

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780044320.5

[51] Int. Cl.

C09K 8/035 (2006.01)

C09K 8/00 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

C04B 24/00 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 23 日

[11] 公开号 CN 101541914A

[22] 申请日 2007.11.29

[21] 申请号 200780044320.5

[30] 优先权

[32] 2006.11.30 [33] EP [31] 06125152.6

[32] 2007. 5. 8 [33] EP [31] 07107756.4

[32] 2007. 5. 8 [33] US [31] 60/916,618

[86] 国际申请 PCT/EP2007/063012 2007.11.29

[87] 国际公布 WO2008/065173 英 2008.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.31

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 U·施泰因布伦纳 G·奥特

U·奥斯默 M·古茨曼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称

增稠剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种适合制备增稠剂组合物且由(A)至少一种阴离子表面活性剂 A 和(B)至少一种包含至少一个疏水基团和至少一个亲水基团的聚合物 B 组成的增稠剂体系，该聚合物 B 在该增稠剂组合物中的浓度小于该聚合物的重叠浓度 c^* 。本发明还涉及本发明增稠剂体系在制备增稠剂组合物中的用途和一种包含本发明增稠剂体系的增稠剂组合物以及本发明增稠剂组合物的用途。

1. 一种适合制备增稠剂组合物且由如下组分组成的增稠剂体系：

- (A) 至少一种阴离子表面活性剂 A，和
- (B) 至少一种包含至少一个疏水基团和至少一个亲水基团的聚合物 B，其中所述聚合物 B 在所述增稠剂组合物中的浓度小于所述聚合物的重叠浓度 c^* 。

2. 根据权利要求 1 的增稠剂体系，其中

- (A) 至少一种阴离子表面活性剂 A，和
- (B) 至少一种包含至少两个经由桥接亲水基团(α)相互键合的疏水基团 R^2 的聚合物 B，

其中所述聚合物 B 在所述增稠剂组合物中的浓度小于所述聚合物的重叠浓度 c^* 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的增稠剂体系，其中所述聚合物 B 在所述增稠剂组合物中的浓度为至少 $0.1 \cdot c^*$ 。

4. 根据权利要求 3 的增稠剂体系，其中所述聚合物 B 在所述增稠剂组合物中的浓度为 $0.3\text{-}0.7 \cdot c^*$ 。

5. 根据前述权利要求中任一项的增稠剂体系，其中所述阴离子表面活性剂 A 在增稠剂组合物中的存在浓度使得在不加入聚合物 B 下在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $20\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

6. 根据前述权利要求中任一项的增稠剂体系，其中所述聚合物 B 在增稠剂组合物中的存在浓度使得在不加入阴离子表面活性剂 A 下在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $5\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的增稠剂体系在制备增稠剂组合物中的用途。

8. 一种制备增稠剂组合物的方法，其包括：

- (a) 提供如权利要求 1-7 中任一项所定义的至少一种表面活性剂 A 和至少一种聚合物 B，
- (b) 制备所提供的阴离子表面活性剂 A 在含水介质中的溶液，

(c) 制备所提供的聚合物 B 在含水介质中的溶液，和
(d) 混合所制备的表面活性剂 A 溶液和聚合物 B 溶液，
其中所述聚合物 B 在所述增稠剂组合物中的浓度小于所述聚合物的重叠浓度 c^* 。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述聚合物 B 在所制备的增稠剂组合物中的浓度为至少 $0.1 \cdot c^*$ 。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中所述聚合物 B 在所制备的增稠剂组合物中的浓度为 $0.3\text{-}0.7 \cdot c^*$ 。

11. 根据权利要求 8-10 中任一项的方法，其中在步骤 b)中制备的阴离子表面活性剂 A 溶液在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

12. 根据权利要求 8-10 中任一项的方法，其中在步骤 c)中制备的聚合物 B 溶液在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

13. 根据权利要求 8-10 中任一项的方法，其中在步骤 b)中制备的阴离子表面活性剂 A 溶液在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且在步骤 c)中制备的聚合物 B 溶液在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

14. 一种以 $0.1\text{-}10\%$ 的量包含根据权利要求 1-6 中任一项的增稠剂体系的增稠剂组合物。

15. 根据权利要求 13 的增稠剂组合物在地下矿物油和/或天然气矿的开发和/或开采中的用途。

16. 根据权利要求 13 的增稠剂组合物在洗涤和清洁组合物中的用途。

17. 根据权利要求 13 的增稠剂组合物在皮革和纺织品处理用配制剂中的用途。

18. 根据权利要求 13 的增稠剂组合物在水力流体中的用途。

19. 根据权利要求 13 的增稠剂组合物在表面处理用含水组合物中的用途。

20. 根据权利要求 13 的增稠剂组合物在用于结构和民用工程中的配制剂中的用途。

21. 一种使用根据权利要求 1-5 中任一项的增稠剂体系在酸胶凝剂和钻探泥浆中处理地下地质层的方法。

增稠剂组合物

本发明涉及可以用于含水组合物中，尤其是用于矿物油和天然气矿开发和提取领域中的增稠剂组合物。

含水体系的粘度对许多应用起决定性作用。经常将增稠剂组合物用于水基体系如井处理流体、清洁剂组合物、洗涤组合物、皮革和纺织品处理用配制剂、水力流体等，以提供它们的具体应用所要求的流变性能。

WO 2005/040554 描述了有机化合物，尤其是醇和胺的使用，以增加粘弹性表面活性剂的凝胶的粘度并降低用于确保特定粘度的盐用量。

WO 2005/071038 描述了粘弹性表面活性剂，尤其是内铵盐和季铵化胺的组合物，其包含少量两亲性三嵌段低聚物，该低聚物使剪切后的松弛时间缩短且额外增加该组合物的粘度。

US 2005/0107503 描述了包含粘弹性表面活性剂和疏水改性聚合物的含水组合物，该聚合物的浓度高于其重叠浓度 c^* 并低于其缠结浓度 c_e 。

在本申请的优先权日尚未公布的 EP 061251.6 描述了具有 pH 依赖性粘度的含水增稠剂组合物，其尤其适合矿物油和天然气矿的开发和提取。

本申请的目的是提供以其适合最终用途的增稠作用著称且额外以其提供方法著称的增稠剂组合物，该提供方法避免了在已知增稠剂组合物的提供中发现的问题，尤其是与所用增稠剂和表面活性剂的粘度相关的那些问题。该增稠剂组合物应优选额外在剪切之后在短时间内再次形成凝胶。此外，有利的是该增稠剂体系或增稠剂组合物在宽温度范围内呈均相且保持均相，即所存在的组分不发生分离。均化例如表现在增稠剂体系或增稠剂组合物以清澈流体形式存在。取决于意欲的用途，另一优点可能来自于该增稠剂组合物在低剪切速率下粘稠且无粘弹性这一事实。

已经发现惊人的是该增稠剂组合物的粘度和该类增稠剂组合物的粘度发生降低的温度仅通过以小于其重叠浓度 c^* 的量加入聚合物而显著增加。

因此，本发明提供了一种适合制备增稠剂组合物且由如下组分组成的增稠剂体系：

(A) 至少一种阴离子表面活性剂 A，和

(B) 至少一种具有至少一个疏水基团的聚合物 B，

其中该聚合物 B 在该增稠剂组合物中的浓度小于该聚合物的重叠浓度 c^* 。

聚合物 B 的重叠浓度 c^* 通过该聚合物水溶液(不加入表面活性剂 A)在给定剪切速率下的粘度对浓度的 log 值对数绘图而测定。重叠浓度 c^* 对应于聚合物 B 的如下浓度，该浓度对应于所得函数的两条线性斜率的最佳拟合线的交点。在本发明增稠剂组合物的重叠网络中，聚合物 B 的浓度小于其重叠浓度 c^* 。

由组分 A 和 B 组成的本发明增稠剂体系用于调节本发明增稠剂组合物的流变性能。除了本发明增稠剂体系外，该增稠剂组合物包含水、无机盐和合适的话下述其他组分。

水和盐以外的组分(包括组分 A 和 B)在增稠剂组合物中的用量通常基于该增稠剂组合物的总重量为 0.1-10 重量%，优选 0.5-6 重量%，更优选 2-4 重量%。就此而言，术语“盐”不包括组分 A 和 B 的盐以及合适的话以其盐形式存在的其他有机组分。

在本发明上下文中，术语“粘度”通常涉及动态粘度。测定该粘度的方法下面解释。

术语“流变性能”在本发明上下文中以宽范围意义使用且指粘度和弹性二者，但优选粘度。

本发明的增稠剂体系优选包含阴离子表面活性剂 A，其在可制备增稠剂组合物中的存在浓度应使得在不加入聚合物 B 时在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 20mPa · s。更优选该阴离子表面活性剂 A 在这些条件下的粘度小于 10mPa · s。

本发明增稠剂体系优选包含聚合物 B，其在可制备增稠剂组合物中的存在浓度应使得在不加入阴离子表面活性剂 A 时在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 5mPa · s。

本发明进一步涉及本发明增稠剂体系在制备增稠剂组合物中的用途。

本发明进一步涉及一种制备增稠剂组合物的方法，其包括：

(a) 提供至少一种表面活性剂 A 和至少一种聚合物 B，

(b) 制备所提供的阴离子表面活性剂 A 在含水介质中的溶液，

(c) 制备所提供的聚合物 B 在含水介质中的溶液，和

(d) 混合所制备的表面活性剂 A 和聚合物 B 的溶液，

其中聚合物 B 在所制备的增稠剂组合物中的浓度小于该聚合物的重叠浓度 c^* 。

聚合物 B 在所制备的增稠剂组合物中的浓度优选至少为 $0.1 \cdot c^*$ 。更优选聚合物 B 在所制备的增稠剂组合物中的浓度为 $0.3\text{-}0.7 c^*$ 。

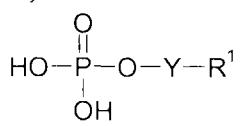
在本发明方法的一个优选实施方案中，在步骤 b) 中制备的阴离子表面活性剂 A 的溶液在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

在本发明方法的另一优选实施方案中，在步骤 c) 中制备的聚合物 B 的溶液在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

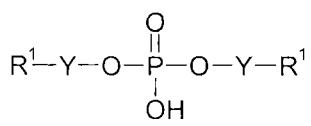
在本发明方法的特别优选实施方案中，在步骤 b) 中制备的阴离子表面活性剂 A 在 100rad/s 的剪切速率下粘度不超过 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且在步骤 c) 中制备的聚合物 B 的溶液粘度不超过 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

制备本发明增稠剂组合物的上述方法的显著特征尤其在于甚至在较高浓度下，表面活性剂 A 的溶液和聚合物 B 的溶液均没有高粘度著称。这确保了呈浓缩物或粉末形式时没有由早期凝胶形成所引起的不良溶解性，正如在常用增稠剂的配制中一样。

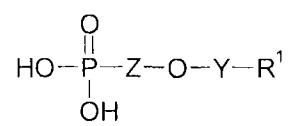
更优选在本发明增稠剂体系和组合物中的阴离子表面活性剂 A 选自通式(I.a)-(I.f)的化合物及其盐：



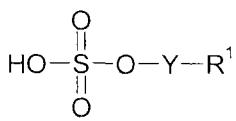
(I.a)



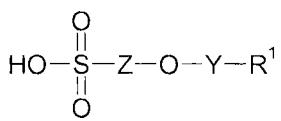
(I.b)



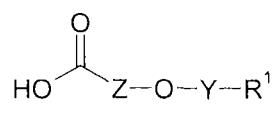
(I.c)



(I.d)



(I.e)



(I.f)

,

其中

R^1 选自线性或支化 $\text{C}_{16}\text{-}\text{C}_{22}$ 烷基、 $\text{C}_{16}\text{-}\text{C}_{22}$ 链烯基、 $\text{C}_{16}\text{-}\text{C}_{22}$ 炔基、 $\text{C}_{15}\text{-}\text{C}_{21}$

烷基羰基、 $C_{15}-C_{21}$ 链烯基羰基和 $C_{15}-C_{21}$ 炔基羰基，
Y为由1-20个亚烷氧基单元组成的基团，和
Z为 C_1-C_4 亚烷基。

当使用化合物(I.a)-(I.f)的盐时，它们除了特定化合物的阴离子外还包含对应的带正电抗衡离子，例如 Na^+ 或 K^+ 。

在本发明上下文中，术语“烷基”包括直链和支化烷基。合适的短链烷基例如为直链或支化 C_1-C_7 烷基，优选 C_1-C_6 烷基，更优选 C_1-C_4 烷基。这些尤其包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、仲丁基、叔丁基等。

在本发明上下文中，术语“ $C_{11}-C_{22}$ 烷基”包括直链和支化烷基。它们优选为直链和支化 $C_{15}-C_{20}$ 烷基，更优选直链和支化 $C_{16}-C_{18}$ 烷基，最优选直链 $C_{16}-C_{18}$ 烷基。它们尤其是主要为线性的烷基，正如在天然或合成脂肪酸和脂肪醇以及羧基合成醇中出现的。它们例如包括正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、肉豆蔻基、十五烷基、棕榈基(=鲸蜡基)、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十二烷基等。

在本发明上下文中， C_8-C_{32} 链烯基，尤其是 $C_{11}-C_{22}$ 链烯基表示可以为单-、二-或多不饱和的直链和支化链烯基。它们优选为直链和支化 $C_{15}-C_{20}$ 链烯基，更优选直链和支化 $C_{16}-C_{18}$ 链烯基，最优选直链 $C_{16}-C_{18}$ 链烯基。它们尤其是主要为线性的链烯基，正如在天然或合成脂肪酸和脂肪醇以及羧基合成醇中出现的。它们尤其包括辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、9,12-十八碳二烯基、9,12,15-十八碳三烯基、9,11,13-十八碳三烯基等以及尤其是油基(9-十八碳烯基)。

在本发明上下文中， $C_{11}-C_{22}$ 炔基表示可以为单-、二-或多不饱和的直链和支化炔基。它们优选为 $C_{15}-C_{20}$ 炔基。它们尤其是主要为线性的炔基。

在本发明上下文中，术语“ $C_{11}-C_{21}$ 烷基羰基”包括如上所定义的直链和支化烷基，其经由羰基(-C(=O)-)键合。这同样应用于术语“ $C_{11}-C_{21}$ 链烯基羰基”和“ $C_{11}-C_{21}$ 炔基羰基”。

通式(I.a)-(I.f)化合物的基团 R^1 平均具有优选至多1个，更优选至多0.5

个，尤其是至多 0.2 个支链。基团 R^1 尤其各自独立地选自棕榈基、硬脂基、油基、亚油基、二十烷基、二十碳烯基、二十二烷基、二十二碳烯基、异硬脂基、2-己基癸基、2-庚基癸基、2-庚基十一烷基和 2-辛基十二烷基。

通式(I.a)-(I.f)化合物中的基团 Y 优选选自通式(II)的基团：



其中亚烷氧基单元的顺序是根据需要的，以及

x^1 和 x^2 各自独立地为 0-20 的整数，其中 x^1 和 x^2 之和为 1-20。

x^1 与 x^2 之比在所存在的通式(I.a)-(I.f)的表面活性剂上平均优选至少为 2:1。在本发明组合物的特殊实施方案中，通式(II)的聚(亚烷氧基)基团仅由亚乙氧基单元组成。 x^2 因此尤其为 0。

在通式(I.a)-(I.f)化合物中，阴离子源(anionogenic)基团与基团 R^1 的亚烷氧基单元之比优选为 1:2 至 1:10。就此而言，阴离子源基团指具有酸性质子且在碱性条件下形成阴离子基团的那些基团。当代替式(I.a)-(I.f)化合物使用其盐时，上述比例相应地涉及阴离子基团。

表面活性剂 A 优选选自通式(I.a)或(I.b)化合物。表面活性剂 A 更优选选自式 (I.a)化合物。

按照本发明使用的通式(I.a)和(I.b)的表面活性剂例如可以通过使磷酸或合适的磷酸衍生物如 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、聚磷酸($H_3PO_4 \times (HPO_3)_n$ ，其中 $n \geq 1$)或偏磷酸($(HPO_3)_n$ ，其中 $n > 3$)与合适的式 $R^1-[O-(CH_2)_2]_{x1}[O-CH(CH_3)CH_2]_{x2}-OH$ 的烷氧基化醇或这些烷氧基化醇的混合物(尤其通过天然或合成脂肪醇混合物和羧基合成醇与氧化乙烯和/或氧化丙烯反应所提供)反应而提供。除了无机磷酸外，这通常得到通式(I.a)和(I.b)的磷酸单酯和磷酸二酯的混合物。

本发明增稠剂体系和组合物优选包含作为阴离子表面活性剂 A 的至少一种通式(I.a)的磷酸单酯。优选至少 50%，更优选至少 80%，尤其至少 90% 所存在的表面活性剂 A 选自通式(I.a)化合物。

本发明增稠剂体系有利地包含 50-99.9 重量%，优选 70-99.5 重量%，更优选 80-99 重量% 的阴离子表面活性剂 A。

本发明增稠剂组合物基于本发明组合物中除水和盐以外的组分的总重

量有利地包含 0.5-9.9 重量%，优选 0.7-5.0 重量%，更优选 1-3 重量% 的表面活性剂 A。

本发明增稠剂体系有利地包含 0.1-50 重量%，优选 0.5-30 重量%，更优选 1-20 重量% 的聚合物 B。

本发明增稠剂组合物基于本发明组合物中除水和盐以外的组分的总重量有利地包含 0.001-5 重量%，优选 0.005-3 重量%，更优选 0.01-2 重量% 的聚合物 B。

聚合物 B 在本发明增稠剂组合物中的浓度优选至少为 0.1 c*。更优选聚合物 B 的浓度为 0.2-0.7 c*。

本发明增稠剂体系和组合物中的聚合物 B 优选选自包含至少一个疏水基团和至少一个亲水基团的化合物。

本发明增稠剂体系和组合物中的聚合物 B 优选选自包含至少两个经由桥连亲水基团(α)相互键合的疏水基团 R² 的化合物。

聚合物 B 优选为水溶性的。这些聚合物 B 包含与疏水基团 R² 键合的亲水基团(α)。为此，聚合物 B 同时呈疏水性和亲水性。疏水基团 R² 优选具有对应于表面活性剂 A 的疏水基团 R¹ 的结构。

本发明增稠剂组合物的流变性能通过聚合物(B)，尤其是它们的疏水基团 R²，与表面活性剂 A 的胶束的相互作用确定。这些相互作用是物理疏水-疏水相互作用。这形成重叠网络。

表面活性剂甚至在非常低的浓度下也在水中形成胶束。形成最初胶束的浓度称为临界胶束浓度(cmc)。这通常由表面张力、增溶作用、传导性(在离子表面活性剂中)或 NMR 确定。按照本发明优选使用的离子表面活性剂 A 以较高的临界胶束浓度著称。该类阴离子表面活性剂 A 的临界胶束浓度优选为 1-50mg/l，更优选 15-30mg/l。所述范围涉及在 25°C 下对于对应于使用条件的盐浓度和 pH 测定的浓度。为了形成重叠网络，表面活性剂 A 在增稠剂组合物中的浓度优选高于其临界胶束浓度。

聚合物 B 的疏水基团 R² 平均包含优选至少 14 个，尤其是至少 16 个碳原子。碳原子数的上限通常并不重要且例如为至多 100 个，优选至多 50 个，尤其是至多 35 个。更优选低于 10% 的存在于聚合物 B 中的疏水基团

R^2 包含小于 15 个且多于 23 个碳原子。

优选平均小于 20%，尤其是小于 5% 的所存在的基团 R^2 具有碳-碳双键。

疏水基团 R^2 优选选自线性和支化 C_{12} - C_{22} 烷基、 C_{12} - C_{22} 链烯基或 2-羟基(C_{12} - C_{22} 烷-1-基)。

存在于本发明增稠剂体系中的聚合物 B 的基团 R^2 平均优选具有至多 1 个，更优选至多 0.5 个，尤其是至多 0.2 个支链。尤其是基团 R^2 各自独立地选自棕榈基、硬脂基、油基、亚油基、二十烷基、二十碳烯基、二十二烷基、二十二碳烯基、异硬脂基、2-己基癸基、2-庚基癸基、2-庚基十一烷基、2-辛基十二烷基和 2-羟基棕榈基、2-羟基硬脂基、2-羟基油基、2-羟基亚油基、2-羟基二十烷基、2-羟基二十碳烯基、2-羟基二十二烷基、2-羟基二十二碳烯基和 2-羟基异硬脂基。

优选至少 70% 的聚合物 B 中所存在的基团 R^2 是未支化的。

在具体实施方案中，使用包含至少两个亲水单元(β)的亲水基团(α)。亲水单元(β)可以具有相同或不同的定义。相同的亲水单元(β)总是经由桥接基团(γ)相互键合。不同的亲水单元(β)可以直接相互键合或经由桥接基团(γ)相互键合。

在本发明的优选实施方案中，桥连亲水基团(α)包含作为亲水单元(β)的聚醚单元和/或聚乙烯醇单元。更优选桥连亲水基团(α)由至少 90% 的聚醚单元构成。

在本发明的具体实施方案中，在本发明增稠剂体系中存在的聚合物的亲水单元(β)至少部分选自通式(III)的聚醚单元：



其中亚烷氧基单元的顺序是根据需要的且 y^1 和 y^2 各自独立地为 0-300 的整数，其中 y^1 和 y^2 之和为 10-300。

y^1 和 y^2 之和表示该聚醚链的亚烷氧基单元数且在所存在的所有式(III)的聚醚单元上平均优选具有 20-200，更优选 30-150 的值。

y^1 与 y^2 之比表示亚乙氧基与亚丙氧基单元之比。在所存在的通式(III)的聚醚链上平均， y^1 与 y^2 之比优选至少为 2:1，更优选至少 5:1。

各种亲水性聚醚单元优选没有桥接基团(γ)而相互键合。这些例如包括 EO/PO 嵌段共聚物单元。

在本发明的一个具体实施方案中，式(III)的聚醚链仅由亚乙氧基单元构成。在该实施方案中， y^2 为 0。

在本发明的另一具体实施方案中，亲水基团(α)由经由桥接基团(γ)相互键合的亲水单元(β)组成，其中桥接基团(γ)与构成亲水单元(β)的重复单元在结构上不同。

在本发明组合物中所存在的聚合物B的亲水单元(β)之间的桥接基团(γ)优选选自在侧键之间具有1-10个桥原子的m价，优选2-4价基团，其中该m价基团具有选自-OC(=O)-、-C(=O)OC(=O)-、-OC(=O)O-、-OC(=O)NH-、-NC(=O)NH-、亚烷基、亚链烯基、亚芳基、亚杂环基和亚环烷基的结构单元，其中亚烷基和亚链烯基可以被氧、硫、-NH-和-N(C₁-C₁₀烷基)-间隔一次或几次，其中亚芳基、亚杂环基和亚环烷基可以被C₁-C₄烷基单-或多取代且m为2-4的整数。桥接基团(γ)优选具有-OC(=O)NH-作为端部结构单元。

就此而言，术语“m 价基团”是指桥接基团(γ)能够形成 m 个化学键，其中 m 为整数且优选为 2、3 或 4。

当亚烷基或亚链烯基被一个或多个，例如 1、2、3、4、5、6、7 或 8 个相互独立地选自氧、硫、-NH-和 N(C₁-C₁₀烷基)-的非相邻基团间隔时，该亚烷基或亚链烯基的端部由碳原子形成。这些的实例是-(CH₂)₃N(CH₃)CH₂-、-(CH₂)₃N(C₂H₅)(CH₂)-、-(CH₂)₃-OCH₂-、-(CH₂)₃-O-CH(CH₃)CH₂-、-(CH₂)₂-O(CH₂)₂-OCH₂-、-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-N(CH₃)(CH₂)₃-、-CH₂)₂N[CH(CH₃)₂]CH₂-、-(CH₂)₂-N(C₂H₅)CH₂-、-(CH₂)₂N(CH₃)CH₂-、-CH₂)₂OCH₂-、-(CH₂)₂OCH₂CH₂-、-(CH₂)₃-SCH₂-、-(CH₂)₃-S-CH(CH₃)CH₂-、-(CH₂)₂S(CH₂)₂-SCH₂-、-(CH₂)₂SCH₂-和-(CH₂)₂SCH₂CH₂-。

当 m 价基团(γ)的价态大于 2 时，这能使聚合物 B 支化。此时聚合物(B)还可包含不止两个疏水基团 R²。

聚合物 B 优选包含 2-6 个，更优选 2-4 个疏水基团 R²。

存在的聚合物 B 的分子量的优选范围通过将所存在的疏水基团 R² 数乘以 1500-8000g/mol 的值得到。

本发明增稠剂体系中存在的聚合物 B 优选平均具有 3000-50 000g/mol, 更优选 5000-30 000g/mol 的分子量。

按照本发明使用的聚合物 B 例如可以通过使多异氰酸酯、多元醇、多胺、多羧酸与合适的烷氧基化醇如式 $R^2-[O-(CH_2)_2]_{y1}[O-CH(CH_3)CH_2]_{y2}-OH$ 的烷氧基化醇或这些烷氧基化醇的混合物反应而提供。这些醇尤其通过脂肪醇的天然或合成混合物和羧基合成醇与氧化乙烯和/或氧化丙烯反应而提供。这通常得到具有不同亚烷氧基单元数的醇的混合物并且可以直接使用。按照本发明使用的聚合物 B 同样可以通过使包含至少两个不同官能基团的化合物与上述醇反应而提供。

聚合物 B 优选由多异氰酸酯或多元醇开始提供。

对于提供聚合物 B 合适的多异氰酸酯, 尤其是二异氰酸酯和三异氰酸酯是下面举例提到的脂族、脂环族、芳脂族和芳族二-或多异氰酸酯。这些优选包括 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 单体二苯基甲烷二异氰酸酯和低聚二苯基甲烷二异氰酸酯(聚合物-MDI)的混合物, 四亚甲基二异氰酸酯, 四亚甲基二异氰酸酯三聚体, 六亚甲基二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 异佛尔酮二异氰酸酯三聚体, 4,4'-亚甲基二(环己基)二异氰酸酯, 苯二亚甲基二异氰酸酯, 四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯, 十二烷基二异氰酸酯, 赖氨酸烷基酯二异氰酸酯(其中烷基为 C₁-C₁₀ 烷基), 1,4-二异氰酸酯基环己烷或 4-异氰酸酯基甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯, 更优选六亚甲基二异氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

对于提供聚合物 B 合适的二醇是通常具有约 1-30 个, 优选约 2-20 个碳原子的直链和支化的脂族和脂环族醇。这些包括 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,2-庚二醇、1,7-庚二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,2-壬二醇、1,9-壬二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,4-丁二醇、频哪醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚亚烷基二醇、

环戊二醇、环己二醇等。

对于提供聚合物 B 合适的三醇例如为甘油、1,2,4-丁三醇、正戊烷-1,2,5-三醇、正戊烷-1,3,5-三醇、正己烷-1,2,6-三醇、正己烷-1,2,5-三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷。合适的三醇此外还有羟基羧酸与三元醇的酯。这些优选为羟基羧酸如乳酸、羟基硬脂酸和蓖麻油酸的甘油三酯。包含羟基羧酸甘油三酯的天然混合物也是合适的，尤其是蓖麻油。优选的三醇是甘油和三羟甲基丙烷。

对于提供聚合物 B 合适的高级多元醇例如为糖醇及其衍生物如赤藓醇、季戊四醇、二季戊四醇、苏糖醇、肌醇和山梨醇。多元醇与氧化烯如氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物也是合适的。还可以使用数均分子量为约 400-6000g/mol，优选 500-4000g/mol 的更高分子量多元醇。这些例如包括基于脂族、脂环族和/或芳族二-、三-和/或多羧酸与二-、三-和/或多元醇的聚酯醇以及基于内酯的聚酯醇。这些还包括例如可以通过环醚的聚合或通过氧化烯与起始剂分子反应而得到的聚醚醇。这些还包括本领域熟练技术人员已知的具有端羟基的常规聚碳酸酯，其可以通过上述二醇或双酚如双酚 A 与光气或羧酸酯反应而得到。 α,ω -聚酰胺醇、 α,ω -聚(甲基)丙烯酸甲酯二醇和/或 α,ω -聚(甲基)丙烯酸丁酯二醇如 Goldschmidt 的 MD-1000 和 BD-1000 也是合适的。

对于提供聚合物 B 合适的二羧酸例如为草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷- α,ω -二甲酸、十二烷- α,ω -二甲酸、顺式-和反式环己烷-1,2-二甲酸、顺式-和反式环己烷-1,3-二甲酸、顺式-和反式环己烷-1,4-二甲酸、顺式-和反式环戊烷-1,2-二甲酸、顺式-和反式环戊烷-1,3-二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸及其混合物。

上述二羧酸还可以被取代。合适的取代二羧酸可以具有一个或多个优选选自如开头所定义的烷基、环烷基和芳基的基团。合适的取代二羧酸例如为 2-甲基丙二酸、2-乙基丙二酸、2-苯基丙二酸、2-甲基琥珀酸、2-乙基琥珀酸、2-苯基琥珀酸、衣康酸、3,3-二甲基戊二酸等。

二羧酸可以直接使用或以衍生物形式使用。合适的衍生物是酸酐及其

低聚物和聚合物，单酯和二酯，优选单-和二烷基酯，以及酰卤，优选酰氯。合适的酯是单-或二甲基酯，单-或二乙基酯，以及高级醇如正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇等的单酯和二酯，还有单-和二乙烯基酯和混合酯，优选甲基乙基酯。

对于提供聚合物B优选的多羧酸是琥珀酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或其单-或二甲基酯。特别优选己二酸。

合适的多胺例如为乙二胺、丙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、聚乙烯亚胺、1,3-丙二胺、N,N-二(氨基丙基)胺、N,N,N-三(氨基乙基)胺、N,N,N',N'-四(氨基乙基)乙二胺、N,N,N',N'',N''-五(氨基乙基)二亚乙基三胺、新戊二胺、六亚甲基二胺、八亚甲基二胺或异佛尔酮二胺。

对于提供聚合物(B)合适的其他化合物是包含至少两个不同官能基团的化合物，例如乙醇胺、N-甲基乙醇胺、丙醇胺、羟基乙酸、乳酸、谷氨酸、天冬氨酸。

在特别优选的实施方案中，聚合物(B)由(a) C₁₄-C₂₂脂肪醇乙氧基化物及其混合物，(b) 聚乙二醇、EO-PO共聚物、三羟甲基丙烷乙氧基化物/三羟甲基丙烷丙氧基化物、甘油乙氧基化物/丙氧基化物及其混合物以及(c) 六亚甲基二异氰酸酯开始提供。

在另一特别优选的实施方案中，聚合物B由(a) 聚乙二醇、EO-PO共聚物、三羟甲基丙烷乙氧基化物/三羟甲基丙烷丙氧基化物、甘油乙氧基化物/丙氧基化物及其混合物以及(b) 1,2-环氧基-C₁₄-C₂₂链烷及其混合物开始提供。

本发明增稠剂组合物除了表面活性剂A和聚合物B外可以包含其他组分。

在本发明的优选实施方案中，增稠剂组合物额外包含至少一种线性或支化C₆-C₁₈一元醇(C)。该一元醇优选具有至多1个支链。当本发明增稠剂组合物中存在多种C₆-C₁₈一元醇(C)时，它们平均优选具有至多0.5个，更优选至多0.2个支链。优选的C₆-C₁₈一元醇(C)例如为正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一烷醇和正十二烷醇。

在该优选实施方案中，本发明增稠剂组合物基于本发明组合物中除水以外的组分总重量有利地包含 0.1-20 重量%，优选 0.5-15 重量%，更优选 1-8 重量% 的 C₆-C₁₈ 一元醇(C)。

在具体实施方案中，本发明增稠剂组合物额外包含至少一种通式(IV)的非离子表面活性剂(D)：



其中亚烷氧基单元的顺序是根据需要的，

R³ 选自 C₁₂-C₂₂ 烷基、C₁₂-C₂₂ 链烯基、C₁₂-C₂₂ 炔基、C₁₁-C₂₁ 烷基羧基、C₁₁-C₂₁ 链烯基羧基和 C₁₁-C₂₁ 炔基羧基，和

z¹ 和 z² 各自独立地为 0-20 的整数，z¹ 和 z² 之和为 1-20。

存在于该增稠剂组合物中的通式(IV)的非离子表面活性剂的基团 R³ 优选平均具有不超过 1 个，特别优选不超过 0.5 个，尤其不超过 0.2 个支链。基团 R³ 尤其各自独立地选自棕榈基、硬脂基、油基、亚油基、二十烷基、二十碳烯基、二十二烷基、二十二碳烯基、异硬脂基、2-己基癸基、2-庚基癸基、2-庚基十一烷基和 2-辛基十二烷基。

存在于本发明组合物中的非离子表面活性剂(D)具有由以任何所需顺序相互连接的 z¹ 个亚乙氧基和 z² 个亚丙氧基组成的(聚)亚烷氧基。

按照本发明使用的通式(IV)的非离子表面活性剂例如通过脂肪醇的天然或合成混合物和羧基合成醇与氧化乙烯和/或氧化丙烯反应而提供。因此通常得到具有不同亚烷氧基单元数的式(IV)化合物的混合物。这些可以作为混合物用于本发明组合物中。

z¹ 和 z² 之和在存在的通式(IV)化合物上平均优选为 1-10，特别优选 3-9。具体而言，存在于该增稠剂组合物中的各通式(IV)的非离子表面活性剂对于 z¹ 和 z² 之和具有 1-10，更优选 3-9 的值。

z¹ 与 z² 之比在存在的通式(IV)的非离子表面活性剂上平均优选至少为 2:1。在本发明增稠剂组合物的特殊实施方案中，通式(IV)的表面活性剂的(聚)亚烷氧基仅由亚乙氧基单元组成。因此，z² 尤其为 0。

在另一特殊实施方案中，本发明增稠剂组合物额外包含至少一种不同于 C₆-C₁₈ 一元醇(C)的水溶混性溶剂(E)。该溶剂(E)优选具有小于 400g/mol

的分子量。

合适的水溶混性溶剂(E)例如为氧化乙烯和/或氧化丙烯的均聚低聚物和杂聚低聚物，例如乙二醇或丙二醇，醇类，例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁基单乙二醇、丁基二甘醇、丁基三甘醇、苯氧基乙醇、苯氧基丙醇或邻仲丁基苯酚，N-烷基吡咯烷酮如N-甲基吡咯烷酮，以及碳酸亚烷基酯。

取决于意欲用途，本发明增稠剂组合物可以任选包含其他组分如盐、金属氧化物颗粒、络合剂、碱、酸、生物杀伤剂或防冻剂。

本发明增稠剂组合物特别优选用于在地下矿物油和/或天然气矿的开发和/或开采中使用的流体中。它们用于调节这些流体的流变性能。这些流体例如为用于如下的处理流体：炸裂岩层、酸处理岩层(酸化)、钻井过程中的应用、翻新、改道料流、控制渗透性和阻断水。它们优选为酸胶凝剂或钻探泥浆。

取决于其中所存在的组分的浓度，本发明增稠剂组合物能够使用少量即可将处理过程中处理流体的粘度保持在宽温度范围内所要求的粘度范围内。

在上述处理流体中所要求的粘度范围通常在 100s^{-1} 的剪切速率下为 $50\text{-}100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。本发明增稠剂组合物在 50°C ，优选 60°C 和更高的温度下的粘度高于 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

本发明进一步提供了一种使用本发明增稠剂组合物处理地下岩层，尤其是在酸胶凝剂和/或钻探泥浆中处理地下岩层的方法。

在本发明上下文中，术语“酸胶凝剂”用于相对高度粘稠的酸性处理流体，这些流体用于地下岩层的酸处理。

在本发明上下文中，术语“钻探泥浆”用于相对高粘度的处理流体，这些流体用于在钻探操作过程中冲洗井孔。

本发明进一步提供了本发明增稠剂组合物在洗涤和清洁组合物中的用途。

洗涤和清洁组合物除了本发明增稠剂组合物外还包含至少一种液体或固体载体和合适的话常规添加剂。

合适添加剂的实例包括：

- 助洗剂和第二助洗剂，例如聚磷酸盐、沸石、聚羧酸盐、膦酸盐、柠檬酸盐、络合剂，
- 离子表面活性剂，例如烷基苯磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐和其他醇硫酸盐/醚硫酸盐、磺基琥珀酸盐，
- 其他非离子表面活性剂，例如烷基氨基烷氧基化物和烷基聚葡萄糖苷，两性表面活性剂，例如烷基氧化胺，内铵盐，
- 荧光增白剂，
- 颜色转移抑制剂，例如聚乙烯基吡咯烷酮，
- 标准化试剂，例如硫酸钠、硫酸镁，
- 去污剂，例如聚醚/聚酯，羧甲基纤维素，
- 结垢抑制剂，例如聚丙烯酸盐，丙烯酸和马来酸的共聚物，
- 由漂白剂如过硼酸盐或过碳酸盐，附加助漂剂如四乙酰基乙二胺，附加漂白稳定剂组成的漂白体系，
- 香料，
- 泡沫抑制剂，例如硅油、醇丙氧基化物(尤其在液体洗涤组合物中)，
- 酶类，例如淀粉酶、脂酶、蛋白酶或羧化酶，
- 碱给体，例如偏硅酸五钠或碳酸钠。

同样可以存在本领域熟练技术人员已知的其他成分。

液体洗涤组合物可额外包含溶剂，例如乙醇、异丙醇、1,2-丙二醇或丁二醇。

凝胶状洗涤组合物额外包含增稠剂，例如多糖和轻度交联的聚羧酸酯(例如 BF Goodrich 的 Carbopol^(R)牌号)。

在硬表面用清洁剂如仅作为几个举例的酸性清洁剂、中性清洁剂、机用餐具洗涤剂、金属脱脂剂、玻璃清洁剂、地板清洁剂中，本发明增稠剂组合物与下述添加剂组合使用，后者的存在量为 0.01-40 重量%，优选 0.1-20 重量%：

- 离子表面活性剂，例如烷基苯磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、其他醇硫酸盐/醚硫酸盐、磺基琥珀酸盐，
- 其他非离子表面活性剂，例如烷基胺烷氧基化物和烷基聚葡萄糖苷，包括

本发明的 C₁₃-C₁₅ 烷基聚葡萄糖苷，

- 两性表面活性剂，例如烷基氧化胺，内铵盐，
- 助洗剂，例如聚磷酸盐、聚羧酸盐、膦酸盐、络合剂
- 分散剂，例如萘磺酸缩合物、聚羧酸盐，
- 酶类，例如脂酶、淀粉酶、蛋白酶、羧化酶，
- 香料
- 染料
- 生物杀伤剂，例如异噻唑啉酮，2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇
- 由漂白剂如过硼酸盐、过碳酸盐，附加助漂剂如四乙酰基乙二胺，附加漂白稳定剂组成的漂白体系
- 加溶剂，例如枯烯磺酸盐、甲苯磺酸盐、短链脂肪酸、烷基/芳基磷酸盐
- 溶剂，例如短链烷基低聚二醇，醇如乙醇或丙醇，芳族溶剂如甲苯或二甲苯，N-烷基吡咯烷酮，碳酸亚烷基酯
- 增稠剂，例如多糖和轻度交联的聚羧酸酯(例如 BF Goodrich 的 Carbopol^(R)牌号)。

用于硬表面的清洁剂通常但不绝对为含水的且以微乳液、乳液或溶液形式存在。

此外，本发明增稠剂组合物例如适合用于皮革和纺织品处理用配制剂、水力流体、表面处理用配制剂、用于建筑结构和民用工程中的含水配制剂中。

本发明参考图 1-7 详细说明。

图 1 说明本发明增稠剂组合物在水和盐以外的组分的不同浓度下在 25°C 的温度下的动态粘度。

图 2 说明本发明增稠剂组合物在水和盐以外的组分的不同浓度下在 60°C 的温度下的动态粘度。

图 3 说明本发明增稠剂组合物在水和盐以外的组分浓度为 2%、形变为 10% 且温度为 25°C 下的振荡流变行为。弹性向量值(G')以■表示。粘性向量值(G'')以●表示。动态粘度大小 |η*| (Pa · s)以▲表示。

图 4 说明本发明增稠剂组合物在水和盐以外的组分浓度为 2%、形变

为 10%且温度为 60°C 下的振荡流变行为。弹性向量值(G')以■表示。粘性向量值(G'')以●表示。动态粘度大小 $|\eta^*|$ (Pa · s)以▲表示。

图 5 说明按照本发明使用的聚合物 B 的水溶液在不同浓度下的流变性能和可由其得到的聚合物 B 的重叠浓度。

图 6 说明按照本发明使用的表面活性剂 A 的水溶液在不同浓度和 25°C 的温度下的流变性能。

图 7 说明按照本发明使用的表面活性剂 A 的水溶液在不同浓度和 60°C 的温度下的流变性能。

本发明参考非限制性实施例如下更详细地解释。

实施例

1. 测试方法

在恒定的线性剪切下剪切粘度的测量在校正的恒温 RheoStress RS 150 型锥板流变仪(锥 d=60mm/0.5°)上进行。

振荡剪切试验在校正的恒温 Physika MCR 型锥板流变仪(锥 d=50mm, 2°)上进行。样品的线性-粘弹性范围在 25°C 的温度下直到剪切幅度为约 60% 测定或在 60°C 的温度下直到剪切幅度为约 20% 测定。然后, 以频率依赖性方式, 即在 0.1-100s⁻¹ 的频率范围内在 10% 的剪切下分析样品。

2. 制备实施例

a) 按照本发明使用的表面活性剂 A(A1)

使油醇与约 4.5 当量氧化乙烯在 KOH 存在下反应。这得到 OH 数为 124mg KOH/g 的乙氧基化物。使所得乙氧基化物与四磷酸以 3:1 的摩尔比反应。将稀氢氧化钠溶液加入反应混合物中, 以得到油醇 · 4.5EO · PO₃Na₂ 水溶液, 其包含 25 重量% 油醇 · 4.5EO · PO₃H₂。

表面活性剂 A1 在 3 重量% KCl 水溶液中的临界胶束浓度(cmc)在中性 pH 下为 21mg/l; 在本发明增稠剂组合物(D1)中的使用条件下, 即在 pH 为 4.3 下, cmc 为 26mg/l。

b) 按照本发明使用的聚合物 B(B1)

包含由 C₁₆-C₁₈ 烷基-[O-(CH₂)₂]₁₄₀] -OH(78 重量%)、聚乙二醇 (PEG 12 000, 20 重量%) 和六亚甲基二异氰酸酯(2 重量%) 的反应得到的聚

合物的反应混合物在 1,2-丙二醇、异丙醇和水的混合物中的 25%溶液。

c) 本发明增稠剂组合物(D1)

将由 86 重量% 表面活性剂 A1、10 重量% 聚合物 B1 和 4 重量% 正辛醇组成的混合物在不同浓度下在 3 重量% KCl 水溶液中均化，然后用盐酸调节 pH 至 4.3。

在 15-90°C 的温度范围内，增稠剂组合物(D1)在本发明浓度范围内以透明液体形式存在。

3. 流变性能的检测

实施例 3.1：本发明增稠剂组合物(D1)的流变性能的检测

通过上述测试方法在锥板流变仪上分析四种包含除水、盐和用于以 1、2、3 和 5 重量% 的量提供组分 B1 的有机溶剂以外的组分的本发明增稠剂组合物(D1)的流变性能；

a) 在 25°C 温度下的结果图示于图 1 中。取决于水、盐和除用于提供组分 B1 的有机溶剂以外的组分的量，外推得到本发明增稠剂组合物的零剪切粘度对于 1% 增稠剂组合物为 4mPa*s，对于 2% 增稠剂组合物为 1500mPa*s，对于 3% 增稠剂组合物为 3200mPa*s 且对于 5% 增稠剂组合物为 10 000mPa*s，在每种情况下基于增稠剂组合物的总重量。

b) 在 60°C 温度下的结果图示于图 2 中。在该温度下，本发明增稠剂组合物的外推零剪切粘度对于 1% 增稠剂组合物为 7mPa*s，对于 2% 增稠剂组合物为 400mPa*s，对于 3% 增稠剂组合物为 1300mPa*s 且对于 5% 增稠剂组合物为 4800mPa*s，在每种情况下基于增稠剂组合物的总重量。

在 25°C 和 60°C 下对本发明增稠剂组合物的流变性能的检测结果表明，甚至基于增稠剂组合物的总重量使用 2 重量% 的除水、盐和用于提供组分 B1 的有机溶剂以外的组分也得到显著增稠作用。该增稠作用也在几百 rad/s 的剪切速率下得以维持。

实施例 3.2：通过振荡流变仪检测本发明增稠剂组合物(D1)的粘弹性能

在 10% 的形变下将包含除水、盐和用于以 2 重量% 浓度提供组分 B1 的有机溶剂以外的组分的本发明增稠剂组合物(D1)进行上述振荡剪切试验。由所得测量结果确定弹性向量(G')和粘性向量(G")并作为频率的函数

作图。由两根所得曲线的交叉点可以按照 US 2005/0107503 确定该组合物的凝胶点。

a) 这些试验在 25°C 温度下的结果示于图 3) 中。对所用本发明增稠剂组合物得到的曲线 G' 和 G" 的交叉点为约 4rad/s。低于该频率，所检测的增稠剂组合物呈粘性，即不呈粘弹性。

b) 这些试验在 60°C 温度下的结果示于图 4) 中。对所用本发明增稠剂组合物得到的曲线 G' 和 G" 的交叉点为约 14rad/s。低于该频率，则所检测的增稠剂组合物呈粘性，即不呈粘弹性。

实施例 3.3：按照本发明使用的聚合物 B(B1)的流变性能的检测

将不同量的组分 B1 在 3.00 重量% KCl 水溶液中均化并使用浓盐酸或 KOH 调节 pH 至 4.3。在锥板流变仪上分析所得组合物。所得测量值对聚合物 B1 的浓度作图。测量系列的作图评价示于图 5 中。如 US 2005/0107503 所述估计重叠浓度。对于按照本发明使用的聚合物 B1，所得曲线导致重叠浓度基于该含水组合物的总重量为 0.45 重量%。

实施例 3.4：按照本发明使用的阴离子表面活性剂 A(A1)的流变性能的检测

将不同量(基于组合物总重量为 1、2、3 和 5 重量%)的由 95.5 重量% 阴离子表面活性剂 A1 和 4.5 重量% 正辛醇组成的混合物在 3 重量% KCl 水溶液中均化并使用浓盐酸或 KOH 调节 pH 至 4.3。在锥板流变仪上分析所得组合物。

a) 在 25°C 温度下的测量结果示于图 6) 中。对于按照本发明使用的表面活性剂 A1，外推得到 1% 组合物的零剪切粘度为 1mPa*s，2% 组合物的零剪切粘度为 3mPa*s，3% 组合物的零剪切粘度为 7mPa*s 且 5% 组合物的零剪切粘度为 50mPa*s，在每种情况下基于该组合物的总重量。

b) 在 60°C 温度下的测量结果示于图 7) 中。对于按照本发明使用的表面活性剂 A1，外推得到 1% 组合物的零剪切粘度为 1mPa*s，2% 组合物的零剪切粘度为 7mPa*s，3% 组合物的零剪切粘度为 40mPa*s 且 5% 组合物的零剪切粘度为 1200mPa*s，在每种情况下基于该组合物的总重量。

这些测量表明在没有本发明聚合物 B 下，阴离子表面活性剂 A1 在按照本发明使用的量下不能产生显著的粘度，即不能获得 10mPa*s 的粘度。

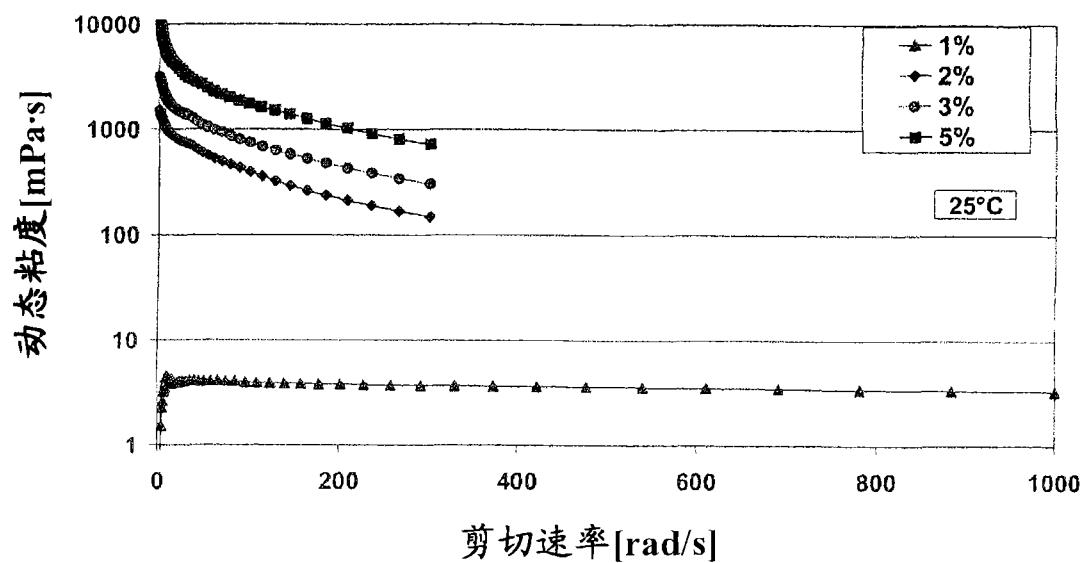


图 1

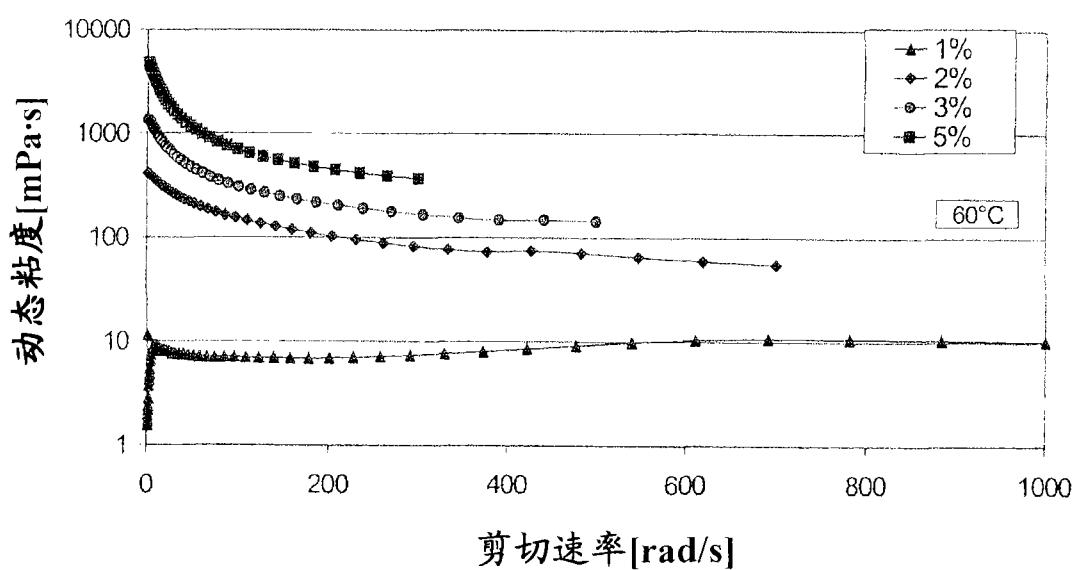


图 2

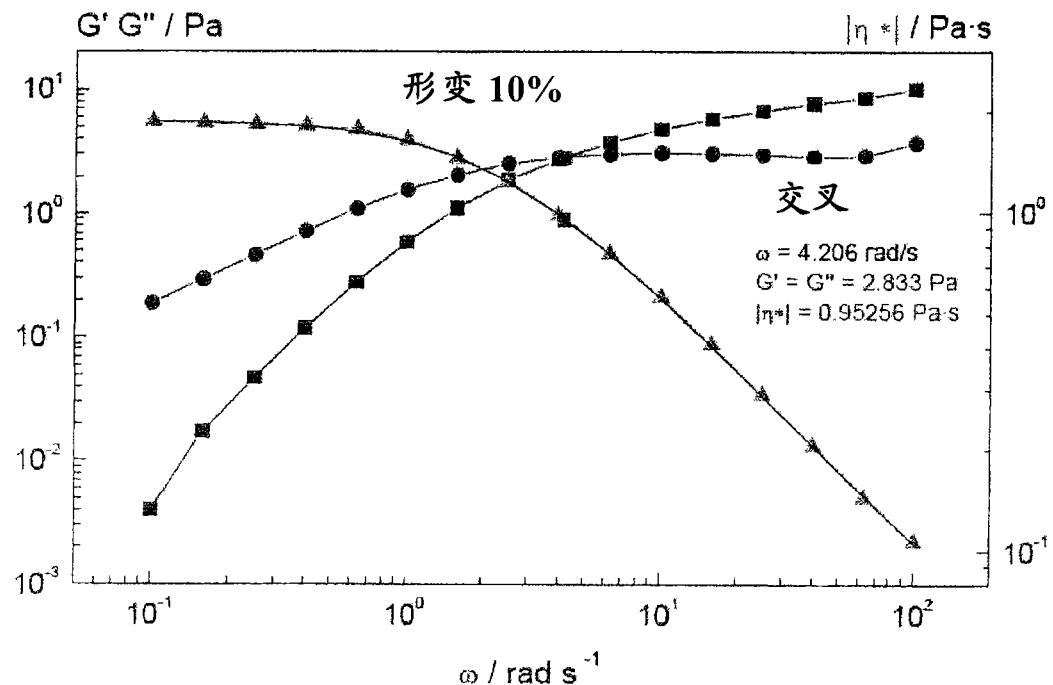


图 3

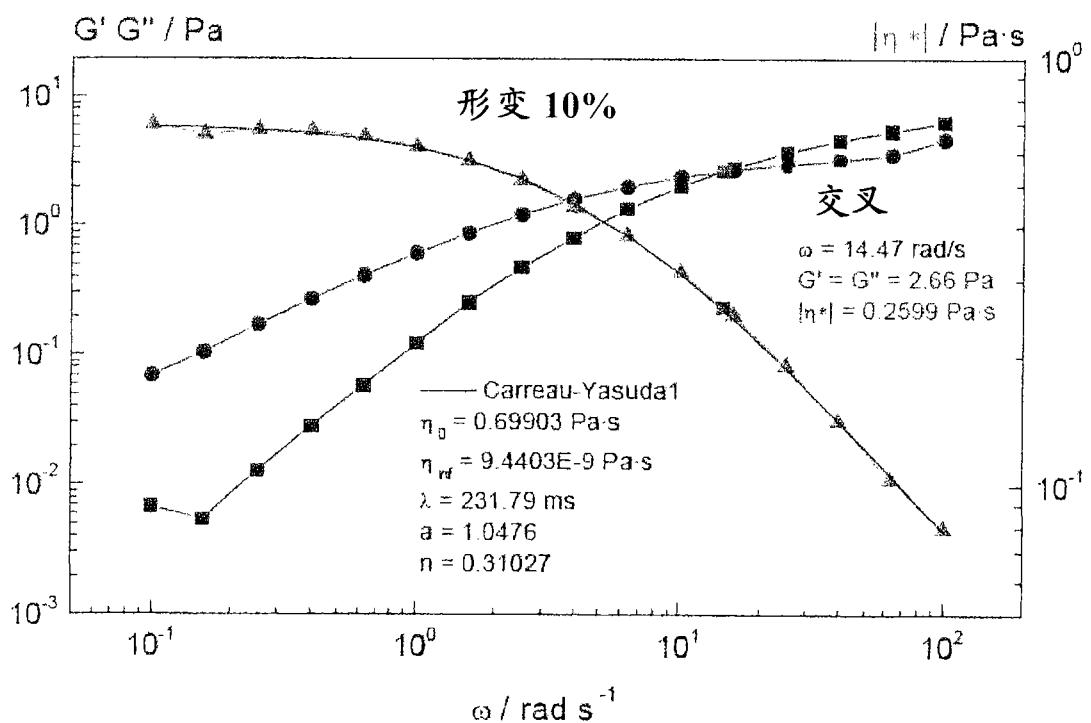


图 4

粘度[mPa·s]

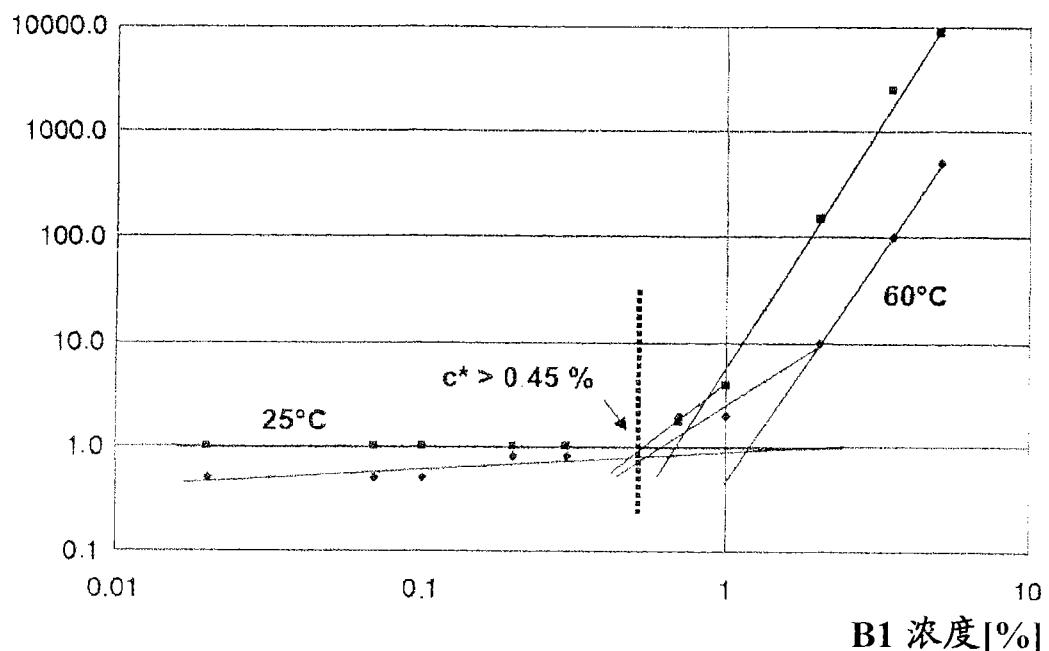


图 5

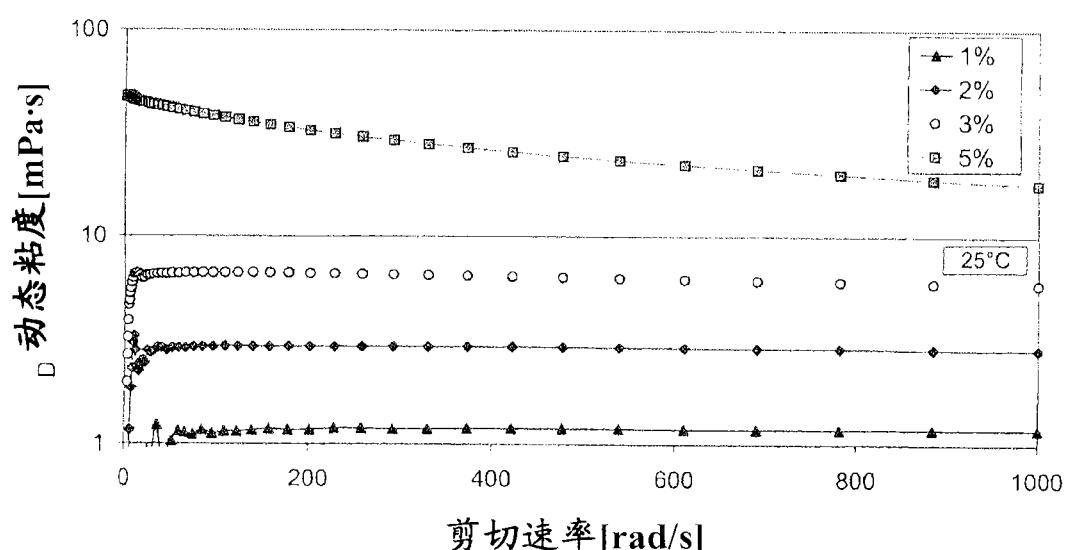


图 6

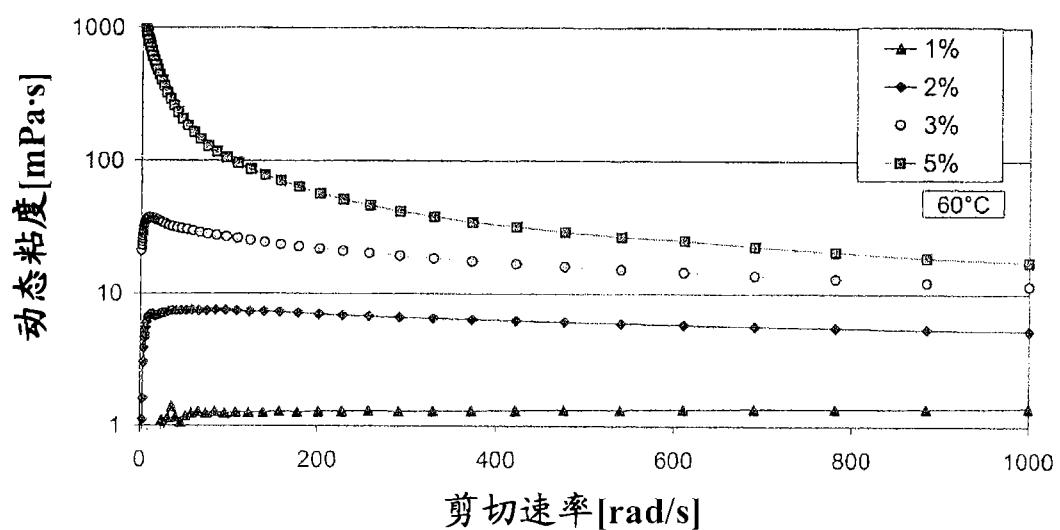


图 7