



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073798 B

(45)授权公告日 2018.09.25

(21)申请号 201480013625.X

(22)申请日 2014.03.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105073798 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据

61/776,055 2013.03.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/020497 2014.03.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/164092 EN 2014.10.09

(73)专利权人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 M·卡迪尔 S-J·R·许 K·沙里

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

(51)Int.Cl.

C08F 218/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 102863594 A,2013.01.09,

CN 101815764 A,2010.08.25,

US 5540987 A,1996.07.30,

WO 9731041 A1,1997.08.28,

审查员 祝鹏

权利要求书3页 说明书40页

(54)发明名称

制备表面活性剂响应性乳液聚合物的方法

(57)摘要

公开了一种制备用于配制包含表面活性剂的组合物的富含乙酸乙烯酯的聚合物的方法,所述组合物包含至少一种阴离子表面活性剂且具有屈服应力性质而不显著提高粘度,还具有低浊度和悬浮呈需要悬浮或稳定化的颗粒物和/或液滴形式的不溶性物质的能力。

1. 一种制备富含乙酸乙烯酯的屈服应力乳液聚合物的方法,包括:

a) 提供单体组合物,其包含基于可聚合单体的重量65-100重量%乙酸乙烯酯和基于干聚合物重量至少0.01重量%选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体;

b) 在乳液聚合条件下在足以引发聚合的量的自由基氧化还原引发剂对存在下聚合所述单体组合物,其中所述自由基氧化还原引发剂对包含氧化剂和还原剂,且其中所述氧化剂选自氢过氧化枯烯、叔C₄-C₆烷基过氧化氢及其混合物。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述氧化剂选自氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢及其组合。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述还原剂选自亚硫酸钠和亚硫酸铵;亚硫酸氢钠和亚硫酸氢铵;硫代硫酸钠和硫代硫酸铵;连二亚硫酸钠和连二亚硫酸铵;硫化钠和硫化铵;氢硫化钠和氢硫化铵;甲脒亚磺酸、羟基甲磺酸、丙酮合亚硫酸氢盐、乙醇胺、乙醇酸及其盐、二羟乙酸水合物、抗坏血酸及其盐、赤藻糖酸(异抗坏血酸)及其盐、乳酸及其盐、甘油酸及其盐、苹果酸及其盐、2-羟基-2-亚磺酸根合乙酸及其盐、2-羟基-2-磺酸根合乙酸及其盐、酒石酸及其盐,及其组合。

4. 根据权利要求2的方法,其中所述还原剂选自亚硫酸钠和亚硫酸铵;亚硫酸氢钠和亚硫酸氢铵;硫代硫酸钠和硫代硫酸铵;连二亚硫酸钠和连二亚硫酸铵;硫化钠和硫化铵;氢硫化钠和氢硫化铵;甲脒亚磺酸、羟基甲磺酸、丙酮合亚硫酸氢盐、乙醇胺、乙醇酸及其盐、二羟乙酸水合物、抗坏血酸及其盐、赤藻糖酸(异抗坏血酸)及其盐、乳酸及其盐、甘油酸及其盐、苹果酸及其盐、2-羟基-2-亚磺酸根合乙酸及其盐、2-羟基-2-磺酸根合乙酸及其盐、酒石酸及其盐,及其组合。

5. 根据前述权利要求1-4中任一项的方法,其中所述至少一种交联单体选自三羟甲基丙烷的多烯丙基醚、季戊四醇的多烯丙基醚、蔗糖的多烯丙基醚及其混合物。

6. 根据前述权利要求1-4中任一项的方法,其中所述单体组合物进一步包含基于可聚合单体的重量1-35重量%选自如下组的可自由基聚合的单体:

- i) 至少一种(甲基)丙烯酸C₁-C₂₂烷基酯;
- ii) 至少一种N-乙烯基酰胺;
- iii) 至少一种含具有2-22个碳原子的酰基结构部分的脂族羧酸的乙烯酯,排除乙酸乙酯;
- iv) 至少一种(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯;
- vi) 至少一种缔合单体;
- vii) 至少一种半疏水性单体;和
- viii) 单体i)、ii)、iii)、iv)、v)、vi)和vii)的混合物。

7. 根据权利要求6的方法,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸C₁-C₂₂烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸山萘基酯及其混合物。

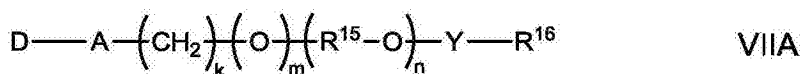
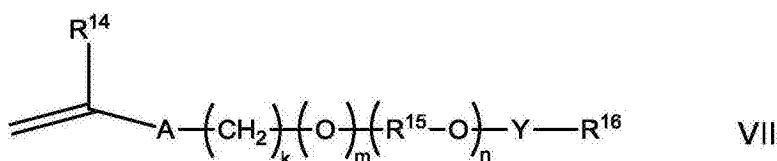
8. 根据权利要求6的方法, 其中所述N-乙烯基酰胺选自N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基甲酰胺、N-(羟甲基)-N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-(羟甲基)-N-乙烯基乙酰胺及其混合物。

9. 根据权利要求6的方法, 其中所述乙烯酯选自丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯及其混合物。

10. 根据权利要求6的方法, 其中所述(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯单体选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯及其混合物。

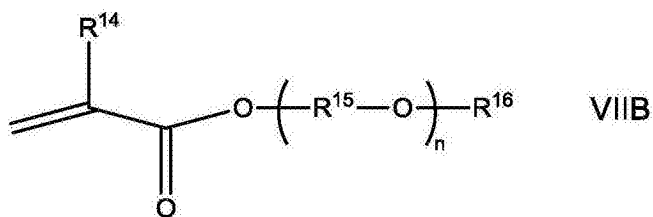
11. 根据权利要求6的方法, 其中所述至少一种缔合单体包含(i)可聚合的烯属不饱和端基部分, (ii)聚氧亚烷基中段部分, 和(iii)含7-30个碳原子的疏水性端基部分。

12. 根据权利要求6的方法, 其中所述至少一种缔合单体由式VII和/或VIIA表示:



其中R¹⁴为氢或甲基; A为-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-或-CH₂CH₂NHC(O)-, 含1-5个碳原子的二价亚烷基; Ar为二价亚芳基; E为H或甲基; z为0或1; k为0-30的整数, 且m为0或1, 条件是当k为0时, m为0, 且当k为1-30时, m为1; D表示乙烯基或烯丙基结构部分; (R¹⁵-O)_n为聚氧亚烷基结构部分, 其可为C₂-C₄氧亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物, R¹⁵为选自C₂H₄、C₃H₆或C₄H₈及其组合的二价亚烷基结构部分; 且n为2-150的整数; Y为-R¹⁵O-、-R¹⁵NH-、-C(O)-、-C(O)NH-、-R¹⁵NHC(O)NH-或-C(O)NHC(O)-; R¹⁶为取代或未取代的烷基, 其选自C₈-C₃₀直链烷基、C₈-C₃₀支化烷基、C₇-C₃₀碳环烷基、C₂-C₃₀烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基和芳基取代的C₂-C₃₀烷基; 其中R¹⁶的烷基、碳环烷基、芳基、苯基任选包含一个或多个选自甲基、羟基、烷氧基、苄基、苯乙烯基和卤素基团的取代基, 或

其中所述至少一种缔合单体由式VIIB表示:



其中R¹⁴为氢或甲基; R¹⁵为独立地选自C₂H₄、C₃H₆和C₄H₈的二价亚烷基结构部分; 且n表示10-60的整数; (R¹⁵-O)可呈无规或嵌段构型排列; R¹⁶为取代或未取代的烷基, 其选自C₈-C₃₀

直链烷基、C₈-C₃₀支化烷基、C₇-C₃₀碳环烷基、C₂-C₃₀烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基和芳基取代的C₂-C₃₀烷基,其中R¹⁶的烷基、芳基、苯基任选包含一个或多个选自羟基、烷氧基、苄基、苯乙基和卤素基团的取代基。

13.根据权利要求6的方法,其中所述至少一种半疏水性单体包含(i)可聚合的烯属不饱和端基部分,(ii)聚氧亚烷基中段部分,和(iii)选自氢或含1-4个碳原子的烷基的端基部分。

14.根据权利要求6的方法,其中所述N-乙烯基酰胺为N-乙烯基内酰胺,其选自N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-(1-甲基乙烯基)吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-3,3-二甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基哌啶酮及其混合物。

15.根据前述权利要求1-4中任一项的方法,其中所述单体组合物包含:

- a) 70-100重量%的乙酸乙烯酯;
- b) 0-30重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C₁-C₂₂烷基酯;
- c) 0-25重量%的至少一种N-乙烯基内酰胺;
- d) 0-25重量%的至少一种含具有2-22个碳原子的酰基结构部分的脂族羧酸的乙烯酯,排除乙酸乙烯酯,其中单体a)-d)的所有重量百分比均基于可聚合单体的重量;和
- e) 基于聚合物总干重量0.01-1重量%的至少一种选自三羟甲基丙烷的多烯丙基醚、季戊四醇的多烯丙基醚、蔗糖的多烯丙基醚及其混合物的交联单体。

16.一种提高包含表面活性剂的含水组合物的屈服应力的方法,所述组合物包含6-25重量%的至少一种阴离子表面活性剂,所述方法包括:向表面活性剂组合物中添加0.5-5重量%聚合物固体的通过前述权利要求中任一项的方法制得的屈服应力聚合物。

17.根据权利要求16的方法,其中屈服应力为至少0.1Pa。

18.根据权利要求16的方法,其中所述包含表面活性剂的组合物进一步包含两性表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物。

19.根据权利要求17的方法,其中所述包含表面活性剂的组合物进一步包含两性表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物。

20.根据权利要求16-19中任一项的方法,其中所述组合物进一步包含不溶性物质、颗粒状物质或其组合。

制备表面活性剂响应性乳液聚合物的方法

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及流变改性聚合物,更具体地涉及制备具有屈服应力性质的富含乙酸乙酯的乳液聚合物的氧化还原方法。此外,本发明的实施方案还涉及形成流变和相稳定的表面活性剂响应性的屈服应力组合物,其包含富含乙酸乙酯的乳液聚合物且可用于在宽pH范围内悬浮颗粒物和不可溶性物质。

[0002] 发明背景

[0003] 我们的日常生活被屈服应力流体包围。简单地说,屈服应力流体保持稳定,直至在该流体上施加足够的应力,此时该流体流动。这可认为是对抗应力下流动的初始抗力,也称为屈服值。屈服应力是可测量的量,其类似于粘度,但不依赖于粘度。尽管某些流变改性剂可增稠或提高包含其的组合物的粘度,然而该组合物并非必然具有所希望的屈服应力性质。

[0004] 所希望的屈服应力性质对于在液体介质中获得特定物理和美学特性,例如在液体介质中,颗粒、不可溶性液滴的无限长时间悬浮或气泡的稳定是至关重要的。如果介质的屈服应力(屈服值)足以克服分散在液体介质中的颗粒上的重力和浮力效应,则这些颗粒则将悬浮。在利用屈服值作为配制工具的液体介质中,可防止不可溶性液滴上升和聚结,且气泡可悬浮并均匀分布。屈服应力流体的一个实例是通常用于调节或改变含水组合物的流变性质的微凝胶流变改性剂。该类性质包括但不限于粘度、流动速率、粘度稳定性随时间变化以及无限长时间悬浮颗粒的能力。其可用于多种消费者和工业应用中。重要的消费者应用包括其在配制个人护理产品如沐浴露、护肤膏、牙膏、香波、发用凝胶和其他化妆品中的应用。在工业应用中,其可在油气工业中用作地下处理流体,作为钻井液和压裂液中的组分。典型地,其包含化学交联的聚合物,所述聚合物具有对碱或酸敏感的pH响应性官能团。所述聚合物可与配制剂中的其他成分混合,然后通过添加中和剂如酸或碱而中和。酸敏感的增稠剂在与酸性试剂接触后活化,而碱敏感的增稠剂在与碱性试剂接触后活化。在中和后,所述聚合物显著溶胀以形成溶胀的交联微凝胶颗粒的无规密排(RCP)阻塞网络,从而赋予配制剂以所希望的流变性能谱,即屈服应力、弹性模量和粘度以及光学透明度。

[0005] 这些类型的流变改性剂是本领域所公知的。例如,美国专利2,798,053、2,858,281、3,032,538和4,758,641描述了基于丙烯酸、马来酸、衣康酸或甲基丙烯酸单体的交联羧酸聚合物。美国专利6,635,702描述了交联的碱溶胀性丙烯酸酯共聚物,其包含一种或多种羧酸单体和一种或多种非酸乙烯基单体。美国专利7,378,479公开了一种交联的酸溶胀性聚合物,其包含至少一个在低pH下呈阳离子的碱性氨基取代基、至少一个衍生自缔合乙烯基单体的疏水改性的聚氧亚烷基取代基和至少一个衍生自半疏水性乙烯基表面活性剂单体的聚氧亚烷基取代基。这些pH响应性微凝胶的一个关键特征是在中和后,各交联聚合物颗粒的直径(或尺寸)极大地提高。该高溶胀功效允许配制者使用较少量的聚合物获得所希望的屈服应力和粘度,从而导致低使用成本。Dalmont、Pinprayoon和Saunders (Langmuir,第24卷,第2834页,2008)显示,用丁二醇二丙烯酸酯交联的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物的微凝胶分散体中的各颗粒在pH活化或中和后直径提高了至少3倍。溶胀

水平导致体积分量提高了至少27 (3^3) 倍。在较低浓度的聚合物(小于3重量%)下,在中和(或活化)后获得了阻塞网络。

[0006] 尽管pH响应性微凝胶提供了配制者所希望的高功效屈服应力流体,然而它们仍具有重大缺点。流变性质在宽pH范围内并非是均一的,且显示出作为pH函数的急剧变化。为了克服这些困难,提出了各种非离子型增稠剂。美国专利4,722,962描述了非离子型缔合增稠剂,其包含水溶性单烯属不饱和单体和非离子尿烷单体。这些聚合物为含水配制剂提供了相对独立于pH的粘度提高或增稠,但所述聚合物并未交联,且纯粹的缔合相互作用不会产生屈服应力。

[0007] 除pH响应性微凝胶之外,温度响应性微凝胶也是本领域所已知的。Senff和Richtering(Journal of Chemical Physics,第111卷,第1705页,1999)描述了非离子化学交联聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)微凝胶颗粒作为温度函数的尺寸变化。当温度由35℃降至10℃时,颗粒直径溶胀几乎2.5倍(就体积分量而言为15倍)。尽管这是一种显著程度的溶胀,然而利用温度来活化微凝胶是不希望的。需要的是能在环境条件下从自由流动的悬液变为阻塞的屈服应力流体的活化方法。

[0008] Wu和Zhou(Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics,第34卷,第1597页,1996)描述了表面活性剂对化学交联PNIPAM均聚物微凝胶颗粒在水中溶胀的影响。使用表面活性剂来活化微凝胶是有吸引力的,因为许多配制剂包含表面活性剂作为助成分。然而,Wu和Zhou所报告的溶胀功效极低。阴离子表面活性剂十二烷基(月桂基)硫酸钠在室温下仅将交联PNIPAM颗粒的尺寸提高1.4倍。此外,Wu和Zhou没有教导如何获得具有高光学透明度的剪切稀化屈服应力流体。

[0009] Hidi、Napper和Sangster(Macromolecules,第28卷,第6042页,1995)描述了表面活性剂对聚乙酸乙烯酯均聚物微凝胶在水中溶胀的影响。对未交联的微凝胶而言,他们报告了十二烷基(月桂基)硫酸钠存在下直径提高了3-4倍,这对应于30-60倍的初始颗粒体积变化。然而,对交联颗粒而言,溶胀急剧降低。在这种情况下,他们观察到直径仅提高1.4倍。Hidi、Napper和Sangster再次没有教导如何获得具有高光学透明度的剪切稀化屈服应力流体。

[0010] 非常希望能够悬浮颗粒和/或其他水不溶性物质的个人护理组合物。这些材料赋予或有助于多种使用者益处,包括但不限于去角质(exfoliation)、视觉美观和/或使用时有益试剂的包封和释放。对配制者而言,作为活性和美观试剂的颗粒和不溶性物质在个人护理组合物中的悬浮受到越来越多的欢迎。通常使用结构化体系,如丙烯酸酯聚合物、结构化胶(例如黄原胶)、淀粉、琼脂、羟烷基纤维素等将颗粒悬浮于个人护理组合物中。然而,在个人护理组合物中添加珠粒或颗粒往往会产生问题。例如,一个问题在于,颗粒或不溶性物质非常频繁地倾向于具有与它们所添加到的组合物的连续相不同的密度。该密度失配可能导致颗粒与连续相分离以及整体产品稳定性不足。在一个方面中,当添加颗粒的密度小于组合物连续相的密度时,颗粒倾向于上升到该相的顶部(“分层”)。在另一方面中,当添加颗粒的密度大于连续相的密度时,颗粒倾向于沉降到该相的底部(“沉降”)。当希望将大颗粒(例如聚乙烯颗粒、瓜耳胶珠粒等)悬浮时,通常提高所用聚合物的水平,从而为悬浮珠粒提供增强的结构。增稠液体从而为悬浮珠粒提供结构的一个结果是导致液体粘度显著提高和倾倒性相应降低(这是一种总是不希望的性质)。高度粘稠的产品通常难以施用和洗去,

尤其是当粘度增进剂的剪切稀化性能不足时。高粘度还可能不利地影响产品的包装、分配、溶解和起泡以及感官性质。此外,常规结构化的液体通常是不透明或混浊的,从而阻碍消费者看到悬浮珠粒,这不利地影响了产品的美学吸引力。

[0011] 许多常规增稠剂如黄原胶、羧甲基纤维素(CMC)、角叉菜胶以及丙烯酸均聚物和共聚物是阴离子性的,因此可与阳离子表面活性剂反应,并导致阳离子增稠剂沉淀,或降低阳离子表面活性剂的功效。非离子增稠剂如羟乙基纤维素(HEC)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)可在阳离子体系中提供粘度,然而,只能赋予流体很小的悬浮性质。阳离子增稠剂如聚季铵-10(阳离子改性的HEC)和阳离子瓜耳胶在阳离子体系中提供了增稠,但不提供悬浮。一些丙烯酸类聚合物有效地在阳离子体系中增稠,但它们可能受到pH的限制、需要高浓度、具有高使用成本,且通常具有窄限度的与阳离子物质的相容性。

[0012] 阴离子表面活性剂由于其优异的清洁和起泡性质而通常用作清洁剂和清洁产品中的洗涤剂。通常用于这些配制剂中的示例性阴离子表面活性剂包括例如烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐。尽管阴离子表面活性剂,尤其是阴离子硫酸盐和磺酸盐是有效的洗涤剂,然而它们是严重的眼睛刺激剂且能对一些敏感人群导致温和至中等的皮肤刺激。因此,对消费者而言,日益重要的是含水清洁组合物是温和的,即它们在使用时不刺激眼睛和皮肤。生产商正努力提供还掺有要求稳定悬浮的不溶性物质和/或美观试剂的温和清洁产品。已知由阴离子硫酸盐和磺酸盐所引起的刺激可通过使用其乙氧基化形式而降低。尽管乙氧基化表面活性剂可减轻包含它们的组合物对眼睛和皮肤的刺激,然而使用这些表面活性剂的一个主要问题在于,在乙氧基化体系中难以获得所希望的屈服应力性质。

[0013] 美国专利5,139,770描述了将交联的乙烯基吡咯烷酮均聚物用于含表面活性剂的配制剂如调理香波中以获得较高的粘度。然而,该专利并未教导如何获得具有高光学透明度且还剪切稀化的屈服应力流体。

[0014] 美国专利5,663,258描述了制备交联的乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物。当该聚合物与水组合时,获得了高粘度,然而并未教导使用该聚合物来获得由表面活性剂活化的屈服应力流体。

[0015] 美国专利6,645,476公开了一种水溶性聚合物,其由疏水改性的乙氧基化大分子单体与可共聚的第二单体的组合的自由基聚合制备,所述第二单体选自不饱和酸及其盐和/或多种其他单体,包括N-乙烯基内酰胺和乙酸乙烯酯。优选的聚合物是交联的,且由疏水改性的乙氧基化大分子单体与中和的丙烯酰氨基甲基丙磺酸的组合聚合。该聚合物的1%水溶液的粘度优选为20,000-100,000mPa·s。并未教导不含疏水改性的乙氧基化大分子单体重单元且提供显示出良好悬浮性质而不显著提高粘度的屈服应力流体的表面活性剂活化的聚合物。

[0016] 美国专利4,609,704公开了一种用于纸张涂覆组合物的乙酸乙烯酯/丙烯酸丁酯共聚物粘合剂乳液,其显示出湿润粘附强度。所述共聚物通过在特定稳定体系和氧化还原自由基引发剂体系存在下的含水乳液聚合方法制备。氧化剂包括过氧化氢,有机过氧化物如叔丁基过氧化氢,过硫酸盐如过硫酸铵或过硫酸钾等。

[0017] 美国专利5,540,987描述了一种制备乙酸乙烯酯基乳液聚合物的改进方法,其包括使用氧化还原引发剂体系乳液聚合乙酸乙烯酯、交联单体和任选的共聚单体,其中所述氧化还原引发剂体系包含选自疏水性氢过氧化物(叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢和氢

过氧化枯烯)的氧化剂,和选自抗坏血酸的还原剂。所述交联剂选自N-羟甲基(甲基)丙烯酸胺、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯、异丁氧基甲基丙烯酸胺和正丁氧基甲基丙烯酸胺。所述乳液聚合的乙酸乙烯酯聚合物可用作织物应用中的粘合剂。美国专利4,609,704和5,540,987并未教导在含表面活性剂的组合物中提供良好悬浮性质的表面活性剂活化的屈服应力聚合物。

[0018] 美国专利6,143,817教导了乳液聚合物可通过在含水介质中在聚氨基酸杂聚物乳化和稳定剂存在下由自由基引发剂引发烯属不饱和单体聚合而制备。合适的可聚合烯属不饱和单体包括乙烯酯单体,如乙酸乙烯酯。其他可聚合的烯属不饱和单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯单体、单烯属不饱和羧酸单体、苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、马来酸二丁酯、乙烯和氯乙烯。所述乳液聚合可由多种热和氧化还原引发剂体系引发。合适的自由基聚合引发剂包括本领域公知的那些,包括过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐和偶氮引发剂,例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、过氧化枯烯、过苯甲酸叔丁酯、过邻苯二甲酸叔丁酯、过氧化甲乙酮、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、偶氮二异丁腈及其混合物,以及铈、锰和钒催化的体系,以及其他体系,如由辐照催化的那些。如果使用氧化还原条件,则使用诸如甲醛次硫酸钠、异抗坏血酸或亚硫酸氢钠的还原剂来促进自由基引发剂的分解。引发剂也可为适于引发自由基聚合的辐照源。

[0019] 在设计含水乳液聚合物中存在大量可操作的独立变量。这使得改进的含水乳液聚合物的制备在技术上具有挑战性。例如,已发现某些氧化还原引发剂和某些交联单体不利地影响具有所希望屈服应力性质且富含乙酸乙烯酯的聚合物的形成。因此,任务是不仅提供经证实具有在含表面活性剂的稳定组合物中有效悬浮颗粒的能力的屈服应力聚合物,而且需要提供获得该类聚合物的有效乳液聚合方法。

[0020] 发明简述

[0021] 本发明的实施方案涉及一种含水乳液聚合物和一种制备具有屈服应力性质的含水乳液聚合物的方法。

[0022] 在一个方面中,本发明的实施方案涉及一种交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物,其可在表面活性剂组合物存在下溶胀,从而赋予该组合物以屈服应力性质。在另一方面中,本发明的实施方案涉及一种屈服应力组合物,其包含交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物和表面活性剂。

[0023] 在又一方面中,本发明的实施方案涉及一种增稠的含水组合物,其包含交联的非离子型乙酸乙烯酯聚合物和至少一种表面活性剂,其中所述聚合物的浓度不超过5重量%(基于所述组合物的总重量),且所述至少一种表面活性剂不超过所述组合物的30重量%,所述组合物的屈服应力为至少0.1Pa,且在约0.1-约 1s^{-1} 剪切速率下剪切稀化指数小于0.5,且其中所述组合物的屈服应力、弹性模量和光学透明度基本上独立于约2-约14的pH。

[0024] 在又一方面中,本发明的实施方案涉及一种增稠的含水组合物,其包含交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物和至少一种表面活性剂,其中所述聚合物的浓度不超过5重量%(基于所述组合物的总重量),且所述至少一种表面活性剂不超过所述组合物的30重量%,其中在约2-约14的pH下,标准偏差与屈服应力、弹性模量和光学透明度的平均测量值的之比在一个方面中小于0.3,在另一方面中小于0.2。

[0025] 在又一方面中,本发明的实施方案涉及一种增稠的含水组合物,其包含交联的非

离子型乙酸乙烯酯聚合物和至少一种表面活性剂,其中所述聚合物的浓度不超过5重量%(基于所述组合物的总重量),且所述至少一种表面活性剂不超过所述组合物的30重量%,所述组合物的屈服应力为至少0.1Pa,其中在约0.1-约 1s^{-1} 剪切速率下剪切稀化指数小于0.5,且其中所述组合物的屈服应力、弹性模量和光学透明度基本上独立于约2-约14的pH,且其中所述组合物能在室温下悬浮尺寸为0.5-1.5mm的珠粒至少4周,其中珠粒相对于水的比重之差为0.2-0.5。

[0026] 在又一方面中,本发明的实施方案涉及一种增稠的含水组合物,其包含交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物和一种或多种表面活性剂,其中所述聚合物的浓度不超过5重量%(基于所述组合物的总重量),其中表面活性剂的总浓度不超过所述组合物的30重量%,所述组合物的屈服应力为至少0.1Pa,且在约0.1-约 1s^{-1} 剪切速率下剪切稀化指数小于0.5,且其中所述组合物的屈服应力、弹性模量和光学透明度基本上独立于约2-约14的pH,且其中所述组合物能在室温下悬浮尺寸为0.5-1.5mm的珠粒至少4周,其中珠粒相对于水的比重之差为0.2-0.5,且其中一种表面活性剂包含氧化乙烯结构部分且所述表面活性剂超过总表面活性剂的75重量%。

[0027] 所述交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物及其制备方法以及包含所述聚合物和所述至少一种表面活性剂的含水增稠流体可适当地包含本文所述的组分、要素和工艺描述方案,或由其组成或基本上由其组成。本文示意性公开的发明可适当地在不存在未在本文具体公开的任何要素下实施。

[0028] 除非另有说明,本文中表述的所有百分比、份数和比例均基于本发明的组合物中所含组分的总重量。

[0029] 本文所用的术语“富含乙酸乙烯酯的”意指所述聚合物材料由包含至少65重量%(基于存在于该可聚合单体组合物中的单体总重量)乙酸乙烯酯的可聚合单体组合物制备。正如聚合物领域所常见的那样,聚合物可用其构成单体描述,而不使用诸如“衍生自”这些单体的“重复单元”的措辞。因此,衍生自乙酸乙烯酯的聚合物可描述为乙酸乙烯酯聚合物,尽管一旦聚合,该聚合物将不再包含乙酸乙烯酯单体。

[0030] “非离子型”意指单体、单体组合物或由单体组合物聚合的聚合物不含离子型或可离子化的结构部分(“不可离子化的”)。

[0031] 可离子化的结构部分是指能通过用酸或碱中和而变为离子性的任何基团。

[0032] 离子型或离子化的结构部分是已由酸或碱中和的任何结构部分。

[0033] “基本上非离子型”意指单体、单体组合物或由单体组合物聚合的聚合物在一个方面中包含小于5重量%,在另一方面中小于3重量%,在又一方面中小于1重量%,在再一方面中小于0.5重量%,在再一方面中小于0.1重量%,在另一方面中小于0.05重量%的可离子化和/或离子化的结构部分。

[0034] 就本说明书而言,前缀“(甲基)丙烯酸(酯)-”包括“丙烯酸(酯)-”以及“甲基丙烯酸(酯)-”。例如,术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0035] 示例实施方案的描述

[0036] 将描述本发明的示例性实施方案。本文所述示例性实施方案的各种变型、调整或改变对本领域的技术人员而言是显而易见的,因为它们也被公开了。应理解的是,依赖于本发明教导的所有该类变型、调整或改变以及借此促进本领域的这些教导被视为落入本发明

的范围和主旨之内。

[0037] 尽管已就本发明的所选实施方案和方面描述了可包含在本发明组合中的各组分和成分的交叉重量范围,然而应容易理解的是所公开的组合中各组分的量选自其公开范围,从而使得各组分的量调节为使组合中所有组分之和总计为100重量%。所用的量随所希望产品的目的和特性变化,且可由本领域技术人员容易地确定。

[0038] 惊讶地发现,如果将某些化学交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物在水中与表面活性剂混合,则获得在宽pH范围内具有优异的剪切稀化和光学透明度的非常有效的屈服应力流体。已确定的是,富含乙酸乙烯酯的单体组合与特定氧化还原引发剂体系在选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体存在下乳液聚合提供了颗粒的机械刚性和在含水表面活性剂介质中的膨胀之间的正确平衡,从而提供了有效的屈服应力聚合物。本发明的交联的非离子型乙酸乙烯酯聚合物显示出在水中的高表面活性剂活化的溶胀,其中粒径在一个方面中增大至少2.5倍,在另一方面中增大至少2.7倍。此外,基于本发明聚合物的溶胀微凝胶在含水表面活性剂介质中相互作用,从而产生软质玻璃状材料(SGM),其具有高屈服应力和基本上独立于pH的剪切稀化流动。

[0039] 富含乙酸乙烯酯的聚合物

[0040] 可用于实施本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物由含可自由基聚合不饱和度的单体组分乳液聚合。在一个实施方案中,可用于实施本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物由包含至少65重量%乙酸乙烯酯、疏水性单体和选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体的单体组合聚合。所述聚合物可由包含在一个方面中65-100重量%,在另一方面中70-95重量%,在又一方面中75-约90重量%的乙酸乙烯酯的单体组合乳液聚合,基于所述可聚合单体组合中全部单体的重量。

[0041] 在一个方面中,乙酸乙烯酯单体可借助乳液聚合技术与至少一种下文所述的可自由基聚合的共聚单体共聚。示例性的共聚单体包括但不限于:

[0042] i) 至少一种(甲基)丙烯酸 C_1-C_{22} 烷基酯;

[0043] ii) 至少一种N-乙烯基酰胺;

[0044] iii) 至少一种含具有2-22个碳原子的酰基结构部分的脂族羧酸的乙烯酯(不同于乙酸乙烯酯);

[0045] iv) 至少一种(甲基)丙烯酸氨基(C_1-C_5)烷基酯、至少一种(甲基)丙烯酸羟基(C_1-C_5)烷基酯及其组合;

[0046] v) 至少一种烷氧基化的缩合单体;

[0047] vi) 至少一种烷氧基化的半疏水性单体;和

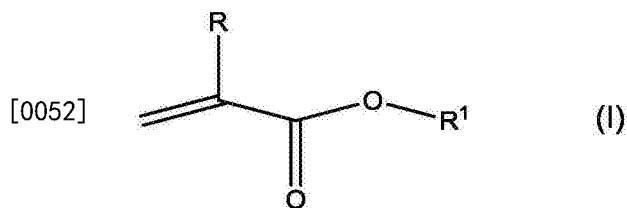
[0048] vii) 单体i)、ii)、iii)、iv)、v)和vi)的混合物。

[0049] 在一个方面中,所述可共聚的共聚单体以在一个方面为约0或1至约35重量%,在另一方面中约3-约30重量%,在又一方面中约5-约20重量%,在再一方面中约10-约15重量%的量存在于所述可聚合的单体组合中,基于所述可聚合单体组合中全部单体的重量百分比。

[0050] 可共聚单体

[0051] 单体i)为具有含1-22个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。在一个方面中,单

体i)可由下式表示:



[0053] 其中R为氢或甲基;且R¹在一个方面中为C₁-C₂₂烷基,在另一方面中为C₁-C₅烷基。

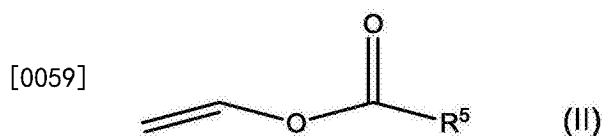
[0054] 式i)下的代表性单体包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸山萘基酯及其混合物。

[0055] 单体ii)为N-乙烯基酰胺,包括开链和环状N-乙烯基酰胺(在内酰胺环结构部分中含有4-9个原子的N-乙烯基内酰胺,其中环碳原子可任选被一个或多个低级烷基如甲基、乙基或丙基取代);(甲基)丙烯酸氨基(C₁-C₅)烷基酯;(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯;含有氨基的乙烯基单体,其选自(甲基)丙烯酰胺、N-(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,N,N-二(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺、N-(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,其中二取代氨基上的烷基结构部分可相同或不同,且其中单取代和二取代氨基上的烷基结构部分可任选被羟基取代;其他单体包括乙烯醇;乙烯基咪唑;和(甲基)丙烯腈。也可使用前述单体的混合物。

[0056] 代表性的开链N-乙烯基酰胺包括N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基甲酰胺、N-(羟甲基)-N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-(羟甲基)-N-乙烯基乙酰胺及其混合物。此外,还可使用包含侧N-乙烯基内酰胺结构部分的单体,例如N-乙烯基-2-乙基-2-吡咯烷酮(甲基)丙烯酸酯。

[0057] 代表性的环状N-乙烯基酰胺(也称为N-乙烯基内酰胺)包括N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-(1-甲基乙烯基)吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-3,3-二甲基吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基哌啶酮及其混合物。

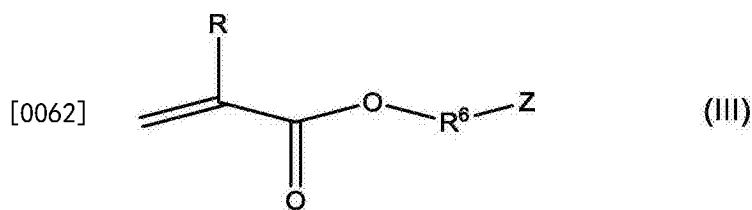
[0058] 单体iii)为包含具有3-22个碳原子的酰基结构部分的脂族羧酸的乙烯酯(不同于乙酸乙烯酯)。在一个方面中,所述乙烯酯可由下式表示:



[0060] 其中R⁵为C₂-C₂₁脂族基团,其可为烷基或链烯基。式(II)包含具有3-22个碳原子的酰基结构部分。代表性的式(II)单体包括但不限于丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯及其混合物。

[0061] 单体iv)为下式所示的(甲基)丙烯酸氨基(C₁-C₅)烷基酯和/或(甲基)丙烯酸羟基

(C₁-C₅) 烷基酯:



[0063] 其中R为氢或甲基,R⁶为包含1-5个碳原子的二价亚烷基结构部分,且Z为-NH₂或-OH,其中所述亚烷基结构部分可任选被一个或多个甲基取代。代表性的单体包括(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯及其混合物。

[0064] 单体v)为烷氧基化的缩合单体,其具有用于与本发明的其他单体加聚的烯属不饱和端基部分(i)、用于赋予产物聚合物以选择性亲水和/或疏水性质的聚氧亚烷基中段部分(ii),和用于为聚合物提供选择性疏水性质的疏水性端基部分(iii)。

[0065] 提供烯属不饱和端基的部分(i)可为衍生自 α,β -烯属不饱和单羧酸的残基。或者,所述缩合单体的部分(i)可为衍生自烯丙基醚或乙烯基醚的残基;非离子型乙烯基取代的尿烷单体,例如如美国再颁专利33,156或美国专利5,294,692所公开;或乙烯基取代的脲反应产物,例如如美国专利5,011,978所公开;各自的相关公开内容在此通过引用并入。

[0066] 中段部分(ii)为具有在一个方面中约2-约150个,在另一方面中约10-约120个,在又一方面约15-约60个重复C₂-C₄氧化烯单元的聚氧亚烷基链段。中段部分(ii)包括聚氧亚乙基、聚氧亚丙基和聚氧亚丁基链段及其组合,其包含在一个方面中约2-约150个,在另一方面中约5-约120个,在又一方面中约10-约60个,在再一方面中约15-约30个氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元,且以氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元的无规或嵌段顺序排列。

[0067] 所述缩合单体的疏水性端基部分(iii)为属于以下烃类别的一种的烃结构部分: C₈-C₃₀直链烷基, C₈-C₃₀支化烷基, C₂-C₃₀烷基取代的苯基、芳基取代的C₂-C₃₀烷基、C₇-C₃₀饱和或不饱和碳环烷基。所述饱和或不饱和碳环结构部分可为C₁-C₅烷基取代的或未取代的单环或双环结构部分。在一个方面中,所述双环结构部分选自双环庚基或双环庚烯基。在另一方面中,所述双环庚烯基结构部分被烷基取代基双取代。在另一方面中,所述双环庚烯基结构部分在同一碳原子上被甲基双取代。

[0068] 所述缩合单体的合适疏水性端基部分(iii)的非限制性实例为具有约8-约30个碳原子的直链或支化烷基,例如辛基(C₈)、异辛基(支化C₈)、癸基(C₁₀)、月桂基(C₁₂)、肉豆蔻基(C₁₄)、鲸蜡基(C₁₆)、鲸蜡硬脂基(C₁₆-C₁₈)、硬脂基(C₁₈)、异硬脂基(支化C₁₈)、二十烷基(C₂₀)、山萘基(C₂₂)、二十四烷基(C₂₄)、二十六烷基(C₂₆)、二十八烷基(C₂₈)、三十烷基(C₃₀)等。

[0069] 衍生自天然来源的具有约8-约30个碳原子的直链和支化烷基的实例包括但不限于衍生自如下的烷基:氢化花生油、大豆油和低芥酸菜子油(均主要为C₁₈)、氢化牛油(C₁₆-C₁₈)等;和氢化C₁₀-C₃₀萜烯醇,例如氢化香叶醇(支化C₁₀),氢化法呢醇(支化C₁₅),氢化叶绿醇(支化C₂₀)等。

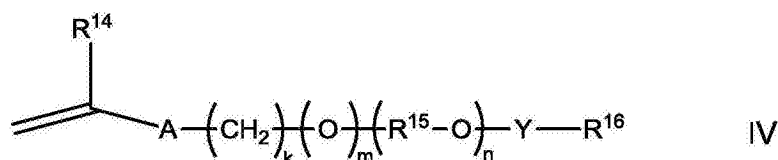
[0070] 合适的C₂-C₃₀烷基取代的苯基的非限制性实例包括辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、十六烷基苯基、十八烷基苯基、异辛基苯基、仲丁基苯基等。

[0071] 示例性的芳基取代的C₂-C₄₀烷基包括但不限于苯乙烯基(例如2-苯基乙基)、二苯乙烯基(例如2,4-二苯基丁基)、三苯乙烯基(例如2,4,6-三苯基己基)、4-苯基丁基、2-甲基-2-苯基乙基、三苯乙烯基苯酚基等。

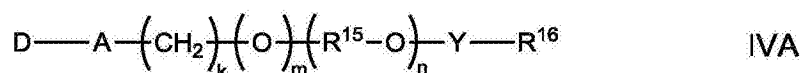
[0072] 合适的C₈-C₃₀碳环基团包括但不限于衍生自甾醇的基团,所述甾醇来自:动物来源,例如胆固醇、羊毛甾醇、7-脱氢胆固醇等;来自植物来源,例如植物甾醇、豆甾醇、菜油甾醇等;来自酵母来源,例如麦角甾醇、真菌甾醇等。其他可用于本发明的碳环烷基疏水性端基包括但不限于环辛基、环十二烷基、金刚烷基、十氢萘基,和衍生自天然碳环物质如蒎烯,氢化视黄醇、樟脑、异冰片醇、降冰片醇、诺卜醇等的基团。

[0073] 可用的烷氧基化缔合单体可通过本领域已知的任何方法制备。参见例如美国专利Chang等的4,421,902、Sonnabend的4,384,096、Shay等的4,514,552、Ruffner等的4,600,761、Ruffner的4,616,074;Barron等的5,294,692、Jenkins等的5,292,843、Robinson的5,770,760、Wilkerson, III等的5,412,142和Yang等的7,772,421;其相关公开内容在此通过引用并入。

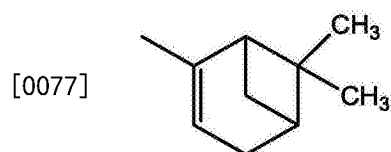
[0074] 在一个方面中,示例性的烷氧基化缔合单体包括下式所示的那些:



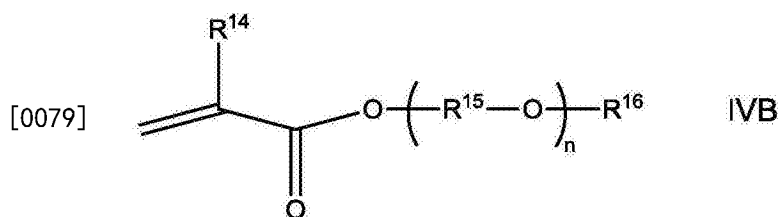
[0075]



[0076] 其中R¹⁴为氢或甲基;A为-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-或-CH₂CH₂NHC(O)-;Ar为二价亚芳基(例如亚苯基);E为H或甲基;z为0或1;k为约0-约30的整数,且m为0或1,条件是当k为0时,m为0,当k为1-约30时,m为1;D表示乙烯基或烯丙基结构部分;(R¹⁵-O)_n为聚氧亚烷基结构部分,其可为C₂-C₄氧亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物,R¹⁵为选自C₂H₄、C₃H₆或C₄H₈及其组合的二价亚烷基结构部分;n为在一个方面中约2-约150,在另一方面中约10-约120,在又一方面中约15-约60的整数;Y为-R¹⁵O-、-R¹⁵NH-、-C(O)-、-C(O)NH-、-R¹⁵NHC(O)NH-或-C(O)NHC(O)-,或含1-5个碳原子的二价亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、异丙基、亚丁基、亚戊基;R¹⁶为取代或未取代的烷基,其选自C₈-C₃₀直链烷基、C₈-C₃₀支化烷基、C₇-C₃₀碳环基团、C₂-C₃₀烷基取代的苯基、芳烷基取代的苯基和芳基取代的C₂-C₃₀烷基;其中R¹⁶的烷基、芳基、苯基或碳环基团任选包含一个或多个选自甲基、羟基、烷氧基、苄基、苯基乙基和卤素基团的取代基。在一个方面中,Y为亚乙基且R¹⁶为:



[0078] 在一个方面中,所述疏水改性的烷氧基化缔合单体为下式所示的具有含8-30个碳原子的疏水基团的烷氧基化(甲基)丙烯酸酯:



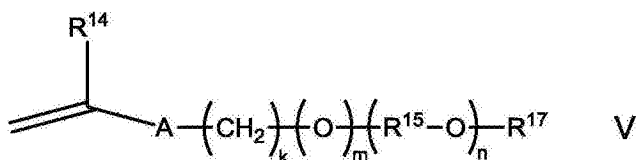
[0080] 其中 R^{14} 为氢或甲基; R^{15} 为独立地选自 C_2H_4 、 C_3H_6 和 C_4H_8 的二价亚烷基结构部分,且 n 表示在一个方面中约2-约150,在另一方面中约5-约120,在又一方面中约10-约60,在再一方面中约15-约30的整数, $(R^{15}-O)$ 可以以无规或嵌段构型排列; R^{16} 为取代或未取代的烷基,其选自 C_8 - C_{30} 直链烷基、 C_8 - C_{30} 支化烷基、烷基取代的或未取代的 C_7 - C_{30} 碳环烷基、 C_2 - C_{30} 烷基取代的苯基和芳基取代的 C_2 - C_{30} 烷基。

[0081] 式V的代表性单体包括聚乙氧基化(甲基)丙烯酸月桂基酯(LEM)、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸鲸蜡基酯(CEM)、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸鲸蜡硬脂基酯(CSEM)、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸硬脂基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十烷基酯、聚乙氧基化甲基丙烯酸山萘基酯(BEM)、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十八烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸三十烷基酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸苯酯、聚乙氧基化(甲基)丙烯酸壬基苯酯、聚氧亚乙基(甲基)丙烯酸 ω -三苯乙烯基苯酯,其中所述单体的聚乙氧基化部分包含在一个方面中约2-约150个,在另一方面约5-约120个,在又一方面约10-约60个,在再一方面中约15-约30个氧化乙烯单元;辛氧基聚乙二醇(8)聚丙二醇(6)(甲基)丙烯酸酯,苯氧基聚乙二醇(6)聚丙二醇(6)(甲基)丙烯酸酯和壬基苯氧基聚乙二醇聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

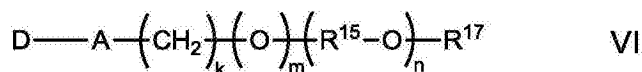
[0082] 单体vi为烷氧基化的半疏水性单体,其在结构上与上述缔合单体类似,但具有基本上非疏水性的端基部分。所述烷氧基化的半疏水性单体具有用于与本发明的其他单体加聚的烯属不饱和端基部分(i)、用于赋予产物聚合物以选择性亲水和/或疏水性质的聚氧亚烷基中段部分(ii),和半疏水性端基部分(iii)。提供用于加聚的乙烯基或其他烯属不饱和端基的不饱和端基部分(i)优选衍生自 α,β -烯属不饱和单羧酸。或者,端基部分(i)可衍生自烯丙基醚残基、乙烯基醚残基或非离子尿烷单体的残基。

[0083] 聚氧亚烷基中段部分(ii)具体地包含聚氧亚烷基链段,其基本上类似于上述缔合单体的聚氧亚烷基部分。在一个方面中,聚氧亚烷基部分(ii)包含聚氧亚乙基、聚氧亚丙基和/或聚氧亚丁基单元,其在一个方面中包含约2-约150个,在另一方面中约5-约120个,在又一方面中约10-约60个以无规或嵌段顺序排列的氧化乙烯、氧化丙烯和/或氧化丁烯单元。

[0084] 在一个方面中,所述半疏水性单体可由下式表示:

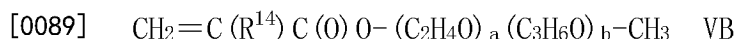
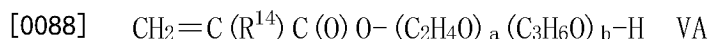


[0085]



[0086] 其中 R^{14} 为氢或甲基；A为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ；A为二价亚芳基(例如亚苯基)；E为H或甲基；z为0或1；k为约0-约30的整数，且m为0或1，条件是当k为0时，m为0，当k为1-约30时，m为1； $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 为聚氧亚烷基结构部分，其可为 C_2 - C_4 氧亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物， R^{15} 为选自 C_2H_4 、 C_3H_6 或 C_4H_8 及其组合的二价亚烷基结构部分；n为在一个方面中约2-约150，在另一方面中约5-约120，在又一方面中约10-约60的整数； R^{17} 选自氢和直链或支化 C_1 - C_4 烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基)；D表示乙烯基或烯丙基结构部分。

[0087] 在一个方面中，式V的半疏水性单体可由下式表示：



[0090] 其中 R^{14} 为氢或甲基，“a”为在一个方面中0或2-约120，在另一方面中约5-约45，在又一方面中约10-约25的整数，且“b”为在一个方面中约0或2-约120，在另一方面中约5-约45，在又一方面中约10-约25的整数，条件是“a”和“b”不能同时为零。

[0091] 式VIII A的半疏水性单体的实例包括聚乙二醇甲基丙烯酸酯，其可以以产品名 **Blemmer**[®]PE-90 (R^{14} =甲基，a=2，b=0)，PE-200 (R^{14} =甲基，a=4.5，b=0) 和PE-350 (R^{14} =甲基，a=8，b=0) 获得；聚丙二醇甲基丙烯酸酯，其可以以产品名 **Blemmer**[®]PP-1000 (R^{14} =甲基，b=4-6，a=0)，PP-500 (R^{14} =甲基，a=0，b=9)，PP-800 (R^{14} =甲基，a=0，b=13) 获得；聚乙二醇聚丙二醇甲基丙烯酸酯，其可以以产品名 **Blemmer**[®]50PEP-300 (R^{14} =甲基，a=3.5，b=2.5)，70PEP-350B (R^{14} =甲基，a=5，b=2) 获得；聚乙二醇丙烯酸酯，其可以以产品名 **Blemmer**[®]AE-90 (R^{14} =氢，a=2，b=0)，AE-200 (R^{14} =氢，a=2，b=4.5)，AE-400 (R^{14} =氢，a=10，b=0) 获得；聚丙二醇丙烯酸酯，其可以以产品名 **Blemmer**[®]AP-150 (R^{14} =氢，a=0，b=3)，AP-400 (R^{14} =氢，a=0，b=6)，AP-550 (R^{14} =氢，a=0，b=9) 获得。**Blemmer**[®]是日本东京的NOF Corporation的商标。

[0092] 式VIII B的半疏水性单体的实例包括甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯，其可以以产品名 **Visiomer**[®]MPEG 750MA W (R^{14} =甲基，a=17，b=0)，MPEG1005MA W (R^{14} =甲基，a=22，b=0)，MPEG 2005MA W (R^{14} =甲基，a=45，b=0) 和MPEG 5005MA W (R^{14} =甲基，a=113，b=0) 由 **EvonikRöhm** GmbH, Darmstadt, 德国获得；**Bisomer**[®]MPEG 350MA (R^{14} =甲基，a

=8, b=0) 和 MPEG 550MA (R^{14} =甲基, a=12, b=0) 由 GEO Specialty Chemicals, Ambler PA 获得: **Blemmer**[®] PME-100 (R^{14} =甲基, a=2, b=0), PME-200 (R^{14} =甲基, a=4, b=0), PME400 (R^{14} =甲基, a=9, b=0), PME-1000 (R^{14} =甲基, a=23, b=0), PME-4000 (R^{14} =甲基, a=90, b=0)。

[0093] 在一个方面中, 式 IX 给出的半疏水性单体可由下式表示:

[0094] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_d-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_e-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_f-\text{H}$ VIA

[0095] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_h-\text{H}$ VIB

[0096] 其中 d 为 2、3 或 4 的整数; e 为在一个方面中约 1-约 10, 在另一方面中约 2-约 8, 在又一方面中约 3-约 7 的整数; f 为在一个方面中约 5-约 50, 在另一方面中约 8-约 40, 在又一方面中约 10-约 30 的整数; g 为在一个方面中 1-约 10, 在另一方面中约 2-约 8, 在又一方面中约 3-约 7 的整数; 且 h 为在一个方面中约 5-约 50, 在另一方面中约 8-约 40 的整数; e、f、g 和 h 可为 0, 条件是 e 和 f 不能同时为零, 且 g 和 h 不能同时为零。

[0097] 式 VIA 和 VIB 的单体可以以商品名 **Emulsogen**[®] R109、R208、R307、RAL109、RAL208 和 RAL307 由 Clariant Corporation 市售; 以 BX-AA-E5P5 由 Bimax, Inc. 市售; 及其组合。EMULSOGEN7R109 是无规乙氧基化/丙氧基化的 1,4-丁二醇乙烯基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; **Emulsogen**[®] R208 是无规乙氧基化/丙氧基化的 1,4-丁二醇乙烯基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; **Emulsogen**[®] R307 是无规乙氧基化/丙氧基化的 1,4-丁二醇乙烯基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; **Emulsogen**[®] RAL109 是无规乙氧基化/丙氧基化的烯丙基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$; **Emulsogen**[®] RAL208 是无规乙氧基化/丙氧基化的烯丙基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$; **Emulsogen**[®] RAL307 是无规乙氧基化/丙氧基化的烯丙基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; BX-AA-E5P5 是无规乙氧基化/丙氧基化的烯丙基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 。

[0098] 在本发明的缔合和半疏水性单体中, 这些单体中所含的聚氧亚烷基中段部分可用于调节包含它们的聚合物的亲水性和/或疏水性。例如, 富含氧化乙烯结构部分的中段部分更亲水, 而富含氧化丙烯结构部分的中段部分更疏水。通过调节存在于这些单体中的氧化乙烯与氧化丙烯结构部分的相对量, 可根据需要调节包含这些单体的聚合物的亲水和疏水性性质。

[0099] 用于制备本发明聚合物的缔合和/或半疏水性单体的量可宽范围地变化, 且尤其取决于聚合物中所需的最终流变和美学性质。当使用时, 所述单体反应混合物包含其量在一个方面中为约 0.01-约 15 重量%, 在另一方面中约 0.1 重量%-约 10 重量%, 在又一方面中约 0.5-约 8 重量%, 在再一方面中约 1、2 或 3-约 5 重量% 的选自上文所公开的缔合和/或半疏水性单体的一种或多种单体, 基于全部单体的重量。

[0100] 可离子化的单体

[0101] 在本发明的一个方面中, 本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物组合物可由包含 0-5 重量% 可离子化和/或离子化的单体的单体组合物聚合, 基于全部单体的重

量,只要包含本发明聚合物的屈服应力流体的屈服应力值不受到不利影响(即该流体的屈服应力值不降低至低于0.1Pa)。

[0102] 在另一方面中,本发明的富含乙酸乙烯酯的聚合物组合物可由包含在一方面中小于3重量%,在另一方面中小于1重量%,在又一方面中小于0.5重量%,在再一方面中小于0.1重量%,在再一方面中小于0.05重量%可离子化和/或离子化的结构部分的单体组合物聚合,基于全部单体的重量。

[0103] 可离子化的单体包括具有碱中和性结构部分的单体和具有酸中和性结构部分的单体。碱中和性单体包括含3-5个碳原子的烯属不饱和单羧酸和二羧酸及其盐和酸酐。实例包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐及其组合。其他酸性单体包括苯乙烯磺酸、丙烯基酰氨基甲基丙磺酸(**AMPS**[®]单体)、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸及其盐。

[0104] 酸中和性单体包括包含能在添加酸后形成盐或季化结构部分的碱性氮原子的烯属不饱和单体。例如,这些单体包括乙烯基吡啶、乙烯基哌啶、乙烯基咪唑、乙烯基甲基咪唑、(甲基)丙烯酸二甲氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基甲酯和甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基新戊酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯和(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯。

[0105] 交联单体

[0106] 可用于实施本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物由包含至少65重量%乙酸乙烯酯、交联单体和任选一种或多种选自上述单体i)-vi)的单体的单体组合物聚合。所述交联单体用于将共价交联键聚合至所述富含乙酸乙烯酯的聚合物的骨架中。令人惊讶地发现,富含乙酸乙烯酯的单体组合物与具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚交联剂在氧化还原引发剂体系存在下聚合获得了具有屈服应力性质的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物,其中氧化剂选自疏水性氢过氧化物。

[0107] 在一个方面中,所述交联单体为包含平均至少2个不饱和结构部分的多不饱和化合物。在另一方面中,所述交联单体包含平均至少3个不饱和结构部分。示例性的多不饱和化合物包括:蔗糖的多烯丙基醚,其每分子具有2-8个烯丙基;季戊四醇的多烯丙基醚,如季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚及其组合;三羟甲基丙烷的多烯丙基醚,如三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚及其组合。

[0108] 两种或更多种前述多不饱和化合物的混合物也可用于交联本发明的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物。在一个方面中,所述不饱和交联单体的混合物包含平均2个不饱和结构部分。在另一方面中,所述交联单体的混合物包含平均2.5个不饱和结构部分。在又一方面中,所述交联单体的混合物包含平均约3个不饱和结构部分。在又一方面中,所述交联单体的混合物包含平均约3.5个不饱和结构部分。

[0109] 在本发明的一个实施方案中,所述交联单体组分可以以在一个方面中约0.01-约1重量%,在另一方面中约0.05-约0.75重量%,在又一方面中约0.1-约0.5重量%,在再一方面中约0.15-约0.35重量%的量使用,基于本发明交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物干重。

[0110] 在本发明的另一实施方案中,所述交联单体组分包含平均约3个不饱和结构部分且可以以在一个方面中约0.01-约0.3重量%,在另一方面中约0.02-约0.25重量%,在又一

方面中约0.05-约0.2重量%，在再一方面中约0.075-约0.175重量%，在另一方面中约0.1-约0.15重量%的量使用，基于本发明的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物的总重量。

[0111] 聚合物合成

[0112] 用于制备本发明交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物的方法包括在乳液聚合条件下提供包含至少65重量%乙酸乙烯酯单体、至少0.01重量%选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体和自由基氧化还原引发剂体系的单体组合物。

[0113] 所述氧化还原引发剂体系包含氧化还原配对，即氧化剂(自由基产生剂)和还原剂(用于促进自由基产生剂的分解)。所述氧化剂为疏水性氢过氧化物，包括叔C₄-C₆烷基过氧化氢，氢过氧化枯烯和混合物。代表性的叔C₄-C₆烷基过氧化氢包括叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢及其混合物。

[0114] 所述还原剂选自任何能分解所述疏水性氢过氧化物以形成自由基引发剂物种的化合物。示例性的还原剂包括但不限于亚硫酸钠和亚硫酸铵；亚硫酸氢钠和亚硫酸氢铵；硫代硫酸钠和硫代硫酸铵；连二亚硫酸钠和连二亚硫酸铵；硫化钠和硫化铵；氢硫化钠和氢硫化铵；甲脒亚磺酸、羟基甲磺酸、丙酮合亚硫酸氢盐、乙醇胺、乙醇酸及其盐、二羟乙酸水合物、抗坏血酸及其盐、赤藻糖酸(异抗坏血酸)及其盐、乳酸及其盐、甘油酸及其盐、苹果酸及其盐、2-羟基-2-亚磺酸根合乙酸(sulfinatoacetic acid)及其盐、2-羟基-2-磺酸根合乙酸(sulfonatoacetic acid)及其盐、酒石酸及其盐，及其混合物。

[0115] 存在于所述乳液聚合组合物中的自由基聚合引发剂(氧化剂)的量可根据所用单体的具体组成和所希望的聚合条件变化。一般而言，氧化剂的量为获得所希望聚合物组合物的有效量。氧化剂的量通常以在一个方面中约0.01-约10重量%，在另一方面中约0.02-约3重量%，在又一方面中约0.05-约1重量%，在再一方面中约0.1-约0.5重量%的量存在，基于干聚合物的重量。

[0116] 还原剂的量以足以促进氧化剂分解以形成自由基的当量添加。所用还原剂的水平通常为在一个方面中约0.01-约10重量%，在另一方面中约0.01-约3重量%，在又一方面中约0.025-约1重量%，在再一方面中约0.1-约0.5重量%，基于干聚合物的重量。在另一方面中，氧化剂化合物与还原剂化合物之比可为约30:1-0.05:1，基于重量。

[0117] 在所述反应中，可任选使用铁、铜、锰、银、铂、钒、镍、铬、钨或钴的氧化还原反应催化性金属盐，其具有或不具有金属配位剂。

[0118] 氧化剂和还原剂通常在分开的料流中添加至所述单体组合物中。氧化剂和还原剂可以以任意顺序添加，只要产生足以实施所希望聚合反应的自由基。氧化还原配对(氧化剂和还原剂)的进一步添加可以以任意顺序且在添加初始氧化还原配对之后在聚合反应期间的任意时刻添加，从而减少任何残留的乙酸乙烯酯单体或残留的可共聚单体。

[0119] 所述聚合可在链转移剂存在下进行。合适的链转移剂包括但不限于：含硫代和二硫醚的化合物，例如C₁-C₁₈烷基硫醇，如叔丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十八烷基硫醇；巯基醇，例如2-巯基乙醇，2-巯基丙醇；巯基羧酸，例如巯基乙酸和3-巯基丙酸；巯基羧酸酯，例如硫代乙醇酸丁酯、硫代乙醇酸异辛酯、硫代乙醇酸十二烷基酯、3-巯基丙酸异辛酯和3-巯基丙酸丁酯；硫代酸酯；C₁-C₁₈烷基二硫醚；芳基二硫醚；多官能硫醇，例如三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸

酯)、季戊四醇四(硫代乙醇酸酯)、季戊四醇四(硫代乳酸酯)、二季戊四醇六(硫代乙醇酸酯)等;亚磷酸盐和次磷酸盐; C_1 - C_4 醛,例如甲醛、乙醛、丙醛;卤代烷基化合物,例如四氯化碳,一溴三氯甲烷等;羟基铵盐,例如羟基硫酸铵;甲酸;亚硫酸氢钠;异丙醇;和催化链转移剂,例如钴配合物(例如钴(II)螯合物)。

[0120] 链转移剂通常以0.1-10重量%的量使用,基于聚合介质中存在的单体总重量。

[0121] 在乳液聚合方法中,可有利地借助表面活性助剂稳定单体/聚合物液滴或颗粒。这些通常为乳化剂或保护性胶体。所用的乳化剂可为阴离子的、非离子的、阳离子的或两性的。适于促进乳液聚合的阴离子表面活性剂是本领域所公知的,包括但不限于(C_6 - C_{18})烷基硫酸盐, (C_{14} - C_{16}) α -烯烴磺酸盐, (C_6 - C_{18}) 烷基醚硫酸盐(例如月桂基硫酸钠和月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠);十二烷基苯磺酸的氨基和碱金属盐,例如十二烷基苯磺酸钠和二甲基乙醇胺十二烷基苯磺酸盐、(C_6 - C_{16}) 烷基苯氧基苯磺酸钠、(C_6 - C_{16}) 烷基苯氧基苯磺酸二钠、(C_6 - C_{16}) 二烷基苯氧基苯磺酸二钠;月桂基聚氧乙烯(3)醚磺基琥珀酸二钠,二辛基磺基琥珀酸钠,二仲丁基萘磺酸钠,十二烷基二苯醚磺酸二钠,正十八烷基磺基琥珀酸二钠,支化醇乙氧基化物的磷酸酯等。

[0122] 适于促进乳液聚合的非离子表面活性剂是聚合物领域所公知的,包括但不限于直链或支化 C_8 - C_{30} 脂肪醇乙氧基化物,例如辛醇乙氧基化物、月桂醇乙氧基化物、肉豆蔻醇乙氧基化物、鲸蜡醇乙氧基化物、硬脂醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、甾醇乙氧基化物、油醇乙氧基化物和山萘醇乙氧基化物;烷基酚烷氧基化物,例如辛基酚乙氧基化物;和聚氧亚乙基聚氧亚丙基嵌段共聚物等。适于作为非离子表面活性剂的其他脂肪醇乙氧基化物将在下文描述。其他可用的非离子表面活性剂包括聚乙二醇的 C_8 - C_{22} 脂肪酸酯、乙氧基化单-和二甘油酯、脱水山梨糖醇酯和乙氧基化脱水山梨糖醇酯、 C_8 - C_{22} 脂肪酸乙二醇酯、氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物及其组合。前述各乙氧基化物中的氧化乙烯单元的数量在一个方面中可为2个和更高,在另一方面中为2-约150个。

[0123] 所用的阳离子和两性乳化剂的实例为季化胺烷氧基化物、烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱和磺基甜菜碱。乳化剂的量在一个方面中通常为约1-约10重量%,在另一方面中为约2-约8重量%,基于聚合中所用单体的重量。所述聚合反应中所用的乳化剂可全部与初始单体进料一起添加至聚合反应器中,或者可在聚合期间连续或间歇添加一部分乳化剂,例如25-90%。

[0124] 除上述乳化剂之外,也可使用各种保护性胶体。典型的保护胶体的实例为纤维素衍生物、聚乙二醇和聚丙二醇、乙二醇和丙二醇的共聚物、聚乙酸乙烯酯,聚乙烯基醇、部分水解的聚乙烯基醇、聚乙烯基醚、淀粉和淀粉衍生物、葡聚糖、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙烯亚胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基琥珀酰亚胺、聚乙烯基-2-甲基琥珀酰亚胺、聚乙烯基-1,3-噁唑烷-2-酮、聚乙烯基-2-甲基咪唑啉和马来酸或其酸酐共聚物。所述保护性胶体通常以约0.05-约5重量%的浓度使用,基于全部乳液的重量。

[0125] 在本发明的一个实施方案中,所述保护性胶体选自在一个方面中具有约80-95%,在另一方面中具有约85-90%水解度的聚乙烯醇。

[0126] 所述聚合反应可在惰性气氛,例如氮气下在于一个方面中为约40-约80 $^{\circ}\text{C}$,在另一方面中约55-约70 $^{\circ}\text{C}$,在又一方面中约60-约65 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0127] 所述聚合可在于一个方面中2-7,在另一方面中3-5的pH下进行。为了保持该pH范

围,可有用地使用常规缓冲体系,例如碱金属乙酸盐、碱金属碳酸盐和碱金属磷酸盐。

[0128] 所述聚合反应通常连续进行,直至反应介质中的残余单体,即乙酸乙烯酯单体含量在一个方面中小于约1%,在另一方面中小于约0.5%,在又一方面中小于约0.2%。将完成的反应在惰性气氛下冷却至室温。

[0129] 所述乳液方法可在一个反应器中或者在多个反应器中进行,这是本领域所公知的。单体可作为预混批料混合物添加或者各单体可在分步方法中计量添加至反应器中。乳液聚合中的典型混合物包含水、单体、引发剂(通常为水溶性的)和乳化剂。单体可在一步、两步或多步聚合方法中根据乳液聚合领域中公知的方法乳液聚合。在两步聚合方法中,首先在含水介质中添加并聚合第一步的单体,随后添加并聚合第二步的单体。所述含水介质可任选包含有机溶剂。如果使用的话,则有机溶剂占所述含水介质的小于约5重量%。水溶性有机溶剂的合适实例包括但不限于酯、亚烷基二醇醚、亚烷基二醇醚酯、低分子量脂族醇等。

[0130] 在典型的两步氧化还原乳液聚合中,在惰性气氛下将单体混合物添加至第一反应器的乳化性表面活性剂(例如阴离子表面活性剂)的水溶液中。希望的话,可添加任选的加工助剂(例如保护性胶体、助乳化剂)。将所述反应器的内容物搅拌以制备单体乳液。在惰性气氛下,向装备有搅拌器、惰性气体入口和进料泵的第二反应器中添加所需量的水、额外的阴离子表面活性剂和任选的加工助剂。在混合搅拌下加热第二反应器的内容物。在第二反应器的内容物达到约55-70℃的温度之后,将自由基氧化还原引发剂注入该第二反应器中的如此形成的表面活性剂水溶液中,并将来自第一反应器的单体乳液经通常约1.5-约4小时的时间逐步计量添加至第二反应器中。反应温度控制为约45-约95℃。在单体添加结束后,可任选向第二反应器中添加额外量的自由基引发剂,且通常将所得的反应混合物在约45-95℃的温度下保持足以完成聚合反应,从而获得聚合物乳液的时间。温度范围可根据所用的单体和所希望的反应条件变化。

[0131] 在一个方面中,本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物通过如下步骤制备:提供单体混合物,其包含约65-约100重量%(基于单体总重量)乙酸乙烯酯、至少0.1重量%(基于干聚合物重量)选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体、约0-约35重量%(基于单体总重量)选自如下组的可共聚单体:

[0132] i) 至少一种(甲基)丙烯酸C₁-C₂₂烷基酯;

[0133] ii) 至少一种N-乙烯基酰胺;

[0134] iii) 至少一种含具有2-22个碳原子的酰基结构部分的脂族羧酸的乙烯酯(不同于乙酸乙烯酯);

[0135] iv) 至少一种(甲基)丙烯酸氨基(C₁-C₅)烷基酯、至少一种(甲基)丙烯酸羟基(C₁-C₅)烷基酯及其组合;

[0136] v) 至少一种烷氧基化的缔合单体;

[0137] vi) 至少一种烷氧基化的半疏水性单体;和

[0138] vii) 单体i)-vi)的混合物;和

[0139] 在乳液聚合条件下在足以引发聚合的量的自由基氧化还原引发剂对存在下聚合所述单体混合物,其中所述自由基氧化还原引发剂对包含氧化剂和还原剂,且其中所述氧化剂选自疏水性氢过氧化物。

[0140] 在一个方面中,本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物通过如下步骤制备:提供单体混合物,其包含约70-约95重量%(基于单体总重量)乙酸乙烯酯、至少0.1重量%(基于干聚合物重量)选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体、约5-约30重量%选自如下组的可共聚单体:

[0141] i) 至少一种(甲基)丙烯酸C₁-C₅烷基酯;

[0142] ii) 至少一种N-乙烯基酰胺;以及i)和ii)的混合物;和

[0143] 在乳液聚合条件下在足以引发聚合的量的自由基氧化还原引发剂对存在下聚合所述单体混合物,其中所述自由基氧化还原引发剂对包含氧化剂和还原剂,且其中所述氧化剂选自疏水性氢过氧化物。

[0144] 在一个方面中,本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物通过如下步骤制备:提供单体混合物,其包含约70-约95重量%(基于单体总重量)乙酸乙烯酯、至少0.1重量%(基于干聚合物重量)选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体、约5-约30重量%选自如下组的可共聚单体:

[0145] i) 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及其混合物;

[0146] ii) N-乙烯基-2-吡咯烷酮;以及i)和ii)的混合物;和

[0147] 在乳液聚合条件下在足以引发聚合的量的自由基氧化还原引发剂对存在下聚合所述单体混合物,其中所述自由基氧化还原引发剂对包含氧化剂和还原剂,且其中所述氧化剂选自疏水性氢过氧化物。

[0148] 在一个方面中,本发明的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物通过如下步骤制备:提供单体混合物,其包含约70-约95重量%(基于单体总重量)乙酸乙烯酯、至少0.1重量%(基于干聚合物重量)选自至少一种具有至少2个可聚合烯属不饱和双键的多烯基聚醚的交联单体、约5-约10重量%(基于单体总重量)选自N-乙烯基-2-吡咯烷酮的可共聚单体和0-20重量%选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及其混合物的可共聚单体;和在乳液聚合条件下在足以引发聚合的量的自由基氧化还原引发剂对存在下聚合所述单体混合物,其中所述自由基氧化还原引发剂对包含氧化剂和还原剂,且其中所述氧化剂选自疏水性氢过氧化物。

[0149] 屈服应力流体

[0150] 在本发明的一个示例性方面中,本发明的屈服应力流体包含:i)至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物;ii)至少一种选自至少一种阴离子表面活性剂、至少一种阳离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、至少一种非离子表面活性剂及其组合的表面活性剂;和iii)水。

[0151] 在本发明的另一示例性方面中,本发明的屈服应力流体包含:i)至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物;ii)至少一种阴离子表面活性剂;和iii)水。

[0152] 在本发明的另一示例性方面中,本发明的屈服应力流体包含:i)至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物;ii)至少一种阴离子表面活性剂和至少一种两性表面活性剂;和iii)水。

[0153] 令人惊讶地,通过本文所述的乳液氧化还原聚合方法制得的本发明富含乙酸乙烯酯的聚合物可通过表面活性剂活化以提供稳定的屈服应力流体,其具有所希望的流变和美

学性质,且具有在含水介质中无限长时间悬浮颗粒物和不可溶性物质的能力且独立于pH。屈服应力值、弹性模量和光学透明度基本上独立于包含它们的组合物中的pH。本发明的屈服应力流体可用的pH范围在一个方面中为约2-约14,在另一方面中为约3-11,在又一方面中为约4-约9。不同于需要用酸或碱中和以赋予所希望的流变性能谱的pH响应性交联聚合物(酸或碱敏感的),本发明交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物的流变性能谱基本上独立于pH。“基本上独立于pH”意指其中包含本发明聚合物的屈服应力流体赋予了在宽pH范围(例如约2-约14)内所希望的流变性能谱(例如在一个方面中为至少0.1Pa,在另一方面中至少0.5Pa,在又一方面中至少1Pa,在再一方面中至少2Pa的屈服应力),其中在该pH范围内,屈服应力值的标准偏差在本发明的一个方面中小于1Pa,在另一方面中小于0.5Pa,在又一方面中小于0.25Pa。

[0154] 在本发明的一个示例性方面中,所述屈服应力流体包含至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物、至少一种阴离子表面活性剂,任选的非离子表面活性剂和水。

[0155] 在另一示例性方面中,所述屈服应力流体包含至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物、至少一种阴离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、任选的非离子表面活性剂和水。

[0156] 在又一示例性方面中,所述屈服应力流体包含至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物、至少一种乙氧基化的阴离子表面活性剂、任选的非离子表面活性剂和水。在一个方面中,所述阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1-约3。在另一方面中,该平均乙氧基化度为约2。

[0157] 在又一示例性方面中,所述屈服应力流体包含至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物、至少一种乙氧基化的阴离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、任选的非离子表面活性剂和水。在一个方面中,所述阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1-约3。在另一方面中,该平均乙氧基化度为约2。

[0158] 在再一示例性方面中,所述屈服应力流体包含至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物、至少一种非乙氧基化的阴离子表面活性剂、至少一种乙氧基化的阴离子表面活性剂、任选的非离子表面活性剂和水。在一个方面中,所述阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1-约3。在另一方面中,该平均乙氧基化度为约2。

[0159] 在另一示例性方面中,所述屈服应力流体包含至少一种通过前述方法制备的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物、至少一种非乙氧基化的阴离子表面活性剂、至少一种乙氧基化的阴离子表面活性剂、至少一种两性表面活性剂、任选的非离子表面活性剂和水。在一个方面中,所述阴离子表面活性剂中的平均乙氧基化度可为约1-约3。在另一方面中,该平均乙氧基化度为约2。

[0160] 用于配制本发明屈服应力流体的富含乙酸乙烯酯的聚合物的量为约0.5-约5重量%聚合物固体(100%活性聚合物),基于全部组合物的重量。在另一方面中,用于所述配制剂中的富含乙酸乙烯酯的聚合物的量为约0.75-约3.5重量%。在又一方面中,用于所述屈服应力流体中的富含乙酸乙烯酯的聚合物的量为约1-约3重量%。在又一方面中,用于所述屈服应力流体中的富含乙酸乙烯酯的聚合物的量为约1.5-约2.75重量%。在再一方面中,用于所述屈服应力流体中的富含乙酸乙烯酯的聚合物的量为约2-约2.5重量%。用于配

制本发明屈服应力流体的交联的非离子型富含乙酸乙烯酯的聚合物为乳液聚合物。

[0161] 用于配制本发明屈服应力流体的表面活性剂可选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物。

[0162] 阴离子表面活性剂的非限制性实例公开于由Allured Publishing Corporation出版的McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,北美版,1998年,和McCutcheon's, Functional Materials,北美版(1992)中;二者在此通过引用全文并入。所述阴离子表面活性剂可为本领域已知或先前用于含水表面活性剂组合物中的任意阴离子表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂包括但不限于烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、烷基酰氨基醚硫酸盐、烷基单甘油基醚硫酸盐、烷基单甘油酯硫酸盐、烷基单甘油酯磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酰胺酸盐、烷基醚磺基琥珀酸盐、烷基酰氨基磺基琥珀酸盐、烷基磺基乙酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、烷基酰氨基醚羧酸盐、N-烷基氨基酸、N-酰基氨基酸、烷基肽、N-酰基牛磺酸盐、烷基羟乙基磺酸盐、其中酰基衍生自脂肪酸,及其碱金属、碱土金属、铵、胺、和三乙醇胺盐。

[0163] 在一个方面中,前述盐的阳离子结构部分选自钠、钾、镁、铵,单-、二-和三-乙醇胺盐,以及单-、二-和三-异丙胺盐。前述表面活性剂的烷基和酰基包含在一个方面中约6-约24个碳原子,在另一方面中8-22个碳原子,在又一方面中约12-18个碳原子,且可为饱和或不饱和的。所述表面活性剂中的芳基选自苯基或苄基。上述含醚表面活性剂可包含在一个方面中1-10个氧化乙烯和/或氧化丙烯(基于每表面活性剂分子),在另一方面中1-3个氧化乙烯单元(基于每表面活性剂分子)。

[0164] 合适的阴离子表面活性剂的实例包括但不限于月桂基聚氧乙烯醚硫酸、十三烷基聚氧乙烯醚硫酸、肉豆蔻基聚氧乙烯醚硫酸、 C_{12} - C_{13} 棕榈基聚氧乙烯醚硫酸、 C_{12} - C_{14} 棕榈基聚氧乙烯醚硫酸和 C_{12} - C_{15} 棕榈基聚氧乙烯醚硫酸的钠、钾、锂、镁和铵盐,其被1、2、3、4或5摩尔氧化乙烯乙氧基化;月桂基硫酸、椰油硫酸、十三烷基硫酸、肉豆蔻基硫酸、鲸蜡基硫酸、鲸蜡硬脂基硫酸、硬脂基硫酸、油基硫酸和牛油硫酸的钠、钾、锂、镁、铵和三乙醇胺盐;月桂基磺基琥珀酸二钠、月桂基聚氧乙烯醚磺基琥珀酸二钠、椰油酰基羟乙基磺酸钠、 C_{12} - C_{14} 烯炔磺酸钠、月桂基聚氧乙烯(6)醚甲酸钠、甲基椰油酰基牛磺酸钠、椰油酰基甘氨酸钠、肉豆蔻基肌氨酸钠、十二烷基苯磺酸钠、椰油酰基肌氨酸钠、椰油酰基谷氨酸钠、肉豆蔻酰基谷氨酸钾、单月桂基磷酸三乙醇胺和脂肪酸皂,包括含约8-约22个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的钠、钾、铵和三乙醇胺盐。

[0165] 阳离子表面活性剂可为本领域已知或先前用于含水表面活性剂组合物中的任何阳离子表面活性剂。可用的阳离子表面活性剂可为描述于例如McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,北美版,1998年(同上)和Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology,第4版,第23卷,第478-541页中的那些的一种或多种,其内容在此通过引用并入。合适类别的阳离子表面活性剂包括但不限于烷基胺、烷基咪唑啉、乙氧基化的胺、季化合物和季化的酯。此外,烷基胺氧化物可在低pH下起阳离子表面活性剂的作用。

[0166] 烷基胺表面活性剂可为取代的或未取代的伯、仲和叔 C_{12} - C_{22} 烷基脂肪胺的盐以及有时称为“酰氨基胺”的物质。烷基胺及其盐的非限制性实例包括二甲基椰油胺、二甲基棕榈油胺、二辛基胺、二甲基硬脂胺、二甲基豆油胺、豆油胺、肉豆蔻基胺、十三烷基胺、乙基硬

脂基胺、N-牛油丙烷二胺、乙氧基化的硬脂胺、二羟基乙基硬脂胺、二十烷基山箭基胺、二甲基月桂胺、硬脂胺盐酸盐、豆油胺氯化物、硬脂胺甲酸盐、N-牛油丙烷二胺二氯化物和氨基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0167] 酰氨基胺及其盐的非限制性实例包括硬脂酰氨基丙基二甲胺、硬脂酰氨基丙基二甲胺柠檬酸盐、棕榈酰氨基丙基二乙胺和椰油酰氨基丙基二甲胺乳酸盐。

[0168] 烷基咪唑啉表面活性剂的非限制性实例包括烷基羟乙基咪唑啉,如硬脂基羟乙基咪唑啉、椰油羟乙基咪唑啉、乙基羟甲基油基咪唑啉等。

[0169] 乙氧基化胺的非限制性实例包括PEG-椰油聚胺、PEG-15牛油胺、C₁₆₋₁₈烷基三(聚氧乙烯基)磷酸铵(quaternium-52)等。

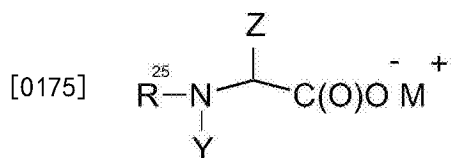
[0170] 在可用作阳离子表面活性剂的季铵化合物中,一些对应于通式(R²⁰R²¹R²²R²³N⁺)E⁻,其中R²⁰、R²¹、R²²和R²³独立地选自具有1-约22个碳原子的脂族基团,或芳族基团、烷氧基,聚氧亚烷基、烷基酰氨基、羟基烷基,芳基或在烷基链中具有1-约22个碳原子的烷芳基;且E⁻为成盐阴离子,例如选自卤素(例如氯离子、溴离子)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根和烷基硫酸根的那些。所述脂族基团除碳和氢原子之外可包含醚连接基、酯连接基和其他基团如氨基。长链脂族基团(例如约12个碳或更多的那些)可为饱和或不饱和的。在一个方面中,所述芳基选自苯基和苄基。

[0171] 示例性的季铵表面活性剂包括但不限于鲸蜡基三甲基氯化铵、鲸蜡基吡啶氯化物、二鲸蜡基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双二十烷基二甲基氯化铵、双二十二烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基乙酸铵、山箭基三甲基氯化铵、苯扎氯铵(benzalkonium chloride)、苄索氯铵(benzethonium chloride)和二(椰油烷基)二甲基氯化铵、二牛油二甲基氯化铵、二(氢化牛油)二甲基氯化铵、二(氢化牛油)二甲基乙酸铵、二牛油二甲胺甲基硫酸盐、二牛油二丙胺磷酸盐和二牛油二甲胺硝酸盐。

[0172] 在低pH下,胺氧化物可质子化且其行为类似于N-烷基胺。实例包括但不限于二甲基十二烷基胺氧化物、油基二(2-羟乙基)胺氧化物、二甲基十四烷基胺氧化物、二(2-羟乙基)十四烷基胺氧化物、二甲基十六烷基胺氧化物、山箭胺氧化物、椰油胺氧化物、癸基十四烷基胺氧化物、二羟基乙基C₁₂-C₁₅烷氧基丙基胺氧化物、二羟基乙基椰油胺氧化物、二羟基乙基月桂胺氧化物、二羟基乙基硬脂胺氧化物、二羟基乙基牛油胺氧化物、氢化棕榈仁胺氧化物、氢化牛油胺氧化物、羟乙基羟丙基C₁₂-C₁₅烷氧基丙基胺氧化物、月桂胺氧化物、肉豆蔻胺氧化物、鲸蜡基胺氧化物、油酰氨基丙基胺氧化物、油胺氧化物、棕榈胺氧化物、PEG-3月桂胺氧化物、二甲基月桂胺氧化物、三磷酸基甲基胺钾氧化物、豆油酰氨基丙基胺氧化物、椰油酰氨基丙基胺氧化物、硬脂胺氧化物、牛油胺氧化物及其混合物。

[0173] 本文所用的术语“两性表面活性剂”还意欲涵盖两性离子表面活性剂,本领域配制者熟知其为两性表面活性剂的子范围。两性表面活性剂的非限制性实例公开于McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,北美版(同上)和McCutcheon's,Functional Materials,北美版(同上);二者在此通过引用全文并入。合适的实例包括但不限于氨基酸(例如N-烷基氨基酸和N-酰基氨基酸)、甜菜碱类、磺基甜菜碱类和烷基两性羧酸盐。

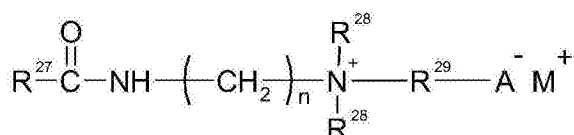
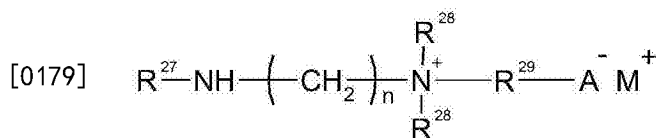
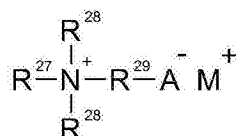
[0174] 适于实施本发明的氨基酸基表面活性剂包括下式所示的表面活性剂:



[0176] 其中 R^{25} 表示具有10-22个碳原子的饱和或不饱和的烃基或含具有9-22个碳原子的饱和或不饱和的烃基的酰基, Y 为氢或甲基, Z 选自氢、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^{-}\text{M}^{+}$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^{-}\text{M}^{+}$ 。 M 为成盐阳离子。在一个方面中, R^{25} 表示选自直链或支化的 C_{10} - C_{22} 烷基、直链或支化的 C_{10} - C_{22} 链烯基、 $\text{R}^{26}\text{C}(\text{O})-$ 所示的酰基(其中 R^{26} 选自直链或支化的 C_9 - C_{22} 烷基、直链或支化的 C_9 - C_{22} 链烯基)的基团。在一个方面中, M^{+} 为选自钠、钾、铵阳离子的阳离子以及单-、二-和三-乙醇胺(TEA)的铵盐。

[0177] 所述氨基酸表面活性剂可衍生自 α -氨基酸的烷基化和酰基化,所述 α -氨基酸例如为丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、酪氨酸和缬氨酸。代表性的N-酰基氨基酸表面活性剂为(但不限于)N-酰化谷氨酸的单和二羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA盐),例如椰油酰基谷氨酸钠、月桂酰基谷氨酸钠、肉豆蔻酰基谷氨酸钠、棕榈酰基谷氨酸钠、硬脂酰基谷氨酸钠、椰油酰基谷氨酸二钠、硬脂酰基谷氨酸二钠、椰油酰基谷氨酸钾、月桂酰基谷氨酸钾和肉豆蔻酰基谷氨酸钾;N-酰化丙氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA盐),例如椰油酰基丙氨酸钠和月桂酰基丙氨酸TEA;N-酰化甘氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA盐),例如椰油酰基甘氨酸钠和椰油酰基甘氨酸钾;N-酰化肌氨酸的羧酸盐(例如钠、钾、铵和TEA盐),例如月桂酰基肌氨酸钠、椰油酰基肌氨酸钠、肉豆蔻酰基肌氨酸钠、油酰基肌氨酸钠和月桂酰基肌氨酸铵;和前述表面活性剂的混合物。

[0178] 可用于本发明的甜菜碱类和磺基甜菜碱类选自下式所示的烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱以及相应的磺基甜菜碱类:

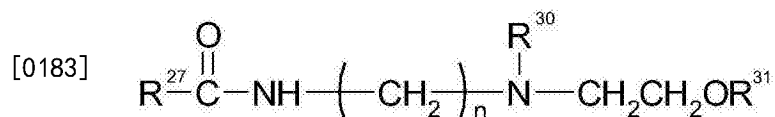


[0180] 其中 R^{27} 为 C_7 - C_{22} 烷基或链烯基,各 R^{28} 独立地为 C_1 - C_4 烷基, R^{29} 为 C_1 - C_5 亚烷基或羟基取代的 C_1 - C_5 亚烷基, n 为2-6的整数, A 为羧酸根或磺酸根,且 M 为成盐阳离子。在一个方面中, R^{27} 为 C_{11} - C_{18} 烷基或 C_{11} - C_{18} 链烯基。在一个方面中, R^{28} 为甲基。在一个方面中, R^{29} 为亚甲基、亚

乙基或羟基亚丙基。在一个方面中, n为3。在另一方面中, M选自钠、钾、镁、铵阳离子以及单-、二-和三-乙醇胺的铵盐。可使用前述甜菜碱类和磺基甜菜碱类的混合物。

[0181] 合适甜菜碱类的实例包括但不限于月桂基甜菜碱、肉豆蔻基甜菜碱、椰油甜菜碱、油基甜菜碱、椰油十六烷基二甲基甜菜碱、月桂基酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱(CAPB)、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱及其混合物。

[0182] 烷基两性羧酸盐如烷基两性乙酸盐和烷基两性丙酸盐(单和二取代的羧酸盐)可由下式表示:



[0184] 其中 R^{27} 为 C_7 - C_{22} 烷基或链烯基, R^{30} 为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$, R^{31} 为氢或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$, M为选自钠、钾、镁、铵的阳离子以及单-、二-和三-乙醇胺的铵盐。

[0185] 示例性烷基两性羧酸盐包括但不限于椰油酰两性乙酸钠、月桂酰两性乙酸钠、辛酰两性乙酸钠、椰油酰两性二乙酸二钠、月桂酰两性二乙酸二钠、辛基两性二乙酸二钠、辛酰两性二乙酸二钠、椰油酰两性二丙酸二钠、月桂酰两性二丙酸二钠、辛基两性二丙酸二钠和辛酰两性二丙酸二钠。

[0186] 非离子表面活性剂的非限制性实例公开于McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, 北美版, 1998(同上)和McCutcheon's, Functional Materials, 北美版(同上); 二者在此通过引用全文并入。非离子表面活性剂的其他实例描述于Barrat等的美国专利4,285,841和Leikhim等的美国专利4,284,532中, 二者在此通过引用全文并入。非离子表面活性剂通常具有疏水部分, 例如长链烷基或烷基化的芳基, 和含有各种乙氧基化度和/或丙氧基化度(例如1-约50)的乙氧基和/或丙氧基结构部分的亲水部分。一些可用类别的非离子表面活性剂的实例包括但不限于乙氧基化的烷基酚、乙氧基化和丙氧基化的脂肪醇、甲基葡萄糖的聚乙二醇醚、山梨糖醇的聚乙二醇醚、氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物、乙氧基化的脂肪酸酯、氧化乙烯与长链胺或酰胺的缩合产物、氧化乙烯与醇的缩合产物及其混合物。

[0187] 合适的非离子表面活性剂包括例如烷基多糖、醇乙氧基化物、嵌段共聚物、蓖麻油乙氧基化物、鲸蜡醇/油醇乙氧基化物、鲸蜡硬脂醇乙氧基化物、癸醇乙氧基化物、二壬基苯酚乙氧基化物、十二烷基苯酚乙氧基化物、封端的乙氧基化物、醚胺衍生物、乙氧基化链烷醇酰胺、乙二醇酯、脂肪酸链烷醇酰胺、脂肪醇烷氧基化物、月桂基醇乙氧基化物、单支化醇的乙氧基化物、壬基苯酚乙氧基化物、辛基苯酚乙氧基化物、油胺乙氧基化物、无规共聚物烷氧基化物、脱水山梨糖醇酯乙氧基化物、硬脂酸乙氧基化物、硬脂胺乙氧基化物、牛油脂肪酸乙氧基化物、牛油胺乙氧基化物、十三烷醇乙氧基化物、乙炔二醇、聚氧亚乙基山梨糖醇及其混合物。合适的非离子表面活性剂的各种具体实例包括但不限于甲基葡糖聚氧乙烯(10)醚、PEG-20甲基葡糖二硬脂酸酯、PEG-20甲基葡糖倍半硬脂酸酯、鲸蜡基聚氧乙烯(8)醚、鲸蜡基聚氧乙烯(12)醚、十二烷基酚聚氧乙烯(12)醚、月桂基聚氧乙烯(15)醚、PEG-20蓖麻油、聚山梨酸酯(polysorbate) 20、硬脂基聚氧乙烯(20)醚、聚氧亚乙基(10)鲸蜡基醚、聚氧亚乙基(10)硬脂基醚、聚氧亚乙基(20)鲸蜡基醚、聚氧亚乙基(10)油基醚、聚氧亚乙基

(20) 油基醚、乙氧基化壬基苯酚、乙氧基化辛基苯酚、乙氧基化十二烷基苯酚,或乙氧基化脂肪(C₆-C₂₂)醇,其包含3-20个氧化乙烯结构部分,聚氧亚乙基(20)异十六烷基醚、聚氧亚乙基(23)甘油月桂酸酯、聚氧亚乙基(20)甘油基硬脂酸酯、PPG-10甲基葡糖醚、PPG-20甲基葡糖醚、聚氧亚乙基(20)脱水山梨糖醇单酯、聚氧亚乙基(80)蓖麻油、聚氧亚乙基(15)十三烷基醚、聚氧亚乙基(6)十三烷基醚、月桂基聚氧乙烯(2)醚、月桂基聚氧乙烯(3)醚、月桂基聚氧乙烯(4)醚、PEG-3蓖麻油、PEG 600二油酸酯、PEG 400二油酸酯、泊洛沙姆如泊洛沙姆188、聚山梨酸酯21、聚山梨酸酯40、聚山梨酸酯60、聚山梨酸酯61、聚山梨酸酯65、聚山梨酸酯80、聚山梨酸酯81、聚山梨酸酯85、脱水山梨糖醇辛酸酯、脱水山梨糖醇椰油酸酯、脱水山梨糖醇二异硬脂酸酯、脱水山梨糖醇二油酸酯、脱水山梨糖醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、脱水山梨糖醇异硬脂酸酯、脱水山梨糖醇月桂酸酯、脱水山梨糖醇油酸酯、脱水山梨糖醇棕榈酸酯、脱水山梨糖醇倍半异硬脂酸酯、脱水山梨糖醇倍半油酸酯、脱水山梨糖醇倍半硬脂酸酯、脱水山梨糖醇硬脂酸酯、脱水山梨糖醇三异硬脂酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、脱水山梨糖醇十一烯酸酯及其混合物。

[0188] 也可使用烷基糖苷非离子表面活性剂,其通常通过使单糖或可水解成单糖的化合物与醇如脂肪醇在酸介质中反应而制备。例如,美国专利5,527,892和5,770,543描述了烷基糖苷和/或其制备方法。合适的实例可以以商品名Glucopon™ 220、225、425、600和625, **PLANTACARE®**和**PLANTAPON®**商购获得,全部获自Cognis Corporation, Ambler, Pennsylvania。

[0189] 在另一方面中,非离子表面活性剂包括不限于烷氧基化的甲基葡糖苷,例如甲基葡糖聚氧乙烯(10)醚、甲基葡糖聚氧乙烯(20)醚、PPG-10甲基葡糖醚和PPG-20甲基葡糖醚,分别以商品名**Glucam®**E10、**Glucam®**E20、**Glucam®**P10和**Glucam®**P20购自Lubrizol Advanced Materials, Inc.;和疏水改性的烷氧基化甲基葡糖苷,例如PEG-120甲基葡糖二油酸酯、PEG-120甲基葡糖三油酸酯和PEG-20甲基葡糖倍半硬脂酸酯也是合适的,其分别以商品名**Glucamate®**DOE-120、Glucamate™ LT和Glucamate™ SSE-20获自Lubrizol Advanced Materials, Inc.。其他示例性疏水改性的烷氧基化甲基葡糖苷公开于美国专利6,573,375和6,727,357中,其公开内容在此通过引用全文并入。

[0190] 其他可用的非离子表面活性剂包括水溶性聚硅氧烷,例如PEG-10聚二甲基硅氧烷、PEG-12聚二甲基硅氧烷、PEG-14聚二甲基硅氧烷、PEG-17聚二甲基硅氧烷、PPG-12聚二甲基硅氧烷、PPG-17聚二甲基硅氧烷及其衍生化/官能化形式,例如双-PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、双-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-14/4聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/20聚二甲基硅氧烷、PEG/PPG-20/23聚二甲基硅氧烷和全氟壬基乙基羧基癸基PEG-10聚二甲基硅氧烷。

[0191] 用于配制本发明屈服应力流体的所述至少一种表面活性剂的量(基于活性物重量)为约1-约30重量%,基于全部屈服应力组合物的重量。在另一方面中,用于所述配制剂中的所述至少一种表面活性剂的量为约3-约25重量%。在又一方面中,用于所述屈服应力流体中的所述至少一种表面活性剂的量为约5-约22重量%。在又一方面中,所用的所述至少一种表面活性剂的量为约6-约20重量%。在再一方面中,所述至少一种表面活性剂的量为约10、12、14、16和18重量%,基于所述屈服应力流体的总重量。

[0192] 在本发明的一个实施方案中,阴离子表面活性剂(非乙氧基化和/或乙氧基化的)与两性表面活性剂的重量比(基于活性物质)在一个方面中可为约10:1-约2:1,在另一方面中可为9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4.5:1、4:1或3:1。当与非乙氧基化的阴离子表面活性剂和两性表面活性剂一起组合使用乙氧基化的阴离子表面活性剂时,乙氧基化的阴离子表面活性剂:非乙氧基化的阴离子表面活性剂:两性表面活性剂的重量比(基于活性物质)可为一个方面中的约3.5:3.5:1至另一方面中的约1:1:1。

[0193] 在一个实施方案中,所述流体的屈服应力值在一个方面中为至少约0.1Pa,在一个方面中约0.5Pa,在另一方面中至少约1Pa,在又一方面中至少约1.5Pa。在另一实施方案中,所述流体的屈服应力在一个方面中为约0.1-约20Pa,在另一方面中约0.5-约10Pa,在又一方面中约1-约3Pa,在再一方面中约1.5-约3.5。

[0194] 任选地,本发明的屈服应力流体可包含电解质。合适的电解质是已知的化合物,包括多价阴离子的盐,例如焦磷酸钾、三聚磷酸钾和柠檬酸钠或钾;多价阳离子的盐,包括碱土金属盐,如氯化钙和溴化钙;以及卤化锌、氯化钡和硝酸钙;单价阳离子与单价阴离子的盐,包括碱金属或铵卤化物,例如氯化钾、氯化钠、碘化钾、溴化钠和溴化铵;碱金属或铵硝酸盐;及其共混物。电解质的用量通常取决于所掺入的富含乙酸乙烯酯的聚合物的量,但也可在于一个方面中约0.1-约4重量%,在另一方面中约0.2-约2重量%的浓度水平下使用,基于全部组合物的重量。

[0195] 所述屈服应力流体必须易于倾倒,其剪切稀化指数在 $0.1-1s^{-1}$ 剪切速率下小于0.5,光学透光率为至少10%。本发明的屈服应力流体可与流变改性剂(增稠剂)组合使用以提高增稠液体的屈服值。在一个方面中,本发明的屈服应力流体可与非离子流变改性剂组合,所述流变改性剂在单独使用时不具有足够的屈服应力值。任意流变改性剂都是合适的,只要其可溶于水,稳定,且不含离子性或可离子化的基团。合适的流变改性剂包括但不限于天然胶(例如聚半乳糖甘露聚糖胶,其选自葫芦巴、山扁豆、刺槐豆、塔拉胶(tara)和瓜耳胶),改性纤维素(例如乙基己基乙基纤维素(EHEC)、羟丁基甲基纤维素(HBMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)和鲸蜡羟基乙基纤维素及其混合物),甲基纤维素,聚乙二醇(例如PEG4000、PEG 6000、PEG 8000、PEG 10000、PEG 20000),聚乙烯醇,聚丙烯酰胺(均聚物和共聚物),疏水改性的乙氧基化的尿烷(HEUR)。所述流变改性剂可以可以在一个方面中为约0.5-约25重量%,在另一方面中约1-约15重量%,在又一方面中约2-约10重量%的量使用,基于所述组合物的总重量。

[0196] 本发明的屈服应力流体可用于任何需要屈服应力性质的应用场合中。所述屈服应力流体可单独使用或者与其他流体组合使用以提高其屈服应力值。

[0197] 在一个实施方案中,本发明的屈服应力流体可用于将颗粒物和不可溶性液滴悬浮在含水组合物中。该类流体可用于油气工业、个人护理和家庭护理工业。

[0198] 在油气工业中,本发明的屈服应力流体可用于提高钻井液和水力压裂液的屈服应力值,且可用于悬浮井眼碎屑和压裂支撑剂,例如沙子、烧结的铝土矿、玻璃球、陶瓷材料、聚苯乙烯珠粒等。

[0199] 在个人护理工业中,本发明的屈服应力流体可用于改善洗涤组合物、毛发和皮肤护理组合物以及化妆品的屈服应力性质,且可用于悬浮不可溶性聚硅氧烷、不透明剂和珠光

剂(例如云母、涂覆的云母)、颜料、去角质剂(exfoliant),去头屑剂、粘土、可溶胀粘土、合成锂皂石、气泡、脂质体、微海绵、美容珠粒、美容微胶囊和薄片。本发明的屈服应力流体可在23℃下在悬浮液中稳定这些物质在一个方面中至少一个月,在另一方面中至少6个月,在又一方面中至少一年。

[0200] 所述稳定的组合物保持平稳且可接受的流变性,且具有良好的剪切稀化性质而不显著提高或降低粘度、不发生相分离,例如沉降或分层(上升至表面),或者不随时间的延长(例如在45℃下至少1个月)而导致透明度损失。

[0201] 示例的珠粒组分包括但不限于,琼脂珠粒、藻酸盐珠粒、霍霍巴珠粒、明胶珠粒、Styrofoam™珠粒、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯珠粒、Unispheres™和Unipearls™化妆品珠粒(Induchem USA, Inc., New York, NY)、Lipocapsule™、Liposphere™和Lipopearl™微胶囊(Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH)和Confetti II™皮肤递送薄片(United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。珠粒可用作美学材料或可用于包封有益试剂以保护其不受环境的不利影响,或者用于最终产品的最佳递送、释放和性能。

[0202] 在一个方面中,化妆品珠粒的尺寸为约0.5-约1.5mm。在另一方面中,所述珠粒与水的比重之差在一方面中为约 ± 0.01 至0.5g/ml,在另一方面中为约 ± 0.2 -0.3g/ml。

[0203] 在一个方面中,所述微胶囊尺寸为约0.5-约300 μ m。在另一方面中,所述微胶囊与水的比重之差为约 ± 0.01 -0.5g/ml。微胶囊珠粒的非限制性实例公开于美国专利7,786,027中,其公开内容在此通过引用并入。

[0204] 在本发明的一个方面中,颗粒物组分和/或不溶性液滴的量可为约0.1-约10重量%,基于所述组合物的总重量。

[0205] 尽管已就本发明的选择性实施方案和方面描述了可包含在本发明屈服应力流体中的各组分和成分的交叉重量范围,然而应容易理解的是所述组合物中各组分的具体量选自其公开的范围,从而使得各组分的量调节为使组合物中所有组分之和总计为100重量%。所用的量随所希望产品的目的和特性变化,且可由配制剂领域的技术人员且由文献容易地确定。

[0206] 借助下文实施例阐述本发明,所述实施例仅用于阐述性目的,不应视为限制本发明的范围或其可实施的方式。除非另外具体说明,否则份数和百分比以重量计。

[0207] 测试方法

[0208] 屈服应力

[0209] 这些样品的屈服应力在25℃下在具有锥和板几何结构(40mm锥体且锥角为2度,56 μ m间隙)的受控应力流变仪(TA Instruments AR1000N流变仪, New Castle, DE)上通过振荡和稳态剪切测量而测定。振荡测量在1Hz至0.001Hz的固定频率下进行。弹性和粘性模量(分别为G'和G'')作为增大的应力幅度的函数获得。在溶胀的聚合物颗粒产生阻塞网络的情况下,在低应力幅度下G'大于G'',但在较高幅度下由于网络断裂而下降穿过G''。将对应于G'和G''交叉处的应力记为屈服应力。

[0210] 粘度(Brookfield方法)

[0211] Brookfield旋转锭子方法(本文所报告的所有粘度测量均通过Brookfield方法进行,无论是否提及):粘度测量使用Brookfield旋转锭子流变仪型号RVT(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.)在20转/分钟(rpm)和约20-25℃的环境温度下进行,且

以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 计算(下文称为粘度)。锭子尺寸根据生产商的标准操作建议选择。一般而言,锭子尺寸如下选择:

[0212]

锭子尺寸号	粘度范围 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
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

[0213] 锭子尺寸建议仅仅是出于示意目的的。本领域技术人员会选择适于待测量体系的锭子尺寸。

[0214] 浊度

[0215] 组合物的浊度(透明度)使用浊度计(Mircro 100Turbidimeter, HF Scientific, Inc.)在约20-25℃的环境室温下以浊度单位(NTU)测量。使用蒸馏水($\text{NTU}=0$)作为标准。用测试样品填充六英钱螺旋帽小瓶(70mm×25mm)几乎至顶部,在100rpm下离心,直至除去所有气泡。在离心后,用纸巾擦拭各样品小瓶以除去任何污迹,然后置于浊度计中。将样品置于浊度计中,并读数。一旦读数稳定,则记录NTU值。将所述小瓶转动四分之一圈,读取另一读数并记录。重复该程序四次,直至获得4个读数。4个读数中的最小值报告为浊度值。在一个方面中 $\leq 100\text{NTU}$,在另一方面中 $\leq 75\text{NTU}$,在又一方面中 $\leq 50\text{NTU}$,在又一方面中 $\leq 30\text{NTU}$,在再一方面中 $\leq 15\text{NTU}$,在一个其他方面中10NTU的浊度值被认为是澄清的。

[0216] 悬浮稳定性

[0217] 就产品功效和吸引力角度而言,聚合物体系悬浮活性物质和/或美学愉悦的不溶性油状、气态和颗粒状材料的能力是重要的。悬浮稳定性通过包含聚合物的表面活性剂组合物在所选时间内悬浮(不发生沉降或分层)尺寸为1.2mm且比重为约1.4的珠粒(Unisphere™ REL 552, 获自Induchem AG, 瑞士)的能力评价。用各配制剂填充六英钱小瓶(大约70mm高×25mm直径)至50mm的点。将所述珠粒称量至各样品中(0.6重量%, 基于全部配制剂的重量),并用木质刮铲温和搅拌,直到所述珠粒均匀分散在各样品中。将所述小瓶置于环境室温下的实验台上陈化4周或16周的时间。每天监测各样品的珠粒悬浮性质。在4周或16周的测试时间内肉眼观察悬浮结果。基于合格/不合格对组合物进行评定。如果珠粒保持悬浮在测试配制剂中(不上升或沉降),则该组合物合格。如果包含测试配制剂的小瓶中的珠粒沉降到底部或者上升至顶部(分层),则该组合物不合格。

[0218] 在实施例中使用下列缩写和商品名。

[0219] 缩写

[0220]

Abex™ 2545 非离子表面活性剂	含专属疏水结构部分且具有17.5-19.0 HLB的乙氧基化醇, Rhodia Group
APE	烯丙基季戊四醇(交联剂)
BA	丙烯酸正丁酯
Bruggolite™ FF-6 还原剂	2-羟基-2-亚磺酸根合乙酸二钠盐、2-羟基-2-磺酸根合乙酸二钠盐和亚硫酸钠的混合物(购自BrüggemannChemical US)
Chembetaine™ BW 两性表面活性剂	烷基甜菜碱(AB)一月桂基甜菜碱和肉豆蔻基甜菜碱(43%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Chembetaine™ CAD 两性表面活性剂	椰油酰氨基丙基甜菜碱(CAPB)(35%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
DVB	二乙烯基苯(交联剂)
EA	丙烯酸乙酯
NVP	N-乙烯基吡咯烷酮
MBAM	N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(交联剂)
Sulfochem™ ALS 阴离子表面活性剂	月桂基硫酸铵(ALS)(30%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ EA-1	月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠—1摩尔乙氧基化(乙氧基化的阴离子表面活性剂)(26%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.

[0221]

Sulfochem™ EA-2	月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠—2摩尔乙氧基化(阴离子表面活性剂)(26%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ AOS- K 表面活性剂	C ₁₄ -C ₁₆ 烯烴磺酸钠 (38-40%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
Sulfochem™ SLS	月桂基硫酸钠(SLS)(阴离子表面活性剂)(30%活性物质), Lubrizol Advanced Materials, Inc.
TBHP	叔丁基过氧化氢
TMPTA	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(交联剂)
VA	乙酸乙烯酯
VA-10	癸酸乙烯酯

[0222] 实施例1

[0223] 由包含100重量%VA的单体混合物制备且由APE (0.291重量%, 基于干聚合物的重量) 交联的乳液聚合物如下合成。

[0224] 通过将140克水、16.67克Sulfochem™月桂基硫酸钠(SLS)表面活性剂、1.0克乙酸钠、498.72克VA和1.43克APE混合而制备单体预混物。通过将2.86克70%TBHP在40克水中混合而制备氧化剂A。通过将0.13克赤藻糖酸溶于5克水中而制备还原剂A。通过将2.0克赤藻糖酸溶于100克水中而制备还原剂B。在3升反应釜中装入700克水、20克50%Abex™ 2545非离子表面活性剂和8.33克SLS。将反应釜的内容物在氮气保护和温和搅拌下加热至60℃。将氧化剂A添加至反应釜中,随后添加还原剂A。在2分钟后,将单体预混物经180分钟计量添加至反应釜中。在单体预混物进料开始后约2分钟,将还原剂B经210分钟计量添加至反应釜中。在单体预混物进料结束后,使用33克水将预混物容器的残余内容物冲洗至反应釜中。在还原剂B进料结束后,将反应釜内容物的温度在60℃下保持60分钟。然后将反应釜的内容物冷却至55℃。将1.79克70%TBHP、0.17克SLS和25克水的氧化剂溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克Bruggolite™ FF6还原剂于25克水中的溶液添加至反应釜中。将反应混合物保持在55℃下。在30分钟后,将1.79克70%TBHP和0.17克SLS于25克水中的氧化剂溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克Bruggolite™ FF-6还原剂和133克SLS于25克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜在55℃下保持约30分钟。将反应釜冷却至室温,将聚合物乳液经100微米滤布过滤。用氢氧化铵将过滤乳液的pH值调节至4.6。所述乳液包含28.5重量%聚合物固体,其平均粒度为75nm。所述乳液的粘度为7cps。

[0225] 实施例2

[0226] 由包含100重量%VA的单体混合物制备且由APE (0.291重量%, 基于干聚合物的重量) 交联的乳液聚合物如下合成。

[0227] 通过将140克水、5克Sulfochem™月桂基硫酸钠(SLS)表面活性剂、1.0克乙酸钠、499.0克VA和1.43克APE混合而制备单体预混物。通过将2.86克70%TBHP在40克水中混合而制备氧化剂A。通过将0.15克赤藻糖酸溶于5克水中而制备还原剂A。通过将2.0克赤藻糖酸溶于100克水中而制备还原剂B。在3升反应釜中装入700克水、30克50%Abex™ 2545非离子表面活性剂和8.33克SLS。将反应釜的内容物在氮气保护和温和搅拌下加热至60℃。将氧化剂A添加至反应釜中,随后添加还原剂A。在2分钟后,将单体预混物经180分钟计量添加至反应釜中。在单体预混物进料开始后约2分钟,将还原剂B经210分钟计量添加至反应釜中。在单体预混物进料结束后,使用33克水将预混物容器的残余内容物冲洗至反应釜中。在还原剂B进料结束后,将反应釜内容物的温度在60℃下保持60分钟。然后将反应釜的内容物冷却至55℃。将1.79克70%TBHP、0.17克SLS和25克水的氧化剂溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克Bruggolite™ FF6还原剂于25克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜的温度保持在55℃下。在30分钟后,将1.79克70%TBHP和0.17克SLS于25克水中的氧化剂溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克Bruggolite™ FF-6还原剂于25克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜在60℃下保持约30分钟。将反应釜冷却至室温,将聚合物乳液经100微米滤布过滤。用氢氧化铵将过滤乳液的pH值调节至4.1。所述乳液包含29.0重量%聚合物固体,其平均粒度为104nm。所述乳液的粘度为7cps。

[0228] 实施例3

[0229] 通过实施例1的方法合成由包含95重量%VA和5重量%NVP的单体混合物制备且由

APE (0.291重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物,不同之处在于在单体预混物中使用473克VA、15克NVP和1.43克APE。所述聚合物乳液具有29.3重量%的聚合物固含量,7cps的粘度和82nm的粒度。

[0230] 实施例4

[0231] 由包含90重量%VA和10重量%NVP的单体混合物制备且由APE (0.15重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物如下合成。

[0232] 通过将62.5克水、8.33克Sulfochem™月桂基硫酸钠(SLS)表面活性剂、223.13克VA、25克NVP和1.43克20重量%APE和80重量%乙酸乙烯酯的混合物混合而制备单体预混物。通过将1克赤藻糖酸溶于20克水中而制备还原剂A。通过将1.43克70%TBHP和0.22克SLS在50克水中混合而制备氧化剂A。在1升反应釜中装入375克水、10克50%Abex™ 2545非离子表面活性剂和4.17克SLS。将内容物在氮气保护和温和搅拌下加热至68℃。然后将还原剂A添加至反应釜中。在约2分钟后,将氧化剂A经210分钟计量添加至反应釜中。在氧化剂A进料开始后约2分钟,将单体预混物经180分钟计量添加至反应釜中。在预混物进料结束后,使用16.5克水将预混物容器的残余内容物冲洗至反应釜中。在氧化剂A进料结束后,将反应釜内容物的温度在68℃下保持60分钟。然后将反应釜的内容物冷却至55℃。将0.89克70%TBHP和0.08克SLS于12.5克水中的氧化剂溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克赤藻糖酸于12.5克水中的还原剂溶液添加至反应釜中。将反应釜内容物的温度保持在55℃下。在30分钟后,将0.89克70%TBHP和0.08克SLS于12.5克水中的氧化剂溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克赤藻糖酸于12.56克水中的还原剂溶液添加至反应釜中。将反应釜的温度在55℃下保持约30分钟。将反应釜内容物冷却至室温,将聚合物乳液经100微米滤布过滤。用氢氧化铵将所得乳液的pH值调节至4.5。所述乳液具有28.7重量%的聚合物固含量,其平均粒度为112nm。

[0233] 实施例5

[0234] 由包含70重量%VA、5重量%BA和15重量%EA的单体混合物制备且由APE (0.251重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物如下合成。

[0235] 通过将62.5克水、8.33克Sulfochem™月桂基硫酸钠(SLS)表面活性剂、171.88克VA、25克NVP、12.5克BA、37.5克EA和3.13克20重量%APE和80重量%VA的混合物混合而制备单体预混物。通过将1克Bruggolite™ FF6还原剂溶于20克水中而制备还原剂A。通过将1.43克70%TBHP和0.22克SLS在50克水中混合而制备氧化剂A。在1升反应釜中装入375克水、15克50%Abex™ 2545非离子表面活性剂和4.17克SLS。将反应器内容物在氮气保护和温和搅拌下加热至68℃。然后将还原剂A添加至反应釜中。在约2分钟后,将氧化剂A经210分钟计量添加至反应釜中。在氧化剂A进料开始后约2分钟,将单体预混物经180分钟计量添加至反应釜中。在预混物进料结束后,使用16.5克水将预混物容器的残余内容物冲洗至反应釜中。在氧化剂A进料结束后,将反应釜的温度在68℃下保持60分钟。然后将反应釜的内容物冷却至55℃。将0.89克70%TBHP和0.08克SLS于12.5克水中的溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.38克Bruggolite™ FF6还原剂于12.5克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜保持在55℃下。在30分钟后,将0.89克70%TBHP和0.08克SLS于12.5克水中的溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.38克Bruggolite™ FF6还原剂于12.56克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜在55℃下保持约30分钟。将反应釜内容物冷却至室温,将聚合物乳液经100微米滤布过

滤。所得乳液的pH值为5。所述乳液具有29.9重量%的聚合物固含量,172nm的平均粒度和8cps的粘度。

[0236] 实施例6

[0237] 通过实施例4的方法合成由包含70重量%VA、20重量%EA和10重量%NVP的单体混合物制备且由APE (0.251重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物,不同之处在于在单体预混物中使用174.38克VA、50克EA、25克NVP和3.13克20重量%APE和80重量%VA的混合物。所述聚合物乳液具有29.0重量%的聚合物固含量,170nm的平均粒度和7cps的粘度。

[0238] 实施例7

[0239] 由包含70重量%VA、20重量%BA和10重量%NVP的单体混合物制备且由APE (0.251重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物如下合成。

[0240] 通过将62.5克水、6.25克Sulfochem™ AOS-K表面活性剂(AOS)、171.88克VA、25克NVP、12.5克BA和3.13克20重量%APE和80重量%乙酸乙烯酯的混合物混合而制备单体预混物。通过将1克Bruggolite™ FF6还原剂溶于20克水中而制备还原剂A。通过将1.43克70%TBHP和0.16克AOS在50克水中混合而制备氧化剂A。在1升反应釜中装入375克水、15克50%Abex™ 2545非离子表面活性剂和3.13克AOS。将反应器内容物在氮气保护和温和搅拌下加热至68℃。然后将还原剂A添加至反应釜中。在2分钟后,将氧化剂A经210分钟计量添加至反应釜中。在引发剂A进料开始后约2分钟,将单体预混物经180分钟计量添加至反应釜中。在预混物进料结束后,使用16.5克水将预混物容器的残余内容物冲洗至反应釜中。在氧化剂A进料结束后,将反应釜的温度在68℃下保持60分钟。然后将反应釜的内容物冷却至55℃。将0.89克70%TBHP和0.08克AOS于12.5克水中的溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.38克Bruggolite™ FF6于12.5克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜保持在55℃下。在30分钟后,将0.89克70%TBHP和0.08克AOS于12.5克水中的溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.38克Bruggolite™ FF6还原剂于12.56克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜在55℃下保持约30分钟。将反应釜内容物冷却至室温,将聚合物乳液经100微米滤布过滤。所得乳液的pH值为5.25。所述乳液具有27.7重量%的聚合物固含量,其具有88nm的平均粒度。

[0241] 实施例8

[0242] 通过实施例5的方法合成由包含70重量%VA、20重量%VA-10和10重量%NVP的单体混合物制备且由APE (0.251重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物,不同之处在于在单体预混物中使用171.88克VA、50克VA-10、25克NVP和3.13克20重量%APE和80重量%VA的混合物。所述聚合物乳液具有5.1的pH,28.6重量%的聚合物固含量,104nm的平均粒度和7cps的粘度。

[0243] 实施例9(对比)

[0244] 由包含100重量%VA的单体混合物制备的线性乳液聚合物(无交联剂)如下合成。

[0245] 在1升反应釜中装入649.7克水、150克VA、8.7克10%(活性物)十二烷基硫酸钠、14.5克2%碳酸氢钠和8.6克5%过硫酸钾引发剂。在氮气保护和温和搅拌下将反应器内容物加热至40℃。在40℃下保持18小时后,将反应器温度升至90℃。在90℃下保持4小时后,将反应釜内容物冷却至室温,然后将聚合物乳液经100微米滤布过滤。所述乳液具有18.2重量%的聚合物固含量、154nm的平均粒度、3.7的pH和4cps的粘度。

[0246] 实施例10(对比)

[0247] 如对比实施例9所述合成由包含100重量%VA的单体混合物制备且由DVB(0.04重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物,不同之处在于预混物中所用的单体组合物包含150克VA和0.098克55%DVB。所述乳液具有16.4重量%的聚合物固含量,94nm的平均粒度,3.5的pH和4cps的粘度。

[0248] 实施例11(对比)

[0249] 由包含100重量%VA的单体混合物制备且由APE(0.291重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物如下合成。

[0250] 通过将140克水、3克Abex™ 2545非离子表面活性剂、1.0克乙酸钠、499克VA和1.43克APE混合而制备单体预混物。通过将2克赤藻糖酸溶于40克水中而制备还原剂A。通过将0.25克过硫酸铵溶于5克水中而制备氧化剂A。通过将2.0克过硫酸铵溶于100克水中而制备氧化剂B。在3升反应釜中装入800克水和20克50%Abex™ 2545非离子表面活性剂。将反应器内容物在氮气保护和温和搅拌下加热至60℃。然后将还原剂A添加至反应釜中,随后添加氧化剂A。在约1分钟后,将单体预混物经150分钟计量添加至反应釜中。在单体预混物进料开始后约2分钟,将氧化剂B经180分钟剂量添加至反应釜中。在预混物进料结束后,使用33克水将预混物容器的残余内容物冲洗至反应釜中。在氧化剂B进料结束后,将反应釜的温度升至65℃达60分钟。然后将反应釜的内容物冷却至55℃。将1.79克70%TBHP和0.17克SLS于25克水中的溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克Bruggolite™ FF6还原剂于25克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜保持在55℃下。在30分钟后,将1.79克70%TBHP和0.17克SLS于25克水中的溶液添加至反应釜中。在5分钟后,将0.75克赤藻糖酸还原剂于25克水中的溶液添加至反应釜中。将反应釜内容物在55℃下保持约30分钟。将反应釜冷却至室温,将聚合物乳液经100微米滤布过滤。使用氢氧化铵将所得乳液的pH值调节至4.6。所述乳液具有29.4重量%的聚合物固含量,113nm的平均粒度和7cps的粘度。

[0251] 实施例12(对比)

[0252] 如实施例4所述合成由包含70重量%VA、20重量%EA、10重量%NVP的单体混合物制备且由MBAM(0.251重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物,不同之处在于所用的单体预混物包含174.38克VA、50克EA、25克NVP和0.63克交联单体MBAM。所述乳液具有26.6重量%的聚合物固含量,298nm的平均粒度,5的pH和9cps的粘度。

[0253] 实施例13(对比)

[0254] 如实施例4所述合成由包含70重量%VA、20重量%EA、10重量%NVP的单体混合物制备且由TMPTA(0.251重量%,基于干聚合物的重量)交联的乳液聚合物,不同之处在于预混物中所用的单体组合物包含174.38克VA、50克EA、25克NVP和0.63克TMPTA。所述乳液具有29.4重量%的聚合物固含量,195nm的平均粒度,5的pH和7cps的粘度。

[0255] 表1汇总了上述乳液聚合实施例中所用的单体成分。

[0256] 表11

[0257]

实施例 编号	VA (重量%)	BA (重量%)	EA (重量%)	NVP (重量%)	VA-10 (重量%)	APE ¹	DVB ¹	MBAM ¹	TMPTA ¹
1	100	—	—	—	—	0.291	—	—	—
2	100	—	—	—	—	0.291	—	—	—
3	95	—	—	5	—	0.291	—	—	—
4	90	—	—	10	—	0.150	—	—	—
5	70	5	15	10	—	0.251	—	—	—
6	70	—	20	10	—	0.251	—	—	—
7	70	20	—	10	—	0.251	—	—	—
8	70	—	—	10	20	0.251	—	—	—
9 ²	100	—	—	—	—	—	—	—	—
10 ²	100	—	—	—	—	—	0.040	—	—
11 ²	100	—	—	—	—	0.291	—	—	—
12 ²	70	—	20	10	—	—	—	0.251	—
13 ²	70	—	20	10	—	—	—	—	0.251

[0258] ¹基于干聚合物重量的重量百分比[0259] ²对比实施例

[0260] 实施例14

[0261] 本实施例研究了pH对含有通过实施例1方法制得的乙酸乙烯酯均聚物的非乙氧基化阴离子(SLS)/两性(CAPB)表面活性剂混合物的屈服应力值、粘度和浊度的影响。制备包含3重量%聚合物固体以及于去离子(D.I.)水(适量,至100重量%)中14重量%SLS和3重量%CAPB的表面活性剂混合物的样品。使用氢氧化钠(18%重量/重量)或柠檬酸(50%重量/重量)的稀水溶液将这些样品的pH调节至约3-约13的值。根据上述测试方法测量各pH下的屈服应力(在1Hz频率下)、Brookfield粘度(BV)和浊度性质。结果在表2中给出。

[0262] 表2

[0263]

实施例1的聚 合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	pH	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)
3	14	3	3.3	16.2	7260	29.4
3	14	3	4.1	28.5	11600	29.4
3	14	3	5.4	30.9	14480	32.8
3	14	3	6.6	38.0	13900	32.2
3	14	3	7.1	23.4	9520	27.7
3	14	3	8.0	22.7	11240	29.0
3	14	3	9.0	15.9	8520	26.6
3	14	3	10.0	16.7	7080	22.8
3	14	3	11.5	14.5	6480	22.8
3	14	3	13.1	13.1	5640	22.1

[0264] ¹Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0265] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0266] 所述结果证明,包含非乙氧基化阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的组合的表面活性剂基体在与通过本发明方法制得的富含VA的均聚物配制时,在宽pH范围内获得了良好的透明度和屈服应力性质,而不显著提高粘度。

[0267] 实施例15

[0268] 本实施例研究了pH对含有通过实施例3方法制得的乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物的非乙氧基化阴离子(SLS)/两性(CAPB)表面活性剂混合物的屈服应力值、粘度和浊度的影响。如实施例14那样制备包含实施例3共聚物的样品。使用氢氧化钠(18%重量/重量)或柠檬酸(50%重量/重量)的稀水溶液将这些样品的pH调节至约3-约13的值。根据上述测试方法测量各pH下的屈服应力(1Hz频率)、Brookfield粘度(BV)和浊度性质。结果在表3中给出。

[0269] 表3

[0270]

实施例3的聚 合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	pH	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)
3	14	3	3.5	7.3	3200	12.8
3	14	3	4.5	10.2	5100	12.5
3	14	3	5.4	12.5	6440	13.6
3	14	3	6.8	12.4	6500	14.0
3	14	3	7.7	12.1	5800	13.1
3	14	3	8.6	12.2	5920	13.4
3	14	3	9.3	12.2	5820	13.5
3	14	3	10.1	11.7	6480	14.1
3	14	3	11.1	9.4	4880	12.8
3	14	3	12.9	10.7	5020	12.4

[0271] ¹Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0272] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0273] 所述结果证明,包含非乙氧基化阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的组合的表面活性剂基体在与通过本发明方法制得的富含VA的共聚物配制时,在宽pH范围内获得了良好的透明度和屈服应力性质。

[0274] 实施例16

[0275] 本实施例研究了pH对含有通过实施例3方法制得的乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物的乙氧基化阴离子(SLES-1)/两性(CAPB)表面活性剂混合物的屈服应力值、粘度和浊度的影响。如实施例15那样制备包含实施例3共聚物的样品,不同之处在于用乙氧基化(SLES-1)表面活性剂代替非乙氧基化(SLS)表面活性剂。使用氢氧化钠(18%重量/重量)或柠檬酸(50%重量/重量)的稀水溶液将这些样品的pH调节至约3-约13的值。根据上述测试方法测量各pH下的屈服应力(在1Hz频率下)、Brookfield粘度(BV)和浊度值。结果在表4中给出。

[0276] 表4

[0277]

实施例3的聚合物(重量%)	SLES-1 ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	pH	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)
3	14	3	3.4	8.7	4600	18.7
3	14	3	4.2	11.6	6720	17.0
3	14	3	5.1	11.8	8260	15.7

[0278]

实施例3的聚合物(重量%)	SLES-1 ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	pH	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)
3	14	3	6.3	12.8	9300	16.7
3	14	3	7.1	11.3	7020	16.8
3	14	3	8.3	12.4	6980	16.6
3	14	3	9.2	10.6	5520	16.6
3	14	3	10.7	9.9	5600	16.3
3	14	3	11.5	9.5	6100	16.1
3	14	3	12.6	9.1	4700	15.4

[0279] ¹Sulfochem™ EA-1乙氧基化阴离子表面活性剂[0280] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0281] 所述结果证明,包含乙氧基化阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的组合的表面活性剂基体在与通过本发明方法制得的富含VA的共聚物配制时,在宽pH范围内获得了良好的透明度和屈服应力性质。

[0282] 实施例17

[0283] 本实施例研究了两性表面活性剂(CAPB)对包含非乙氧基化阴离子(SLS)表面活性剂和乙氧基化阴离子(SLES)表面活性剂于去离子(D.I.)水(适量,至100重量%)的表面活性剂组合物的屈服应力值(在1Hz频率下)、粘度和浊度的影响。将所述表面活性剂混合物与通过实施例7方法制得的聚合物配制。结果示于表5中。

[0284] 表5

[0285]

实施例7的聚合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)
3	14	0	1.5	800	23.1
3	14	3	8.1	3700	14.0
实施例7的聚合物(重量%)	SLES-1 ³ (重量%)	CAPB ² (重量%)	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)
3	14	0	1.2	760	20.5
3	14	3	7.2	3580	15.4

[0286] ¹Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0287] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0288] ³Sulfochem™ EA-1乙氧基化阴离子表面活性剂

[0289] 在包含通过本发明方法制得的聚合物的阴离子表面活性剂基体中添加两性表面活性剂提高了屈服应力和粘度值,以及提供了较不浑浊的组合物。

[0290] 实施例18

[0291] 重复实施例17的试验,不同之处在于在配制表面活性剂基体中使用不同的两性表面活性剂(烷基甜菜碱(AB))和非乙氧基化阴离子表面活性剂(月桂基硫酸铵(ALS))。结果示于表6中。

[0292] 表6

[0293]

实施例7的聚合物(重量%)	ALS ¹ (重量%)	SLS ² (重量%)	AB ³ (重量%)	CAPB ⁴ (重量%)	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)
3	—	14	3	—	11.0	5460	21.4
3	14	—	—	3	17.5	10780	14.1

[0294] ¹Sulfochem™ ALS阴离子表面活性剂

[0295] ²Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0296] ³Chembetaine™ BW两性表面活性剂

[0297] ⁴Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0298] 实施例19

[0299] 将通过实施例1方法制得的富含VA的均聚物配制于阴离子/两性表面活性剂基体中并研究屈服应力(在1Hz频率下)、粘度、浊度和悬浮稳定性。结果报告在表7中。

[0300] 表7

[0301]

实施例7的聚合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳定性 ³
0.5	14	3	0.0	260	67	不合格
1.0	14	3	1.3	1140	58	合格
1.5	14	3	9.4	4760	58	合格
2.0	14	3	25.6	9800	49	合格
2.5	14	3	35.2	12360	36	合格
3.0	14	3	34.4	14160	28	合格

[0302] ¹Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0303] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0304] ³4周测试时间

[0305] 在1重量%和更高的活性聚合物浓度下,所述表面活性剂组合物显示出屈服应力和稳定悬浮珠粒的能力。

[0306] 实施例20

[0307] 将通过实施例7方法制得的富含乙酸乙烯酯的共聚物配制于下表所示的处于去离

子(D.I.)水(适量,至100重量%)中的所选阴离子/两性表面活性剂基体中。研究所述表面活性剂组合物的屈服应力(在1Hz频率下)、粘度、浊度和悬浮稳定性。结果报告在表8-11中。

[0308] 表8

[0309]

实施例7的聚 合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性 ³
0.5	14	3	0.0	100	59	不合格
1.0	14	3	0.0	540	48	不合格
1.5	14	3	0.9	1520	48	合格
2.0	14	3	5.1	3860	22	合格
2.5	14	3	9.1	5540	18	合格
3.0	14	3	11.0	5940	15	合格

[0310] ¹Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0311] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0312] ³4周测试时间

[0313] 表9

[0314]

实施例7的聚 合物(重量%)	SLES-1 ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性
0.5	14	3	0.0	80	50	不合格
1.0	14	3	0.0	480	36	不合格
1.5	14	3	0.0	1620	25	不合格
2.0	14	3	4.4	3140	23	合格
2.5	14	3	7.0	4700	27	合格
3.0	14	3	9.1	6240	33	合格

[0315] ¹Sulfochem™ EA-1乙氧基化阴离子表面活性剂

[0316] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0317] 表10

[0318]

实施例7的聚 合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	AB ² (重量%)	屈服应力 ³ (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性 ⁴
0.5	14	3	0.0	320	39	不合格
1.0	14	3	0.0	1020	44	不合格
1.5	14	3	0.0	2600	33	不合格

[0319]

实施例7的聚 合物(重量%)	SLS ¹ (重量%)	AB ² (重量%)	屈服应力 ³ (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性 ⁴
2.0	14	3	5.95	5320	35	合格
2.5	14	3	7.01	5800	24	合格
3.0	14	3	8.47	5460	21	合格

[0320] ¹Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂[0321] ²Chembetaine™ BW两性表面活性剂[0322] ³频率1弧度/秒[0323] ⁴4周测试时间

[0324] 表11

[0325]

实施例7的聚 合物(重量%)	ALS ¹ (重量%)	CAPB ² (重量%)	屈服应力 (Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性 ³
0.5	14	3	0.0	4360	33	不合格
1.0	14	3	0.0	6580	31	不合格
1.5	14	3	0.0	8660	18	不合格
2.5	14	3	10.5	13640	21	合格
3.0	14	3	17.5	10780	14	合格

[0326] ¹Sulfochem™ ALS阴离子表面活性剂[0327] ²Chembetaine™ CAD两性表面活性剂[0328] ³4周测试时间

[0329] 实施例21

[0330] 将通过对比实施例9方法制得的VA均聚物以各种浓度配制于处于去离子(D.I.)水(适量,至100重量%)的各种表面活性剂基体中,并研究浊度性质。结果报告在表12中。

[0331] 表12

实施例9的聚 合物 ¹ (重量%)	SLS ² (重量%)	CAPB ³ (重量%)	浊度 (NTU)
0.5	14	3	89.3
1.0	14	3	361
1.5	14	3	467
2.0	14	3	861
2.5	14	3	937
2.5	14	3	719
3.0	14	3	367
3.0	14	3	868

[0332]

[0333]

[0334] ¹对比聚合物

[0335] ²Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0336] ³Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0337] 在低聚合物浓度(0.5重量%)下,所述SLS/CAPB表面活性剂显示出较高的浊度值;而在较高的聚合物浓度下,所述表面活性剂组合物极为浑浊。

[0338] 实施例22

[0339] 将通过对比实施例10方法制得的VA均聚物以2.5重量%和3.0重量%的浓度配制于处于去离子(D.I.)水(适量,至100重量%)中的SLS/CAPB和SLES/CAPB表面活性剂混合物中,且如实施例20那样研究屈服应力、粘度、浊度和悬浮稳定性。结果报告在表13和14中。

[0340] 表13

[0341]	实施例10的聚 合物 ¹ (重量%)	SLS ² (重量%)	CAPB ³ (重量%)	屈服应 力(Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性 ⁴
	2.5	14	3	0.0	6000	156	不合格
	3.0	14	3	0.0	5300	73.6	不合格

[0342] ¹对比聚合物

[0343] ²Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0344] ³Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0345] ⁴4周测试时间

[0346] 与通过对比实施例10方法制得的VA共聚物一起配制的SLS/CAPB表面活性剂混合物不能悬浮珠粒,且是浑浊的。

[0347] 表14

[0348]	实施例10的聚 合物 ¹ (重量%)	SLES-1 ² (重量%)	CAPB ³ (重量%)	屈服应 力(Pa)	BV (mPa·s)	浊度 (NTU)	悬浮稳 定性 ⁴
	2.5	14	3	6.9	2880	1011	合格
	3.0	14	3	10.6	4220	374	合格

[0349] ¹对比聚合物

[0350] ²Sulfochem™ EA-1乙氧基化阴离子表面活性剂

[0351] ³Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0352] ⁴4周测试时间

[0353] 尽管与通过对比实施例10方法制得的VA共聚物一起配制的SLES-1/CAPB表面活性剂混合物能悬浮珠粒,然而相对于通过本发明方法制得的聚合物,这些配制剂非常浑浊。

[0354] 实施例23

[0355] 将通过对比实施例11方法制得的VA均聚物以2.5重量%的浓度配制于处于去离子(D.I.)水(适量,至100重量%)中的SLS表面活性剂中,并如实施例20那样评价屈服应力、粘度、浊度和悬浮稳定性。结果报告在表15中。

[0356] 表15

[0357]	实施例11的聚合物¹(重量%)	SLS²(重量%)	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)	悬浮稳定性³
	2.5	14	0	80	20.3	不合格

[0358] ¹对比聚合物

[0359] ²Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0360] ³4周测试时间

[0361] 尽管所述VA均聚物是通过与本发明类似的方法制备的(不同之处在于氧化剂引发剂为过硫酸铵),然而与该对比聚合物一起配制的SLS表面活性剂不具有屈服应力值(即使在高浓度下),且不能悬浮珠粒。

[0362] 实施例24

[0363] 将通过对比实施例12方法制得的富含VA的共聚物以2.5重量%浓度配制于处于去离子(D.I.)水(适量,至100重量%)中的SLS/CAPB和SLES/CAPB表面活性剂混合物中。所述乙酸乙烯酯共聚物通过类似于本发明的方法制备,不同之处在于使用交联单体MBAM(丙烯酸胺基交联剂)。如实施例20那样评价所述表面活性剂组合物的屈服应力、粘度、浊度和悬浮稳定性。结果报告在表16中。

[0364] 表16

[0365]	实施例12的聚合物(重量%)	SLS²(重量%)	SLES-1³(重量%)	CAPB⁴(重量%)	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)	悬浮稳定性⁵
	2.5	14	—	3	0	760	3.1	不合格
	2.5	—	14	3	0	660	3.1	不合格

[0366] ¹对比聚合物

[0367] ²Sulfochem™ SLS阴离子表面活性剂

[0368] ³Sulfochem™ EA-1乙氧基化阴离子表面活性剂

[0369] ⁴Chembetaine™ CAD两性表面活性剂

[0370] ⁵4周测试时间

[0371] 尽管所述与通过对比实施例12方法制得的聚合物配制的表面活性剂组合物显示出低浊度值,然而该组合物不具有屈服应力且不能悬浮珠粒。

[0372] 实施例25

[0373] 如实施例24那样,将通过对比实施例13制得的富含VA的共聚物以2.5重量%的浓度配制。所述富含VA的共聚物通过类似于本发明的方法制备,不同之处在于使用交联单体TMPTA(丙烯酸酯基交联剂)。如实施例20那样评价所述表面活性剂组合物的屈服应力、粘度、浊度和悬浮稳定性。结果报告在表17中。

[0374] 表17

[0375]	实施例13的聚合物¹(重量%)	SLS²(重量%)	SLES-1³(重量%)	CAPB⁴(重量%)	屈服应力(Pa)	BV(mPa·s)	浊度(NTU)	悬浮稳定性⁵
	2.5	14	—	3	0	1140	5.7	不合格
	2.5	—	14	3	0	1020	8.4	不合格

[0376] ¹对比聚合物

[0377] ²SulfochemTM SLS阴离子表面活性剂

[0378] ³SulfochemTM EA-1乙氧基化阴离子表面活性剂

[0379] ⁴ChembetaineTM CAD两性表面活性剂

[0380] ⁵4周测试时间

[0381] 尽管通过对比实施例12和13制得的聚合物(当配制于阴离子/两性表面活性剂混合物中时)具有低浊度,其不能提供屈服应力且不能悬浮珠粒。