응력 진폭이 증가함에 따라 얻어졌다. G' 및 G''의 크로스오버(crossover)에 해당하는 응력은 항목 응력으로서 주지된다.

[0255] 브룩필드 점도

[0256] 브룩필드 회전 스핀들 방법(본원에서 보고되는 모든 점도 측정은 언급되었는지의 여부와는 무관하게 브룩필드 방법에 의해 수행됨): 점도 측정을 약 20 내지 25℃의 주변 온도에서, 분당 약 20회 회전수(rpm)에서, 브룩필드 회전 스핀들 점도계, 모델 RVT(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)를 이용하여, mPa·s로 계산하였다(BV 점도). 스핀들 크기를 제조업체로부터의 표준 작업 제안에 따라 선택하였다. 일반적으로, 스핀들 크기를 하기와 같이 선택하였다:

스핀들 크기 번호	점도 범위 (mPa · s)
1	1 - 50
2	500 - 1,000
3	1,000 - 5,000
4	5,000 - 10,000
5	10,000 - 20,000
6	20,000 - 50,000
7	>50,000

[0257]

[0258]

스핀들 크기 제안은 단지 예시적인 목적을 위한 것이다. 당업자는 측정되는 시스템에 대해 적절한 스펙들 크기를 선택할 것이다. 본원에서 점도 측정을 위하여 5번 스펙들을 사용하였다.

[0259]

비드 현탁 시험(Bead Suspension Test)

[0260]

활성 및/또는 심미적으로 보기 좋은 불용성 오일성 및 미립자 물질들을 현탁시키기 위한 폴리머 시스템의 능력은 제품 효능 및 매력(appeal)의 관점에서 중요하다. 6 드램(dram)의 바이알(대략 높이 70 mm × 직경 25 mm)을 시험 포물레이션으로 50 mm 포인트까지 채웠다. 각 샘플 바이알을 원심분리하여 포물레이션에 함유된 임의 트랩핑된 공기 버블들을 제거하였다. 대략 0.1 내지 0.2 g의 혼합된 Unispheres™ NTL-32120C, NTL-2412 및 NTL-2512 비드(InduChem AG로부터 상업적으로 이용 가능함)를 이러한 것들이 샘플 전반에 걸쳐 균일하게 분산될 때까지 목재 스틱으로 온화하게 교반하였다. 각 샘플 바이알 내의 비드들의 위치는 포물레이션 내의 비드의 초기 위치를 설정하기 위한 준비 직후에 사진을 찍음으로써 주지된다. 바이알을 45℃에 배치시켜, 12주 기간 동안 에이징시켰다. 각 샘플의 비드 현탁 성질들을 12주 시험 기간의 종료 시에 시각적으로 평가하였다. 비드의 초기 위치가 시험 기간의 종료 후에 변경되지 않는 경우에, 샘플은 통과한 것이다. 비드들 중 하나 이상의 초기 위치가 시험 기간의 종료 후에 변한 경우에(또는 바이알의 바닥에 비드가 침전한 경우에) 샘플은 통과하지 못한 것이다.

[0261]

광 투과율(광학적 투명도)

[0262]

조성물의 광학적 투명도(퍼센트 투과율 또는 %T로서 표현함)를 640 nm 필터를 갖는 Brinkmann PC 920 열량계에 의해 %T(투과율)로 측정하였다. 투명도 측정을 탈이온수(100%의 투명도 등급)에 대해 수행하였다. 약 60%(T) 이상의 투명도 값을 갖는 조성물은 실질적으로 투명하다. 약 45 내지 59%(T) 범위의 투명도 값을 갖는 조성물은 실질적으로 반투명하다. 80% 이상의 투명도 값을 갖는 조성물은 투명한 것으로 여겨진다.

[0263]

탁도

[0264]

조성물의 투명도(탁도)를 약 20 내지 25℃의 주변 실온에서 혼탁 탁도 미터(Micro 100 Turbidimeter, HF Scientific, Inc.)를 이용하여 비탁법 혼탁도 단위(NTU; Nephelometric Turbidity Units)로 측정하였다. 증류수(NTU = 0)를 표준물로서 사용하였다. 6 드램의 스크류 캡 바이알(70 mm × 25 mm)을 시험 샘플로 거의 상단까지 채우고, 모든 버블이 제거될 때까지 100 rpm에서 원심분리하였다. 원심분리 시에, 각 샘플 바이알을 티슈 페이퍼로 닦아서 탁도 미터에 배치 전에 임의 자국을 제거하였다. 샘플을 탁도 미터에 배치시키고, 판독을 수행하였다. 판독이 안정화한 직후에, NTU 값을 기록하였다. 바이알을 1/4 회전시키고, 다른 판독을 수행하고, 기록하였다. 이를 4회 판독이 수행될 때까지 반복하였다. 4회의 판독 중 최저치는 탁도 값으로서 보고된다. 탁도 값이 낮아질수록, 조성물이 더욱 투명함(덜 탁함)을 지시하는 것이다.

[0265]

하기 약어 및 상표명들이 실시예에서 사용된다.

[0266] 약어

AA	아크릴산
AM (E-Sperse [®] RS-1617)	Ethox Chemical, LLC로부터의 두 개의 중합 가능한 반응성 기를 갖는 양친매성 가교제
AM (E-Sperse [®] RS-1618)	Ethox Chemical, LLC로부터의 두 개의 중합 가능한 반응성 기를 갖는 양친매성 가교제
AM (E-Sperse [®] RS-1684)	Ethox Chemical, LLC로부터의 두 개의 중합 가능한 반응성 기를 갖는 양친매성 가교제
AMD	아크릴아미드
AOS	소듐 C ₁₄ -C ₁₆ 알파 올레핀 설포네이트 (~ 40% 활성물), Bio-Terge [®] AS-40K 계면활성제, Stepan Company
APE	알릴 펜타에리스리톨
BEM	Sipomer [®] 폴리에톡실화된 (25 mole) 베헤닐 메타크릴레이트 (66.67 중량% BEM/33.33 중량% MAA), Rhodia
CAPB	Chembetaine [™] CAD, 코카미도프로필 베타인 (양쪽성 계면활성제), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (35% 활성물)
CSEM	세테아릴 폴리에톡실화된 (25 mole) 메타크릴레이트 (75% 활성물), Bimax Chemicals LTD
DI 수	탈이온수
EA	에틸 아크릴레이트
E-Sperse [®] RS-1596	Ethox Chemical, LLC로부터의 하나의 중합 가능한 반응성 기를 갖는 반응성 계면활성제
E-Sperse [®] RS-1616	Ethox Chemical, LLC로부터의 하나의 중합 가능한 반응성 기를 갖는 반응성 계면활성제
HEMA	2-하이드록시에틸 메타크릴레이트
MAA	메타크릴산
MAMD	메타크릴아미드
n-BA	n-부틸 아크릴레이트
n-VP	n-비닐 피롤리돈
Polystep [®] TSP-16S	반응성기가 없는 비이온성 계면활성제 (트리스티릴페놀 에톡실레이트-16), Stepan Company
Selvol [®] 502 and 205 PVA	폴리비닐 알코올(가수분해% = 87-89%), Sekisui Corporation
SLES-2	Sulfochem [™] ES-2, 소듐 라우레스 설페이트 - 2 mole 의 에톡실화 (음이온성 계면활성제), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (27-28% 활성물)
SLES-3	Sulfochem [™] ES-3, 소듐 라우레스 설페이트 - 3 mole 의 에톡실화 (음이온성 계면활성제, Lubrizol Advanced Materials, Inc. (27.5-29.5% 활성물)
SLS	Sulfochem [™] 소듐 라우릴 설페이트 (음이온성 계면활성제), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (30% 활성물)
TBHP	t-부틸 하이드로퍼옥사이드 (70%), Alfa Aesar
VA-086	Azo VA-086 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], Wako
VAc	비닐 아세테이트

[0267]

[0268] 하기 실시예는 본원에 기술된 기술을 예시한 것이다.

[0269] 실시예 1(비교예)

[0270] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM (35/15/45/5) (중량% 전체 모노머들)

[0271] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 12.5 그램의 AOS, 175 그램의 (EA), 75 그램의 (n-BA), 225 그램의 (HEMA) 및 33.3 그램의 (BEM)(공급된 상태)을 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 3.57 그램의 TBHP를 혼합함으로써 개시제 A를 제조하였다. 5 그램의 DI수 중에 0.13 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 825 그램의 DI수, 7.5 그램의 AOS 및 15 그램의 Selvol[®] 502 PVA로 채우고, 이후에, 내용물들을 교반하면서 질소 블랭킷 하에서 70℃로 가열하였다. 반응기 내용물들을 70℃에서 1시간 동안 유지시킨 후에, 반응기의 내용물들을 65℃로 냉각시키고, 이후에, 개시제 A를 반응기에 첨가하고, 이후에 환원제 A를 첨가하였다. 약 1분 후에, 모노머 예비혼합물을 180분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물의 도입을 개시하고 약 3분 후에, 환원제 B를 210분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 환원제 B의 공급을 완료한 후에, 반응 용기 내용물들의 온도를 65℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응기 내용물들을 이후에 60℃로 냉각시켰다. 15 그램의 DI수 중의 1.96 그램의 TBHP 및 0.13 그램의 AOS

의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.27 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 내용물을 60℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.96 그램의 TBHP 및 0.13 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.27 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 내용물들을 60℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응기 내용물들을 실온(22℃)로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 암모늄 하이드록사이드로 4.5로 조정하였다. 폴리머 생성물은 29%의 고형물 함량, 14 cps의 점도, 및 111 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0272] 실시예 2(비교예)

[0273] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/APE (35/14.91/45/5/0.09) (중량% APE를 포함한 전체 모노머들)

[0274] APE 가교제를 사용하는 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 3.75 그램의 AOS, 175 그램의 (EA), 70.6 그램의 (n-BA), 225 그램의 (HEMA) 및 33.3 그램의 (BEM)(공급된 상태)을 혼합하여 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 3.57 그램의 TBHP를 혼합함으로써 개시제 A를 제조하였다. 5 그램의 DI수 중에 0.13 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 800 그램의 DI수, 10 그램의 AOS 및 25 그램의 Selvol[®] 502 PVA로 채우고, 이후에, 적절한 교반과 함께 질소 블랭킷 하에서 70℃로 가열하였다. 반응기를 70℃에서 1시간 동안 유지시킨 후에, 개시제 A를 반응기에 첨가하고, 이후에 환원제 A를 첨가하였다. 약 1분 후에, 모노머 예비혼합물을 180분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물의 도입을 개시하고 약 3분 후에, 환원제 B를 210분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 반응 온도를 65℃에서 유지시켰다. 모노머 예비혼합물 도입하고 약 115분 후에, 예비혼합물 계량을 10분 동안 중지시키고, 이후에 3.94 그램의 n-BA 중 0.44 그램의 70% APE를 모노머 예비혼합물에 첨가하였다. 10분 시간 후에, 예비혼합물 계량을 재개하였다. 환원제 B 공급을 완료한 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 65℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응기 내용물들을 이후에 60℃로 냉각시켰다. 15 그램의 DI수 중의 1.96 그램의 TBHP 및 0.13 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.27 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 내용물을 60℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.96 그램의 TBHP 및 0.13 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.27 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 내용물들을 60℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응기 내용물들을 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 암모늄 하이드록사이드로 4.5로 조정하였다. 폴리머 생성물은 31.5%의 고형물 함량, 20 cps의 점도 및 145 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0275] 실시예 3 (본 발명)

[0276] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (35/15/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화된 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)

[0277] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 5 그램의 E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제, 175 그램의 (EA), 75 그램의 (n-BA), 225 그램의 (HEMA) 및 33.3 그램의 (BEM)(공급된 상태)을 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 2.86 그램의 TBHP를 혼합함으로써 개시제 A를 제조하였다. 5 그램의 DI수 중에 0.13 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 2.0 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 800 그램의 DI수, 10 그램의 AOS 및 25 그램의 Selvol[®] 502 PVA로 채웠다. 반응기의 내용물들을 교반하면서 질소 블랭킷 하에서 70℃로 가열하였다. 반응기 내용물들을 70℃에서 1시간 동안 유지시킨 후에, 개시제 A를 반응기에 첨가하고, 이후에 환원제 A를 첨가하였다. 약 1분 후에, 모노머 예비혼합물을 180분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물의 도입을 개시하고 약 3분 후에, 환원제 B를 210분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 반응 온도를 65℃에서 유지시켰다. 환원제 B 공급을 완료한 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 65℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응기 내용물들을 이후에 60℃로 냉각시켰다. 15 그램의 DI수 중의 1.79 그램의 TBHP 및 0.13 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중의 1.05 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 내용물을 60℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 15 그램의 DI수 중 1.79 그램의 TBHP 및 0.13 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 1.05 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 내용물들을 60℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응기를 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 암모늄 하이드록사이드로 4.5로 조정하였다. 폴리머 생성물은 30.4%의 고형물 함량, 21 cps의 점도, 및 119 nm의 입자 크기를 갖는다.

- [0278] 실시예 4 (본 발명)
- [0279] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (35/15/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화된 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0280] 모노머 혼합물에서 12.5 그램의 AOS를 5 그램의 E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제로 대체하는 것을 제외하고 비교 실시예 1과 유사한 방법으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 30.85%의 고형물 함량, 19 cps의 점도, 및 99 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0281] 실시예 5 (본 발명)
- [0282] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/APE/AM* (35/14.91/45/5/0.09/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0283] 모노머 혼합물에서 3.75 그램의 AOS를 5 그램의 E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제로 대체하는 것을 제외하고 비교 실시예 2와 유사한 방법으로 APE 가교제를 사용하는 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 30.8%의 고형물 함량, 24 cps의 점도, 및 110 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0284] 실시예 6 (비교예)
- [0285] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM (35/15/45/5) (중량% 전체 모노머들)
- [0286] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액, 175 그램의 (EA), 75 그램의 (n-BA), 225 그램의 (HEMA) 및 33.3 그램의 (BEM)(공급된 상태)을 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 5 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 800 그램의 DI수, 5 그램의 AOS 및 10 그램의 Selvol[®] 203 PVA로 채웠다. 반응기의 내용물들을 교반과 함께 질소 블랭킷 하에서 87℃로 가열하였다. 반응기 함유물들을 87℃에서 1시간 동안 유지시킨 후에, 개시제 A를 반응기에 첨가하였다. 약 1분 후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물의 도입을 개시하고 약 3분 후에, 개시제 B를 150분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 반응 온도를 87℃에서 유지시켰다. 개시제 B 공급을 완료한 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 87℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응기 함유물들을 이후에 49℃로 냉각시켰다. 15 그램의 DI수 중 0.61 그램의 TBHP 및 0.29 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.69 그램의 TBHP 및 0.29 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 암모늄 하이드록사이드로 4.5로 조정하였다. 폴리머는 29.8%의 고형물 함량, 18 cps의 점도, 및 84 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0287] 실시예 7 (비교예)
- [0288] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/RS-1596* (35/15/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*RS-1596 = EA, n-BA, HEMA, BEM의 전체 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0289] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 단일불포화된 5.56 그램의 90% E-Sperse[®] RS-1596 반응성 계면활성제로 대체하는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 30.7%의 고형물 함량, 28 cps의 점도 및 87 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0290] 실시예 8 (비교예)
- [0291] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/RS-1616* (35/15/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*RS-1616 = EA, n-BA, HEMA, BEM의 전체 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0292] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 단일불포화된 16.67 그램의 30% E-Sperse[®] RS-1616 반응성 계면활성제로 대체하는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 31.7%의 고형물 함량, 14 cps의 점도 및 107 nm의 입자 크기를 갖는다.

- [0293] 실시예 9 (본 발명)
- [0294] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (35/15/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0295] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 5 그램의 100% E-Sperse[®] RS-1617 양친매성 가교제로 대체하는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 31.4%의 고형물 함량, 14 cps의 점도 및 105 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0296] 실시예 10 (본 발명)
- [0297] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (35/15/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0298] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 10 그램의 50% E-Sperse[®] RS-1684 양친매성 가교제로 대체하는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 30%의 고형물 함량, 29 cps의 점도 및 93 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0299] 실시예 11 (본 발명)
- [0300] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (30/20/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0301] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 5 그램의 100% E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제로 대체하고 모노머 조성물을 35 중량% (EA), 15 중량% (n-BA), 45 중량% (HEMA) 및 5 중량% (BEM)(공급된 상태) 대신에 30 중량% (EA), 20 중량% (n-BA), 45 중량% (HEMA) 및 5 중량% (BEM)(공급된 상태)로 변경시키는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 30.8%의 고형물 함량, 26 cps의 점도 및 83 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0302] 실시예 12 (본 발명)
- [0303] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (25/25/45/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0304] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 5 그램의 100% E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제로 대체하고 모노머 조성물을 35 중량% (EA), 15 중량% (n-BA), 45 중량% (HEMA) 및 5 중량% (BEM) (공급된 상태) 대신에 25 중량% (EA), 25 중량% (n-BA), 45 중량% (HEMA) 및 5 중량% (BEM) (공급된 상태)로 변경시키는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 30.9%의 고형물 함량, 39 cps의 점도 및 78 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0305] 실시예 13 (본 발명)
- [0306] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (35/20/40/5/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0307] 모노머 혼합물에서 16.67 그램의 30% Polystep TSP-16S 계면활성제 수용액을 5 그램의 100% E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제로 대체하고 모노머 조성물을 35 중량% (EA), 15 중량% (n-BA), 45 중량% (HEMA) 및 5 중량% (BEM) (공급된 상태) 대신에 35 중량% (EA), 20 중량% (n-BA), 40 중량% (HEMA) 및 5 중량% (BEM) (공급된 상태)로 변경시키는 것을 제외하고 비교 실시예 6과 동일한 방식으로 에멀전 폴리머를 제조하였다. 폴리머 생성물은 31.4%의 고형물 함량, 42 cps의 점도 및 87 nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0308] 실시예 14 (본 발명)
- [0309] 모노머 조성물 = EA/n-BA/BEM/HEMA/AA/AM* (35/15/5/43/2/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)
- [0310] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 70 그램의 DI수, 2.5 그램의 E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제, 87.5 그램의 (EA), 37.5 그램의 (n-BA), 16.67 그램의 (BEM) (공급된 상태), 107.5 그램의 (HEMA), 및 5 그램의 (AA)를 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 20 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 VA-086을 분산시킴

으로써 개시제 No. 1을 제조하였다. 50 그램의 DI수 중에 1.25 그램의 VA-086을 분산시킴으로써 개시제 No. 2를 제조하였다. 1-리터 반응기 용기를 400 그램의 DI수, 2.5 그램의 AOS 및 5 그램의 Selvol[®] 203 PVA로 채우고, 이후에, 내용물들을 질소 블랭킷 및 교반 하에서 87℃로 가열하였다. 개시제 No. 1을 반응 용기에 첨가하였다. 이후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하고, 동시에, 개시제 No. 2를 150분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물 공급의 완료 후에, 16.5 그램의 DI수를 모노머 예비혼합물을 보유한 적가 깔대기에 첨가하여 반응 혼합물에서 잔류 모노머들을 제거하였다. 개시제 No. 2 공급의 완료 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 87℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응 용기 내용물들을 이후에, 49℃로 냉각시켰다. 7.5 그램의 DI수 중의 0.3 그램의 TBHP 및 0.14 그램의 AOS의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 5분 후에, 7.5 그램의 DI수 중의 0.3 그램의 에르소르브산의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 30분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 TBHP 및 0.14 그램의 AOS의 다른 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 이후에, 7.5 그램의 DI수 중의 0.3 그램의 에르소르브산의 용액을 5분 후에 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기 내용물들을 60℃에서 다른 30분 동안 유지시켰다. 반응 용기 내용물들을 이후에 실온(23℃)로 냉각시키고, 100 마이크론 여과천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 DI수 중 28% 암모늄 하이드록사이드로 3.5 내지 4.5로 조정하였다. 얻어진 폴리머 라텍스는 30.7%의 고형물 수준, 및 113 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0311] 실시예 15 (본 발명)

[0312] 모노머 조성물 = EA/n-BA/BEM/HEMA/AMD/AM* (35/15/5/43/2/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)

[0313] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 70 그램의 DI수, 2.5 그램의 E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제, 87.5 그램의 (EA), 37.5 그램의 (n-BA), 16.67 그램의 (BEM) (공급된 상태), 107.5 그램의 2-하이드록실 에틸 메타크릴레이트 (HEMA), 및 10 그램의 50% 아크릴아미드 (AMD)를 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 20 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 VA-086을 분산시킴으로써 개시제 No. 1을 제조하였다. 50 그램의 DI수 중에 1.25 그램의 VA-086을 용해시킴으로써 개시제 No. 2를 제조하였다. 1-리터 반응기 용기를 400 그램의 DI수, 2.5 그램의 AOS 및 5 그램의 Selvol[®] 203 PVA로 채웠다. 용기의 내용물들을 질소 블랭킷 및 교반 하에서 87℃로 가열하였다. 개시제 No. 1을 반응 용기에 첨가하였다. 모노머 예비혼합물을 이후에 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하고, 동시에, 개시제 No. 2를 150분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물 공급의 완료 후에, 16.5 그램의 DI수를 모노머 예비혼합물을 보유한 적가 깔대기에 첨가하여 잔류 모노머들을 제거하였다. 개시제 No. 2 공급의 완료 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 87℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응 용기 내용물들을 이후에 49℃로 냉각시켰다. 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 TBHP 및 0.14 그램의 AOS의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 5분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 에르소르브산의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 30분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 TBHP 및 0.14 그램의 AOS의 다른 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 이후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 에르소르브산의 용액을 5분 후에 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기 내용물들을 60℃에서 다른 30분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응 용기 내용물들을 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 28% 암모늄 하이드록사이드 용액으로 3.5 내지 4.5로 조정하였다. 얻어진 폴리머 라텍스는 30.4%의 고형물 수준, 및 90.4 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0314] 실시예 16 (본 발명)

[0315] 모노머 조성물 = EA/n-BA/BEM/HEMA/MAMD/AM* (35/15/5/43/2/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)

[0316] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 70 그램의 DI수, 2.5 그램의 E-Sperse[®] RS-1618 양친매성 가교제, 87.5 그램의 (EA), 37.5 그램의 (n-BA), 16.67 그램의 (BEM) (공급된 상태), 107.5 그램의 (HEMA), 및 20 그램의 25% (MAMD)를 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 20 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 VA-086을 분산시킴으로써 개시제 No. 1을 제조하였다. 50 그램의 DI수 중에 1.25 그램의 VA-086을 용해시킴으로써 개시제 No. 2를 제조하였다. 1-리터 반응기 용기를 400 그램의 DI수, 2.5 그램의 AOS 및 5 그램의 Selvol[®] 203 PVA로 채우고, 이후에 내용물들을 질소 블랭킷 및 교반 하에서 87℃로 가열하였다. 개시제 No. 1을 반응 용기에 첨가하였다. 이후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하고, 동시에, 개시제 No. 2를 150분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물 공급의 완료 후에, 16.5 그램의 DI수를 모노머 예비혼합물을 보유한 적가 깔대기에 첨가하여 잔류 모노머들을 제거하였다. 개시제 No. 2 공급의 완료 후에, 반응 용기의 온도를 87℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응 용기를 이후에, 49℃로 냉각시켰다. 7.5 그램의 DI수

중 0.3 그램의 TBHP 및 0.14 그램의 AOS의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 5분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 에르소르브산의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 30분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 TBHP 및 0.14 그램의 AOS의 다른 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 7.5 그램의 DI수 중 0.3 그램의 에르소르브산의 용액을 5분 후에 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기 내용물들을 60℃에서 다른 30분 동안 유지시켰다. 반응 용기 내용물들을 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 28% 암모늄 하이드록사이드 용액으로 3.5 내지 4.5로 조정하였다. 얻어진 폴리머 라텍스는 26.2%의 고형물 수준, 및 100 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0317] 실시예 17 (본 발명)

[0318] 모노머 조성물 = EA/n-BA/BEM/HEMA/BEM/AM* (20.5/27.5/45/7/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)

[0319] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 5 그램의 E-Sperse® RS-1618 양친매성 가교제, 102.5 그램의 (EA), 137.5 그램의 (n-BA), 175 그램의 (HEMA), 46.67 그램의 (BEM) (공급된 상태)을 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 5 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 800 그램의 DI수, 5 그램의 AOS 및 10 그램의 Selvol® 203 PVA로 채우고, 이후에, 내용물들을 질소 블랭킷 및 교반 하에서 87℃로 가열하였다. 87℃에서 1시간 동안 반응기 내용물들을 유지시킨 후에, 개시제 A를 이후에, 반응기에 첨가하였다. 약 2 내지 3분 후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물 계량을 개시하고 약 1분 후에, 개시제 B를 150분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 반응 온도를 87℃에서 유지시켰다. 개시제 B 공급의 완료 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 87℃에서 60분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응기 함유물들을 49℃로 냉각시켰다. 15 그램의 DI수 중 0.61 그램의 TBHP 및 0.29 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.69 그램의 TBHP 및 0.29 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 반응기의 내용물들을 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 28% 암모늄 하이드록사이드 용액으로 4 내지 5로 조정하였다. 폴리머를 340 그램의 DI수로 희석시켜 고형물 25.1%, 점도 13 cps, 및 입자 크기 82 nm를 달성하였다.

[0320] 실시예 17A (본 발명) 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/BEM/AM* (15/25/45/15/0.08*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일 불포화 모노머 중량을 기준으로 0.8 중량%)

[0321] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 4 그램의 E-Sperse® RS-1618 양친매성 가교제, 75 그램의 (EA), 125 그램의 (n-BA), 225 그램의 (HEMA), 100 그램의 (BEM) (공급된 상태)을 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 5 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 2.5 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 770 그램의 DI수, 6.67 그램의 SLS 및 10 그램의 Selvol® 203 PVA로 채우고, 이후에, 내용물들을 질소 블랭킷 및 교반 하에서 87℃로 가열하였다. 반응기 내용물들을 87℃에서 1시간 동안 유지시킨 후에, 개시제 A를 이후에 반응기에 첨가하였다. 약 2 내지 3분 후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물 계량을 개시하고 약 1분 후에, 개시제 B를 150분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 반응기 온도를 87℃에서 유지시켰다. 개시제 B 공급의 완료 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 85℃에서 60분 동안 유지시켰다. 반응기 함유물들을 이후에 49℃로 냉각시켰다. 16.8 그램의 DI수 중 0.61 그램의 TBHP 및 0.38 그램의 SLS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 16.8 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 16.8 그램의 DI수 중 0.64 그램의 TBHP 및 0.38 그램의 SLS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 16.8 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 반응기의 내용물들을 실온으로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 폴리머를 340 그램의 DI수로 희석시켜 고형물 약 25.1%, 13 cps의 점도 및 입자 크기 약 80 nm를 달성하였다.

[0322] 실시예 18 (본 발명)

[0323] 모노머 조성물 = n-VP/EA/BA/VAc/HEMA/AM* (20/15/20/20/25/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포

화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)

[0324] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 70 그램의 DI수, 2.5 그램의 E-Sperse® RS-1618 양친매성 가교제, 50 그램의 (n-VP), 37.5 그램의 (EA), 50 그램의 (n-BA), 50 그램의 비닐 아세테이트 (VAc), 및 62.5 그램의 (HEMA)를 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 20 그램의 DI수 중에 1.07 그램의 TBHP를 혼합함으로써 개시제 1을 제조하였다. 50 그램의 DI수 중에 0.83 그램의 에르소르브산을 용해시킴으로써 환원제 2를 제조하였다. 1 리터 반응기 용기를 400 그램의 DI수, 2.5 그램의 AOS 및 12.5 그램의 Selvol® 502 PVA로 채우고, 이후에, 함유물들을 질소 블랭킷 및 교반 하에 65℃로 가열하였다. 개시제 1을 반응 용기에 첨가하였다. 약 1분 후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하고, 동시에, 환원제 2를 150분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물 공급의 완료 후에, 16.5 그램의 DI수를 첨가하여 잔류 모노머들을 예비혼합물 용기에서 반응 용기로 플러싱하였다. 환원제 2 공급의 완료 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 65℃에서 60분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응 용기 내용물들을 50℃로 냉각시켰다. 0.3 그램의 TBHP 및 7.5 그램의 DI수의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 5분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.29 그램의 에르소르브산의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 30분 후에, 0.32 그램의 TBHP 및 7.5 그램의 DI수의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 5분 후에, 7.5 그램의 DI수 중 0.29 그램의 에르소르브산의 용액을 반응 용기에 첨가하였다. 반응 용기 내용물들을 50℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 이후에, 반응 용기를 실온(22℃)로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 폴리머 라텍스는 고체 수준 30.8%, 및 입자 크기 100 nm를 갖는다.

[0325] 실시예 19 (본 발명)

[0326] 모노머 조성물 = EA/n-BA/HEMA/n-VP/CSEM/AM* (23/20/35/20/2/1*) (중량% 전체 모노머들) (*AM = 전체 단일불포화 모노머 중량을 기준으로 1 중량%)

[0327] 에멀전 폴리머를 하기와 같이 제조하였다. 140 그램의 DI수, 5 그램의 E-Sperse® RS-1618 양친매성 가교제, 115 그램의 (EA), 100 그램의 (n-BA), 175 그램의 (HEMA), 12.5 grams (CSEM), 및 100 그램의 (n-VP)를 혼합함으로써 모노머 예비혼합물을 제조하였다. 40 그램의 DI수 중에 4 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 A를 제조하였다. 100 그램의 DI수 중에 0.75 그램의 Azo VA-086을 용해시킴으로써 개시제 B를 제조하였다. 3-리터 반응기를 800 그램의 DI수, 5 그램의 AOS 및 20 그램의 Selvol® 203 PVA로 채우고, 이후에, 내용물들을 질소 블랭킷 및 온화한 교반 하에서 87℃로 가열하였다. 반응기 내용물들을 87℃에서 1시간 동안 반응기 함유물들을 유지시킨 후에, 개시제 A를 이후에 반응기에 첨가하였다. 약 1분 후에, 모노머 예비혼합물을 120분의 시간에 걸쳐 반응 용기에 계량하였다. 모노머 예비혼합물의 도입을 개시하고 약 3분 후에, 개시제 B를 150분의 시간에 걸쳐 반응기에 계량하였다. 반응 온도를 87℃에서 유지시켰다. 개시제 B 공급을 완료한 후에, 반응 용기 함유물들의 온도를 87℃에서 추가 60분 동안 유지시켰다. 반응기 함유물들을 이후에 49℃로 냉각시켰다. 15 그램의 DI수 중 0.61 그램의 TBHP 및 0.29 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 유지시켰다. 30분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.69 그램의 TBHP 및 0.29 그램의 AOS의 용액을 반응기에 첨가하였다. 5분 후에, 15 그램의 DI수 중 0.59 그램의 에르소르브산의 용액을 반응기에 첨가하였다. 반응기 함유물들을 49℃에서 약 30분 동안 유지시켰다. 반응기 함유물들을 이후에 실온(23℃)로 냉각시키고, 100 마이크론 필터 천을 통해 여과하였다. 얻어진 에멀전의 pH를 수중 10% 암모늄 하이드록사이드로 4.5로 조정하였다. 폴리머 에멀전은 30.9%의 고형물 함량, 36 cps의 브룩필드 점도, 및 113 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0328] 실시예 20 및 21

[0329] 하기 두 개의 실시예 (20 및 21)로 계면활성제 매질에서 높은 광학적 투명도를 지니는 항복 응력 유체를 형성시키는데 있어서 두 개의 알릴 기를 함유하는 반응성 계면활성제를 사용한 본 기술에 따라 제조된 폴리머 대 가교제를 함유하지 않는 폴리머의 효과를 비교하였다.

[0330] DI수 중에 2.5 중량%의 폴리머 고형물, 14 중량%의 SLES2 및 3 중량%의 CAPB를 함유하는 샘플을 각각의 실시예 1 및 4의 폴리머를 사용하여 제조하였다. 이러한 샘플의 항복 응력을 25℃에서 콘 및 플레이트 기하학적 구조(2도의 콘 각도 및 56 μm 갭을 갖는 60mm 콘)를 갖는 조절된 제어된 응력 레오미터(TA 인스트루먼트 AR2000EX 레오미터(New Castle, DE)) 상에서 진동 전단 측정에 의해 알아보았다. 진동 측정을 1Hz의 주파수에서 수행하였다. 탄성 계수 및 점성 계수(각각 G' 및 G'')를 증가하는 응력 진폭에 따라 획득하였다. 팽윤된 폴리머 입자들이 움직일 수 없는 네트워크(jammed network)를 생성한 경우에, G'는 낮은 응력 진폭에서 G''보다 크지만, 네트워크의 파괴로 인하여 G'를 가로지르는 보다 높은 진폭에서 감소한다. G' 및 G''의 크로스오버

(crossover)에 해당하는 응력은 항복 응력으로서 주지된다. 샘플의 광학적 투명도(nephelometric 탁도 unit (NTU)와 관련하여 나타냄)를 실험실 탁도계(HF Scientific Micro 100 Laboratory Turbidimeter(Fort Myers, FL))를 이용하여 측정된다. 이러한 측정의 결과는 표 1에 나타나 있다.

표 1

실시예 No.	폴리머 No.	항복 응력 (Pa)	광학적 투명도 (NTU)
20 (본 발명)	4	6.4	15.8
21 (비교예)	1	0	6.1

본 기술은 개선된 항복 응력 및 허용가능한 광학적 투명도를 지니는 샘플을 제공하였다. 비교 폴리머(가교되지 않음)를 사용하여 제조된 샘플은 높은 광학적 투명도를 지니지만, 항복 응력을 지니지 않았다.

실시예 22 내지 24

하기 실시예 (22 내지 24)로 계면활성제 매질에서 높은 광학적 투명도를 지니는 항복 응력 유체를 형성시키는 것과 관련하여 두 개의 알릴 기를 함유하는 양친매성 가교제 또는 두 개의 알릴 기를 함유하는 양친매성 가교제와 통상적인 가교제의 조합물을 사용한 본 기술에 따라 제조된 폴리머 대 단독의 통상적인 가교제를 사용하여 제조된 폴리머의 효과를 비교하였다.

DI수 중에 2.5 중량%의 폴리머 고형물, 14 중량%의 SLES2 및 3 중량%의 CAPB를 함유하는 샘플을 각각의 실시예 2, 3 및 5에서의 폴리머를 사용하여 제조하였다. 이러한 샘플을 항복 응력 및 광학적 투명도를 실시예 20 및 21에 기술된 바와 같은 동일한 절차를 이용하여 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

표 2

실시예 No.	폴리머 No.	항복 응력 (Pa)	광학적 투명도 (NTU)
22 (본 발명)	3	8.4	32.2
23 (본 발명)	5	8.7	45.5
24 (비교예)	2	7	55.3

본 기술은 비교 실시예에 비해 바람직한 항복 응력과 광학적 투명도(더 낮은 NTU)의 조합을 제공하였다.

실시예 25 내지 32

하기 실시예 (25 내지 32)로 두 개의 알릴 기를 함유하는 양친매성 가교제를 사용한 본 기술에 따라 제조된 폴리머 대 단지 하나의 알릴 기를 함유하는 양친매성 가교제 또는 가교기가 없는 양친매성 제제를 사용하여 제조된 폴리머를 비교하였다. DI수 중에 2.5 중량%의 폴리머, 14%의 SLES2 및 3%의 CAPB를 함유하는 샘플을 제조하고, 항복 응력 및 광학적 투명도를 실시예 20 및 21에 기술된 기술을 사용하여 측정하였다.

표 3

실시예 No.	폴리머 No.	항복 응력 (Pa)	광학적 투명도 (NTU)
25 (본 발명)	9	9.9	40.5
26 (본 발명)	10	12.8	19.2
27 (본 발명)	11	11.1	11.1
28 (본 발명)	12	10.5	8.0
29 (본 발명)	13	10.7	10.5
30 (비교예)	6	0	2.4
31 (비교예)	7	0	2.9
32 (비교예)	8	0	4.8

본 기술은 항복 응력과 광학적 투명도 둘 모두를 나타내는 샘플을 제공하였다. 대조적으로, 대조 샘플은 광학적 투명도(낮은 NTU)를 지니지만, 항복 응력을 나타내지 않았다.

실시예 33 내지 35

2.5 중량%의 폴리머, 14 중량%의 SLES2 및 3 중량%의 CAPB를 함유하는 추가의 샘플을 제조하고(실시예 33 내지 35), 항복 응력 및 광학적 투명도를 앞서 개략된 방법에 의해 측정하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

표 4

실시에 No.	폴리머 No.	항복 응력 (Pa)	광학적 투명도 (NTU)
33 (본 발명)	14	13.0	43.1
34 (본 발명)	15	13.6	16.0
35 (본 발명)	16	11.1	18.0

다시 한 번, 본 기술은 조합된 항복 응력과 우수한 광학적 투명도 특성을 지니는 조성물을 제공하였다.

실시에 36

비교 실시예 2의 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포물레이션을 내염성(salt tolerance)에 대해 실시예 17의 양친매성 폴리머를 함유한 동일한 포물레이션과 비교하였다. 실시예 2 (비교예) 및 실시예 17 (본 발명)의 양친매성 폴리머를 함유한 스톱 계면활성제 포물레이션을 하기 표 5에 기술된 구성성분들로 제조하였다.

표 5

파트	구성성분	활성물 %
A	DI 수	100 까지 충분한 양
	양친매성 폴리머 (25% 고형물)	2
B	SLES-3	4.7
	SLS	3.5
	CAPB	1.8
C	방향제 오일	1
D	소듐 클로라이드	0-3.5
	시트르산	pH 4.8 내지 5.0

포물레이션을 하기와 같이 제조하였다:

- 1) 양친매성 폴리머를 DI수에 첨가하여 파트 A 구성성분을 제조하고 자석 교반 막대를 이용하여 180 rpm에서 2분 동안 혼합하였다.
 - 2) 파트 B 구성성분들을 파트 A에 첨가하고, 자석 교반 막대를 이용하여 180 rpm에서 5분 동안 또는 파트 AB 혼합물이 투명하게 될 때까지 교반하였다.
 - 3) 파트 C 방향제 오일(가용화제 없음)을 파트 AB 혼합물에 적가하였으며, 이 때에, 혼합물은 바로 투명하게 되었다. 혼합물을 자석 교반 막대를 이용하여 180 rpm에서 방향제 오일이 잘 분산될 때까지 교반하였고, 다시 혼합물은 다시 투명한 상태로 변화하였다(약 5분).
 - 4) 파트 ABC 혼합물을 분취액을 스톱 포물레이션으로부터 제조하였다. 각 분취액에 소듐 클로라이드(5 중량% 수용액)를 표 6에 명시된 양으로 첨가하였다. 각 샘플의 pH를 약 4.8 내지 5로 조정하였다. 각 샘플을 자석 교반기를 이용하여 180 rpm에서 약 12시간 동안 교반하였다.
- 각 샘플을 이후에 원심분리하여 브룩필드 점도, 광학적 투명도 및 항복 응력(YS) 값을 측정하기 전에 공기 버블 및 임의 용해되지 않은 고형물을 제거하였다. 결과는 표 6에 보고되어 있다.

표 6

폴리머 없음				실시에 2의 폴리머				실시에 17의 폴리머			
NaCl (중량%)	B.V. (cps)	광학적 투명도 (%T)	Y.S. (Pa)	NaCl (중량%)	B.V. (cps)	광학적 투명도 (%T)	Y.S. (Pa)	NaCl (중량%)	B.V. (cps)	광학적 투명도 (%T)	Y.S. (Pa)
0	10	100	0	0	880	94.6	1.1	0	1900	98.7	2.5
0.5	80	100	0	0.25	1600	94.6	1.6	0.25	3940	98.4	4.2
1	680	100	0	0.5	2540	93.1	2.2	0.5	5800	98.2	5.5
1.5	6620	100	0	1	3640	83.3	2.5	1	10420	97.5	9.1
2	10720	100	0	1.5	3500	69.8	1.6	1.5	12380	96.5	11.2
2.5	8920	100	0	2	2600	43.3	0	2	13020	95.4	11.4
3	2060	100	0	---	---	---	---	---	---	---	---
3.5	480	100	0	---	---	---	---	---	---	---	---
0	10	100	0	0	880	94.6	1.1	0	1900	98.7	2.5
0.5	80	100	0	0.25	1600	94.6	1.6	0.25	3940	98.4	4.2

전해질의 존재 하에, 결과는 본원에 기술된 기술의 양친매성 가교제로 가교된 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 시스템이 양친매성 폴리머를 함유하지 않은 계면활성제 시스템 및 APE로 가교된 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 시스템과 비교하여 투명도를 유지하면서 점도 및 수율 값의 상승적인 개선을 나타내는 것을 보여준다.

대조 포물레이션은 시험된 모든 염 농도들에 대한 비드 현탁 시험을 통과하지 못하였다. 비교 실시에 2의 폴리머를 함유한 포물레이션은 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5 중량%의 염 농도에서 통과하였지만, 2 중량%의 염 농도에서 통과하지 못하였다. 본 발명의 실시에 17의 폴리머를 함유한 포물레이션은 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5 및 2 중량%의 염 농도에서 통과하였다. 브룩필드 점도, 항복 응력, 및 광학적 투명도에 대한 결과는 각각 도 1, 도 2 및 도 3에 플롯팅되어 있다.

실시에 37

비교 실시에 2의 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 포물레이션을 유기산 보존제에 대한 내성에 대해 실시에 17의 양친매성 폴리머를 함유한 동일한 포물레이션과 비교하였다. 실시에 2 (비교예) 및 실시에 17 (본 발명)의 양친매성 폴리머를 함유한 스톱 계면활성제 포물레이션을 하기 표 7에 기술된 구성성분들로 제조하였다.

표 7

파트	구성성분	활성물 %
A	DI 수	100 까지 충분한 양
	양친매성 폴리머 (25% 고형물)	2.5
B	SLES-2	9
	CAPB	3
C	방향제 오일	1
D	소듐 벤조에이트	0-0.5
	시트르산	pH 4.8 내지 5

포물레이션들을 하기와 같이 제조하였다:

1) DI수에 친매성 폴리머를 첨가함으로써 파트 A 구성성분을 제조하고, 자석 교반 막대를 통해 180 rpm에서 2분 동안 혼합하였다.

2) 파트 B 구성성분들을 파트 A에 첨가하고, 자석 교반 막대를 이용하여 180 rpm에서 파트 AB 혼합물이 투명하게 될 때까지(대략 5분) 교반하였다.

3) 파트 C 방향제 오일(가용화제 없음)을 파트 AB 혼합물에 적가하였으며, 그 때에, 혼합물은 바로 반투명하게 되었다. 혼합물을 자석 교반 막대를 이용하여 180 rpm에서 방향제 오일이 잘 분산되고 혼합물이 다시 투명한 상태로 변할 때까지(약 5분) 교반하였다.

4) 분취액의 파트 ABC 혼합물을 스톱 포물레이션으로부터 제조하였다. 각 분취액에 소듐 벤조에이트를 표 8에 명시된 양으로 첨가하였다. 각 샘플의 pH를 약 4.8 내지 5로 조정하였다. 각 샘플을 자석 교반기를 이용하여

180 rpm에서 약 12시간 동안 교반하였다.

이후에, 각 샘플을 원심분리하여 브룩필드 점도, 광학적 투명도 및 항복 응력(YS) 값을 측정하기 전에 공기 버블 및 임의 용해되지 않은 고형물을 제거하였다. 결과는 표 8에 보고되어 있다.

표 8

실시예 2의 폴리머				실시예 17의 폴리머			
NaCl (중량%)	B.V. (cps)	광학적 투명도 (%T)	Y.S. (Pa)	NaCl (중량%)	B.V. (cps)	광학적 투명도 (%T)	Y.S. (Pa)
0	2060	67.3	0.8	0	10580	97.4	9.5
0.25	1100	43.1	0	0.25	11800	97.1	10.1
0.5	480	22.6	0	0.5	12520	96.2	10.4

소듐 벤조에이트(유기산 보존제)의 존재 하에, 결과는, 본원에 기술된 기술의 양친매성 가교제로 가교된 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 시스템이 APE로 가교된 양친매성 폴리머를 함유한 계면활성제 시스템과 비교하여 점도, 항복 값 및 투명도의 개선을 나타내는 것을 보인다.

비드 현탁 시험에서, 비교 실시예 2의 폴리머를 함유한 계면활성제 포물레이션은 소듐 벤조에이트의 모든 농도에서(즉, 0.25 및 0.5 중량%에서) 통과하지 못하였으며, 본 발명의 실시예 17의 폴리머를 함유한 포물레이션은 모든 소듐 벤조에이트 농도에서(즉, 0.25 및 0.5 중량%에서) 통과하였다. 소듐 벤조에이트를 함유하지 않은(0 중량%) 대조 샘플은 비드 현탁 시험을 통과하였다. 브룩필드 점도 및 항복 응력에 대한 결과는 도 4에 플롯팅되어 있다.

실시예 38 및 39

비교 실시예 2의 폴리머 및 본 발명의 실시예 17A의 폴리머를 산 보존제 및 선택된 퍼폼을 함유한 동일한 계면활성제 포물레이션으로 포물레이션하였다. 포물레이션 구성성분들은 표 9에 기술되어 있다.

표 9

	Ex. 38	Ex. 39
구성성분	활성물 중량%	활성물 중량%
폴리머 No. 2 (비교예)	2.5	--
폴리머 No. 17A		2.5
SLES-2	9	9
CAPB	3	3
퍼폼(표 9 참조)	1	1
시트르산	pH 4.4- 4.6 까지 충분한 양	pH 4.4- 4.6 까지 충분한 양
DI 수	100 까지 충분한 양	100 까지 충분한 양

포물레이션 프로토콜:

1. DI수에 폴리머를 첨가하고 분산시킴.
 2. 온화하게 혼합하면서 (1)에 SLES-2 계면활성제를 첨가함.
 3. 연속적으로 혼합하면서 (2)에 CAPB 계면활성제를 첨가함.
 4. 연속적으로 혼합하면서 (3)에 퍼폼 구성성분을 첨가함.
 5. 연속적으로 혼합하면서 (4)에 소듐 벤조에이트를 첨가함.
 6. 균질하게 될 때까지 연속적으로 혼합하면서 시트르산을 첨가하여 pH를 조정함.
- 각 퍼폼 함유 포물레이션을 레올로지 성질 및 탁도 성질에 대해 평가하였다. 결과는 표 10에 기술되어 있다.

[0390] 표 10

방향제	Ex. 38 (비교예)		Ex. 39	
	점도 ¹ (mPa·s)	탁도 (NTU)	점도 (mPa·s)	탁도 (NTU)
피넨	1920	92.8	11880	17.5
리모넨	3080	91.2	8670	16.1
2-페닐에탄올	40	861	7580	17.2

¹스핀들 No. 5

[0391]

[0392]

본원에 기술된 기술의 양친매성 가교제로부터 제조된 비이온성 폴리머들은 퍼폼 및 방향제가 갖는 향상된 점도 및 탁도 값에 의해 입증된 바와 같이 계면활성제 함유 조성물의 레올로지 성질 및 투명도 성질에 대해 갖는 유효한 효과에 대해 더욱 관대하다.

[0393]

임의의 종래 출원을 포함하여 상기 언급된 각 문헌들은 상기에서 구체적으로 열거되었는지의 여부에 상관없이 본원에 참고로 포함된다. 임의의 문헌의 언급은 그러한 문헌이 종래 기술로서 입수되거나 어떠한 권한으로 당업자의 일반적인 지식을 구성하는 것으로 허용되지 않는다. 실시예 또는 달리 명백하게 명시한 경우를 제외하고, 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 및 탄소 원자 수 등을 명시하는 본 명세서에서의 모든 수량은 단어 "약"에 의해 변경되는 것으로 이해해야 한다. 본원에 기재된 보다 양, 범위, 및 비율의 상한치 및 하한치는 독립적으로 조합될 수 있음을 이해해야 한다. 마찬가지로, 본원에 기술된 기술의 각각의 요소에 대한 범위 및 양은 임의의 다른 요소에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0394]

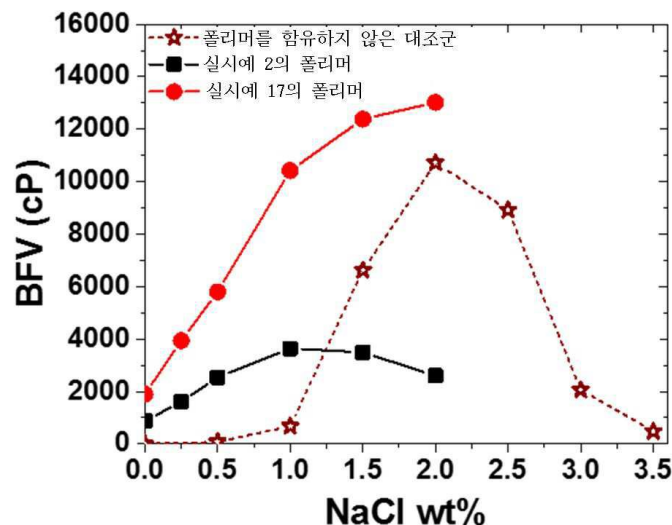
"~을 함유하는", 또는 "~을 특징으로 하는"과 동의어인 본원에서 사용되는 변형 용어 "~을 포함하는"은 포괄적이거나 제한이 없으며, 추가의 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나, 본원에서 "~을 포함하는"의 각각의 언급에서, 용어는 또한 대안적인 구체예로서 문구 "~을 필수적으로 포함하여 구성되는" 및 "~으로 구성되는"을 포함하는 것으로 의도되며, 여기서 "~으로 구성되는"은 명시되지 않은 어떠한 요소 또는 단계를 배제하며, "~을 필수적으로 포함하여 구성되는"은 고려 중인 조성물 또는 방법의 본질적이거나 기본적인 및 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 추가의 언급되지 않은 요소 또는 단계의 포함을 허용한다.

[0395]

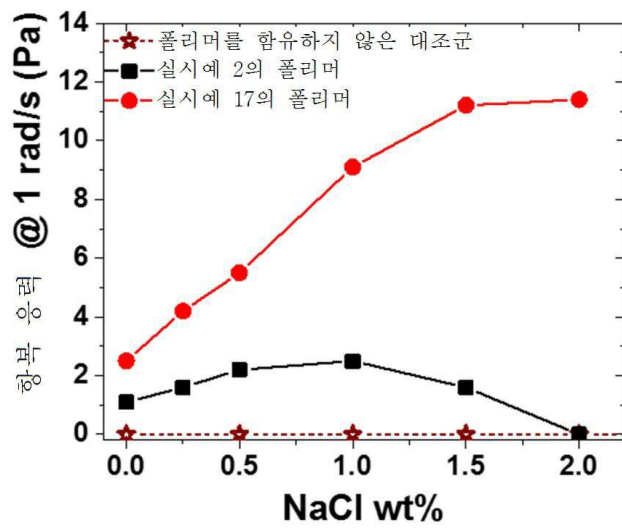
특정 대표적인 구체예 및 세부사항은 본 발명의 기술을 예시하려는 목적으로 나타난 것이지만, 다양한 변화 및 변형이 본 발명의 개시된 기술의 범위로로부터 벗어남 없이 그 안에서 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 이와 관련하여, 본원에 기술된 기술의 범위는 하기 청구범위로만 제한되어야 한다.

도면

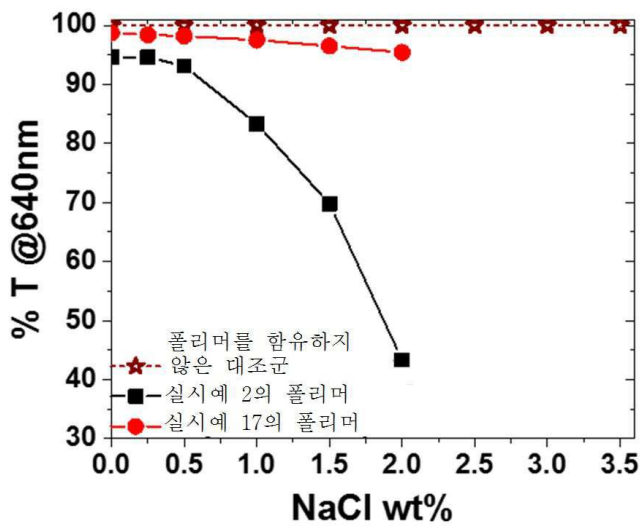
도면1



도면2



도면3



도면4

