



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101283043 B

(45) 授权公告日 2011.07.27

(21) 申请号 200680026485.5

(22) 申请日 2006.07.12

(30) 优先权数据

60/701,280 2005.07.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.02.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/064119 2006.07.12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/009917 EN 2007.01.25

(73) 专利权人 西巴特殊化学制品控股公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 宋志强 毛建文

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 陈桢 封新琴

(51) Int. Cl.

C08L 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件

T. Etrych, et. al.. Polyelectrolyte

complex formation and stability when mixing polyanions and polycations in salted media: A model study related to the case of body fluids. European Journal of Pharmaceutical Sciences 25 2-3. 2005, 25(2-3), 281-288.

审查员 封志强

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用作高离子强度盐溶液增稠剂的聚电解质络合物

(57) 摘要

一种能够增粘或增稠水性高含盐体系的聚电解质络合物组合物,它包含至少一种阴离子聚合物和至少一种阳离子聚合物在含无机盐水性介质中的混合物。所述阴离子聚合物和阳离子聚合物分别可以是线性水溶性的、交联水溶性的或交联水不溶性的或可溶胀的。

1. 一种能够增粘或增稠水性高含盐体系的聚电解质络合物组合物,所述聚电解质络合物组合物包含至少一种阴离子聚合物和至少一种阳离子聚合物在含无机盐的水性介质中的混合物,其中所述阴离子聚合物的电荷密度大于用于制备该阴离子聚合物的阴离子单体的电荷密度的 50%,或所述阴离子聚合物具有大于 2.4meq/g 的活性共聚物,以及所述阳离子聚合物的电荷密度大于用于制备该阳离子聚合物的阳离子单体的电荷密度的 35%,或所述阳离子聚合物具有大于 1.6meq/g 的活性聚合物,

其中所述阳离子单体选自二烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基硫酸铵、二烯丙基二甲基磷酸铵、二甲基烯丙基二甲基氯化铵、二乙基烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二(β-羟乙基)氯化铵和二烯丙基二(β-乙氧基乙基)氯化铵、丙烯酸氨基烷基酯、N,N'-二甲基氨基丙基丙烯酰胺及其盐、烯丙胺及其盐、二烯丙基胺及其盐、乙烯基胺及其盐、乙烯基吡啶及其盐,以及上述物质的混合物。

2. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阳离子聚合物和阴离子聚合物各自独立地是线性水溶性的、交联水溶性的或交联水不溶性的或可溶胀的。

3. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物含有羧基、磺酸基团、硫酸基团、亚磷酸基团或磷酸基团,和 / 或它们的盐。

4. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物是 0.1 至 100wt% 的至少一种阴离子单体 I_a、0 至 99.9wt% 的一种或多种其它可共聚单体 II 与任选的 0 至 10wt% 的交联剂的反应产物。

5. 权利要求 4 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物是由均聚至少一种阴离子单体 I_a 得到的,或是由共聚 I_a 与至少一种其它可共聚单体 II 得到的,其中所述阴离子单体选自(甲基)丙烯酸或其盐、马来酸或其酸酐、苯乙烯磺酸或其盐、乙烯基磺酸或其盐、烯丙基磺酸或其盐、丙烯酰胺基丙基磺酸或其盐,或者上述物质的混合物,其中所述羧酸和磺酸的盐用铵阳离子或选自元素周期表 IA、IIA、IB 和 IIB 族的金属阳离子中和。

6. 权利要求 4 的聚电解质络合物组合物,其中所述可共聚单体是丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸的酯。

7. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阳离子聚合物是 0.1 至 100wt% 的至少一种阳离子单体 I_b、0 至 99.9wt% 的一种或多种其它可共聚单体 II 与任选的 0 至 10wt% 的交联剂的反应产物。

8. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阳离子聚合物含有选自以下的基团:伯胺基团、仲胺基团、叔胺基团以及它们的盐,以及季铵盐基团和磷盐基团,以及它们的组合。

9. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阳离子聚合物与阴离子聚合物的比率表示为混合的阳离子聚合物的阳离子电荷比阴离子聚合物的阴离子电荷的摩尔比率 n^+/n^- ,该比率的范围为 0.001 至 1000。

10. 权利要求 9 的聚电解质络合物组合物,其中所述阳离子聚合物与阴离子聚合物的比率表示为混合的阳离子聚合物的阳离子电荷比阴离子聚合物的阴离子电荷的摩尔比率 n^+/n^- ,该比率的范围为 0.1 至 10。

11. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物是弱聚电解质和所述阳离子聚合物是强聚电解质。

12. 权利要求 11 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物包含弱离子羧基和所述阳离子聚合物包含强离子季铵基团。

13. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物是强聚电解质和所述阳离子聚合物是弱聚电解质。

14. 权利要求 13 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物包含强离子硫酸基团、磺酸基团、磷酸基团或膦酸基团,以及所述阳离子聚合物包含弱离子伯胺基团、仲胺基团或叔胺基团。

15. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物是丙烯酸与可共聚单体以范围在 1 至 0.001 之间的摩尔比率共聚的共聚物,以及所述阳离子聚合物是二烯丙基二甲基氯化铵与可共聚单体以范围在 1 至 0.001 之间的摩尔比率共聚的共聚物。

16. 权利要求 1 的聚电解质络合物组合物,其中所述阴离子聚合物是油包水乳液形式的丙烯酸钠共聚物,以及所述阳离子聚合物是二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物。

17. 一种增加权利要求 1 的聚电解质络合物组合物的盐溶液的粘度的方法,包括:

a) 用碱增加所述聚电解质络合物盐溶液的 pH 至 8.0 以上;或

b) 在步骤 a) 之后,用酸将所述聚电解质络合物盐溶液的 pH 降至 5 以下,然后再用碱将 pH 调回至 8.0 以上。

18. 制备权利要求 1 中所限定的聚电解质络合物组合物的增稠水性含无机盐溶液的方法,包括:

a) 搅拌混合分别制备的至少一种阴离子聚合物和至少一种阳离子聚合物的高离子强度水溶液,所述高离子强度水溶液在水中包含 0.001 至 50wt% 的无机盐、无机碱或无机酸;或

b) 形成水溶液中的高粘性聚电解质浓缩物或固体沉淀,然后将所述聚电解质浓缩物或沉淀溶于高离子强度水溶液中,或

c) 制备包含颗粒或粉末形式的至少一种阴离子聚合物和至少一种阳离子聚合物的固体共混物,然后将所述固体共混物溶于高离子强度水溶液中,

其中,用于制备该阳离子聚合物的阳离子单体选自二烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基硫酸铵、二烯丙基二甲基磷酸铵、二甲基烯丙基二甲基氯化铵、二乙基烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二(β-羟乙基)氯化铵和二烯丙基二(β-乙氧基乙基)氯化铵、丙烯酸氨基烷基酯、N,N'-二甲基氨基丙基丙烯酰胺及其盐、烯丙胺及其盐、二烯丙基胺及其盐、乙烯基胺及其盐、乙烯基吡啶及其盐,以及上述物质的混合物。

用作高离子强度盐溶液增稠剂的聚电解质络合物

技术领域

[0001] 本发明涉及能够增粘或稠化高含盐体系的聚电解质络合物组合物 (polyelectrolyte complex composition)。该聚电解质络合物组合物由阳离子聚合物和阴离子聚合物组成,所述阳离子聚合物和阴离子聚合物可以是线性水溶性的、交联水溶性的或交联水不溶性的(或可溶胀的)。

背景技术

[0002] 使用高分子量的聚合物,可以实现对水性溶剂和有机溶剂增粘或稠化,从而控制使用这些水性溶剂和有机溶剂作为稀释剂的体系的粘度和流变性能。使用高分子量阳离子和阴离子聚合物或聚电解质作为水基体系 (water-based system) 中的增稠剂是众所周知的。然而,常规的聚合增稠剂或增粘剂通常难以有效增粘具有高离子强度或高含盐量的溶液。对于用作碱可溶性的增稠剂的聚电解质如丙烯酸钠均聚物和共聚物尤其如此。

[0003] 聚电解质主要通过聚合物链上的相同电荷之间的静电排斥来扩展其在溶液中的尺寸,从而实现高溶液粘度和产生增粘效果。而在高离子强度条件下,聚合物链的扩展趋于坍塌。

[0004] 美国专利 4, 497, 923 公开了一种通过混合阴离子聚合物(磺化乙烯-丙烯共聚物)的有机溶液和阳离子聚合物(苯乙烯和乙烯基吡啶的共聚物)的有机溶液以在有机液体中形成共聚体络合物 (interpolymer complex) 来增粘有机液体的方法。在相对较低的固含量下,该共聚体络合物的有机溶液的粘度高于单独的起始溶液的粘度平均值,且该共聚体络合物的有机溶液呈现出对诸如溶剂防雾的目标应用中所需的剪切增稠效果。该专利涉及的是不存在无机盐的非水性体系。

[0005] 美国专利 4, 540, 496 (Exxon) 公开了一类用于高离子强度钻井泥浆 (drilling muds) 的增粘剂的新系列,其基于丙烯酰胺 (AAm)- 苯乙烯磺酸钠 (SSS)- 丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC) 的三元共聚物。这种分子内的离子络合改进了高离子强度石油钻井液 (oil drilling fluids) 的增粘能力。该专利不涉及共聚体络合物。

[0006] 美国专利 4, 584, 339 (Exxon) 公开了一种利用低电荷离子丙烯酰胺共聚物(丙烯酰胺和苯乙烯磺酸钠的共聚物以及丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵的共聚物)的共聚体络合来增加水的粘度的方法。为了避免溶液形式的络合物相分离,沿着聚合物主链的电荷密度应该相对较低。所观察到的粘度增加的机理被认为主要是由于分子间离子键的形成增加了络合物的表观分子量。虽然单独的共聚物组分的粘度显示出通常的剪切稀化性能,但可溶性共聚体络合物的水溶液呈现出膨胀(剪切增稠)流变性能。然而水溶性无机盐的添加会妨碍络合物并且降低粘度。

[0007] 美国专利 4, 942, 189 (Exxon) 教导了利用中和的磺化聚合物(水不溶性的)和苯乙烯/乙烯基吡啶共聚物在水不溶性有机溶剂中的共聚体络合物界面增粘水溶液。当将该有机共聚体络合物溶液与水混合时,由于形成了大量分散于连续水相中的细小的充满水的颗粒,从而导致粘度大大增加。该专利涉及乳化体系。

[0008] 美国专利 4, 970, 260 (Exxon) 公开了用于增粘含盐溶液的低电荷密度聚合物络合物溶液。该聚合物络合物由丙烯酰胺与磺酸盐单体（例如，苯乙烯磺酸钠）的共聚物（作为阴离子聚合物组分）和丙烯酰胺与季铵单体（例如，甲基丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵）的共聚物（作为阳离子聚合物组分）而组成。用于聚合物络合物的阳离子聚合物和阴离子聚合物都是具有低电荷密度的强聚电解质（电荷密度：用于阳离子聚合物的季铵单体 < 35% 和用于阴离子聚合物的磺酸盐单体 < 50%）。要求保护的聚合物溶液包含小于 5% 的低电荷密度共聚体络合物。专利权人宣称高电荷密度共聚体络合物反而不溶于含盐溶液中，因此增粘性能和增稠效果差。还没有研究和公开过通过一种强聚电解质与一种带有相反电荷的弱聚电解质的结合以及两种具有相反电荷的弱聚电解质的结合来形成共聚体络合物的可能性。

[0009] EP-A 0130732 (Halliburton) 公开了一种阴离子聚合物组合物和它在增产地下岩层以提高采油中的用途。该阴离子聚合物组合物包含 < 20% 的阳离子聚合物或两性聚合物作为分散剂以防止该水溶性聚合物的聚集。该阴离子聚合物组合物可以包含一种或多种卤化物盐如氯化钠。通过阴离子聚合物和阳离子聚合物的结合而获得粘度增加的协同效应还没有被观察到，而且这种协同效应也不是发明人所预料和寻求的效应。相反，他们发现阳离子聚合物可在盐水中分散阴离子聚合物，从而解决了与现有技术方法相关的水溶性聚合物聚集的问题。

[0010] 美国专利 4, 839, 166 (L' Oreal) 公开了由不含无机盐的毛发护理组合物中的接枝阳离子纤维素和甲基丙烯酸聚合物的离子相互作用而生成的增稠剂。

[0011] 美国专利 5, 731, 034 (ECC, International) 公开了一种使用阳离子聚电解质 (PolyDADMAC) 和阴离子聚电解质（聚丙烯酸盐）的结合来分散碳酸钙颜料 (CCP) 以涂布纸张的方法。它没有提及对 CCP 分散体的增稠效果。事实上，在颜料分散体的应用中，就相同的固相而言，希望获得低粘度的 CCP 分散体。CCP 实质上是不溶于水的盐。

[0012] 美国专利 6, 077, 887 (Akzo) 公开了通过结合丙烯酸和丙烯酰胺的疏水改性共聚物与疏水改性阳离子纤维素而得到的水溶性聚电解质络合物。该聚电解质络合物所需的单相（水溶性的）性能只有使用疏水改性的聚电解质才能得到。该专利教导聚电解质络合物可以用作水基体系的增稠剂。但没有提及其在含盐溶液中的用途。

[0013] 美国专利 4, 501, 834 (Colgate-Palmolive) 教导了通过两种电荷相反的强聚电解质如聚(2-丙烯酰胺氨基-2-甲基丙烷磺酸)和 DADMAC 聚合物在不含盐的水介质中的共聚体反应，形成水溶性和水不溶性凝胶。呈现出粘度显著增加的共聚体凝胶被认为可用作泡沫增强剂和用在化妆品组合物中，如剃须凝胶 (shaving gels) 和洗发剂。然而，该共聚体络合物不适合于含盐体系，因为盐会妨碍凝胶结构的形成。

[0014] 在许多应用中，需要增粘高含盐体系、高酸性体系或高碱性体系。这些应用包括个人护理中的染发体系，用于提高采油的钻井液 (drilling fluids) 和硬质表面清洗液。常规的聚合增稠剂或增粘剂通常难以有效增粘高离子强度或高含盐量的溶液。

发明内容

[0015] 本发明的一个目的是提供聚电解质络合物 (PEC)，它通过结合电荷相反的聚合物对含盐溶液具有协同粘度提高作用。

[0016] 本发明的另一个目的是提供高电荷密度 PEC,它通过结合一种强聚电解质与一种相反电荷的弱聚电解质对含盐溶液具有协同粘度提高作用。用于这种 PEC 的阳离子聚合物的电荷密度比用于该阳离子聚合物的阳离子单体的电荷密度大 35%,或用于这种 PEC 的阳离子聚合物具有大于 1.6meq/g 的活性聚合物。用于该 PEC 的阴离子聚合物的电荷密度比用于制备该阴离子聚合物的阴离子单体的电荷密度大 50%,或用于该 PEC 的阴离子聚合物具有大于 2.4meq/g 的活性共聚物。

[0017] 本发明的还有一个目的就是提供高电荷密度 PEC,它通过结合两种电荷相反的弱聚电解质对含盐溶液具有协同粘度提高作用。

[0018] 已经令人吃惊地发现,可溶性 PEC 能够在含无机盐水性体系中由高电荷密度聚电解质形成。已经发现通过在低分子量盐(电解质)溶液中混合相反电荷的高电荷密度聚合物形成的聚电解质络合物(PEC)能够获得协同粘度提高作用。在盐水体系中该 PEC 比对应的单独组分聚合物具有更高的粘度。还发现,在有机盐溶液中该 PEC 的粘度随 pH 的增加而增加。pH 对 PEC 溶液粘度的影响是可逆的。当 pH 在 8.0 以上时,粘度随 pH 的增加而增加变得非常显著。本发明的 PEC 可用于高离子强度水溶液体系的增稠或增粘。

[0019] 因此本发明涉及能够增粘或增稠水性高含盐体系的聚电解质络合物组合物,该组合物包含在含无机盐水性介质中的至少一种阴离子聚合物和至少一种阳离子聚合物。该阳离子聚合物和阴离子聚合物各自独立地是线性水溶性的、交联水溶性的或交联水不溶性的或可溶胀的。用于该 PEC 组合物的阴离子和阳离子聚合物都可以是溶液、乳液、分散体、粉末或颗粒 (bead) 形式。

具体实施方式

[0020] 本发明的用于高离子强度溶液的聚电解质络合物增稠剂由 (A) 至少一种水溶性阴离子聚合物和 (B) 至少一种水溶性阳离子聚合物的混合物在 (C) 低分子量盐(或高离子强度)溶液中的相互作用形成。

[0021] 用于本发明 PEC 增稠剂的合适的阴离子聚合物(组分 (A)) 包括但不限于,包含超过 2 个,优选超过 100 个,以及更优选超过 1000 个可电离阴离子基团的聚合物。它们包括但不限于:羧基(或羧酸根)、磺酸基团(或磺酸根)、硫酸基团(或硫酸根)、亚磷酸基团(或亚磷酸根)、磷酸基团(或磷酸根)等等。

[0022] 该阴离子聚合物可以是天然聚合物、改性天然聚合物或合成聚合物。天然阴离子聚合物和改性天然阴离子聚合物的实例是藻酸(或其盐)和羧甲基纤维素。

[0023] 优选的合成阴离子聚合物是由均聚至少一种阴离子单体 I_a 获得的聚合物,或是由共聚 I_a 与至少一种其它可共聚单体 II 得到的聚合物。合适的阴离子单体 I_a 包括但不限于:(甲基)丙烯酸(或其盐)、马来酸(或其酸酐)、苯乙烯磺酸(或其盐)、乙烯基磺酸(或其盐)、烯丙基磺酸(或其盐)、丙烯酰氨基丙基磺酸(或其盐)等等,其中所述羧酸和磺酸的盐用铵阳离子或选自元素周期表 IA、IIA、IB 和 IIB 族的金属阳离子中和。优选铵阳离子是 NH₄⁺ 和 ⁺N(CH₃)₄, 以及优选金属阳离子是 K⁺ 和 Na⁺。

[0024] 合适的水溶性阴离子聚合物是 0.1 至 100wt% (优选 10 至 100wt% 和最优选 50 至 100wt%) 的至少一种阴离子单体 I_a, 与 0 至 99.9wt% (优选 0 至 90wt% 和最优选 0 至 50wt%) 的一种或多种其它可共聚单体 II, 以及任选 0 至 10wt% 的交联剂 III 的反应产物。

[0025] 用于本发明 PEC 增稠剂的合适的阳离子聚合物 (组分 (B)) 包括但不限于:包含超过 2 个、优选超过 100 个和更优选超过 1000 个可电离阴离子基团的聚合物,所述可电离基团包括但不限于:伯胺基团、仲胺基团、叔胺基团以及它们的盐,以及季铵基团和磷盐基团,等等。

[0026] 阳离子聚合物可以是天然聚合物、改性天然聚合物或合成聚合物。天然阳离子聚合物和改性天然阳离子聚合物的实例是壳聚糖(和盐)和阳离子淀粉。优选的合成阳离子聚合物是由均聚至少一种阳离子单体 I_b 获得的聚合物,或是由共聚 I_b 与可共聚单体 II 得到的聚合物。合适的阳离子单体 I_b 包括但不限于:二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基硫酸铵、二烯丙基二甲基磷酸铵、二甲基烯丙基二甲基氯化铵、二乙基烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二(β -羟乙基)氯化铵和二烯丙基二(β -乙氧基乙基)氯化铵、丙烯酸氨基烷基酯如丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯和丙烯酸 7-氨基-3,7-二甲基辛基酯,以及它们的盐,包括它们的烷基季铵盐和苄基季铵盐;N,N'-二甲基氨基丙基丙烯酰胺及其盐、烯丙胺及其盐、二烯丙基胺及其盐、乙烯基胺(由乙烯基烷基酰胺聚合物的水解得到)及其盐、乙烯基吡啶及其盐和它们的混合物。

[0027] 最优选阳离子单体是 DADMAC 和丙烯酸二甲氨基乙酯及其盐,包括它的烷基季铵盐和苄基季铵盐。合适的水溶性阳离子聚合物是 0.1 至 100wt% (优选 10 至 100wt% 和最优选 50 至 100wt%) 的至少一种阳离子单体 I_b , 与优选 0 至 90wt% (最优选 0 至 50wt%) 的一种或多种其它可共聚单体 II, 以及任选 0 至 10wt% 的交联剂 III 的反应产物。

[0028] 适合与阴离子单体 I_a 如(甲基)丙烯酸(或其盐)形成阴离子聚合物和与阳离子单体 I_b 如 DADMAC 形成阳离子聚合物的可共聚单体 II 包括但不限于:选自乙烯基和(甲基)丙烯酸酯-基化合物、其它不饱和化合物如(甲基)丙烯腈和不饱和多官能酸的酯。

[0029] 用于反应物 II 的合适的乙烯基化合物的实例包括但不限于:苯乙烯; C_2 - C_{18} 羧酸的乙烯基酯,如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯; C_2 - C_{18} 羧酸的 N-乙烯基酰胺,如 N-乙烯基乙酰胺,等等。

[0030] 适合作为反应物 II 的所述(甲基)丙烯酸酯基化合物包括但不限于:(甲基)丙烯酸的酯和(甲基)丙烯酸的酰胺。

[0031] (甲基)丙烯酸的酯或(甲基)丙烯酸酯包括:

[0032] 长链和短链(甲基)丙烯酸烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸丙基酯、(甲基)丙烯酸异丙基酯、(甲基)丙烯酸丁基酯、(甲基)丙烯酸戊基酯(amyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异丁基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸戊基酯(pentyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异戊基酯、(甲基)丙烯酸己基酯、(甲基)丙烯酸庚基酯、(甲基)丙烯酸辛基酯、(甲基)丙烯酸异辛基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸壬基酯、(甲基)丙烯酸癸基酯、(甲基)丙烯酸异癸基酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯;

[0033] (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,特别是 C_1 - C_4 烷氧基 C_1 - C_4 烷基(甲基)丙烯酸酯,如丙烯酸丁氧基乙基酯和丙烯酸乙氧基乙氧基乙基酯;

[0034] (甲基)丙烯酸芳氧基烷基酯,特别是芳氧基 C_1 - C_4 烷基(甲基)丙烯酸酯如苯氧

基乙基丙烯酸酯 (如 Ageflex, Ciba Specialty Chemicals) ;

[0035] 单环和多环芳族或非芳族丙烯酸酯,如丙烯酸环己基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸二环戊二烯基酯 (dicyclopentadienyl acrylate)、丙烯酸二环戊基酯 (dicyclopentanyl acrylate)、丙烯酸三环癸基酯、丙烯酸冰片基酯、丙烯酸异冰片基酯 (例如 Ageflex IBOA, Ciba Specialty Chemicals)、丙烯酸四氢化糠基酯 (例如 SR285, Sartomer Company, Inc.)、己内酯丙烯酸酯 (例如 SR495, Sartomer Company, Inc.) 和丙烯酰基吗啉 ;

[0036] 基于醇的 (甲基) 丙烯酸酯,如聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二甘醇丙烯酸酯 ;和各种烷氧基化的烷基酚丙烯酸酯如乙氧基化 (4) 壬基酚丙烯酸酯 (例如 Photomer 4003, Henkel Corp.) ;

[0037] (甲基) 丙烯酸的酰胺如双丙酮丙烯酰胺、异丁氧基甲基丙烯酰胺和叔辛基丙烯酰胺 ;

[0038] 和

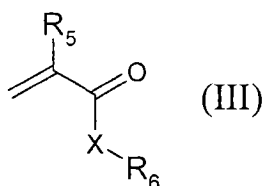
[0039] 多官能不饱和酸的酯如马来酸酯和富马酸酯。

[0040] 对于上述的长链和短链烷基丙烯酸酯,短链烷基丙烯酸酯的烷基具有 6 个或更少的碳原子,而长链烷基丙烯酸酯的烷基具有 7 个或更多的碳原子。

[0041] 合适的单体可以购得,或可以使用本领域已知的反应流程容易地合成。例如,上述的大部分丙烯酸酯单体都可以通过合适的醇或酰胺与丙烯酸或丙烯酰氯反应合成。

[0042] 用作其它可共聚单体 II 的优选化合物的具体实例例如是结构式 III :

[0043]



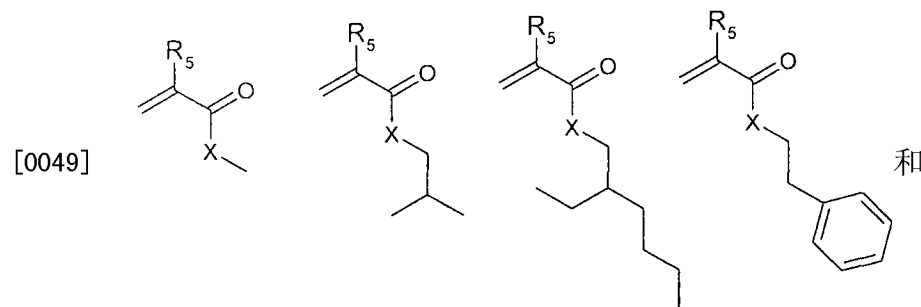
[0044] 其中

[0045] R_5 是 H 或 CH_3 ,

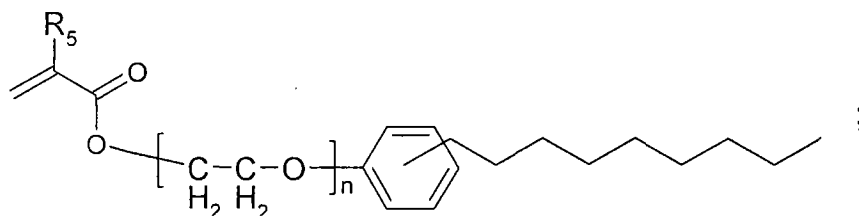
[0046] X 是二价基团 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_7-$ 或 $-\text{NH}-$;

[0047] R_6 是 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基 C_1 - C_6 亚烷基,其中该苯基可以是未取代的或由 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基取代 1 至 3 次,以及该 C_1 - C_6 亚烷基可以由氧隔断一次或多次。

[0048] 特别优选的其它可共聚单体 II 例如是 :



[0050]



[0051] 其中 R_5 和 X 如上所定义, 以及 n 为 1 至 5 的数, 优选为 2 或 3。

[0052] 合适的交联剂 III 可以是多官能的烯键式不饱和单体, 它包括但不限于: 烷氧基化双酚 A 二丙烯酸酯如乙氧基化度为 2 或更多, 优选在 2 至约 30 范围内的乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯 (例如可得自 Sartomer Company, Inc. West Chester, Pa. 的 SR349 和 SR601 和可得自 Henkel Corp., Ambler, Pa. 的 Photomer 4025 和 Photomer 4028), 以及丙氧基化度为 2 或更多, 优选在 2 至约 30 范围内的丙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯。

[0053] 合适的交联剂 III 的优选实例包括亚甲基双丙烯酸酰胺, 季戊四醇 - 二 -、三 - 和四 - 丙烯酸酯, 二乙烯基苯, 聚乙二醇二丙烯酸酯和双酚 A 二丙烯酸酯。

[0054] 用于本发明聚电解质络合物增稠剂的优选阴离子聚合物 (A) 和优选阳离子聚合物 (B) 的制备可以使用各种聚合技术进行, 如溶液聚合、乳液聚合、微乳液聚合、反相乳液 (inverse emulsion) 聚合和 / 或本体聚合, 以及本领域技术人员可使用的其它技术。所述聚合可以在有或者没有自由基引发剂, 以及各种引发剂浓度下进行。还可以使用或不使用聚合调节剂如硝酰基醚或其它类型的硝酰基, 来制备具有无规 (random)、嵌段、交替 (alternating) 或核壳结构的共聚物 (copolymer) 或三元共聚物。

[0055] 合适的聚合物 A 的分子量 (M_w) 为约 10,000 至约 50,000,000, 优选约 100,000 至约 20,000,000。合适的聚合物 B 的分子量为约 1,000 至 5,000,000, 优选约 10,000 至约 3,000,000。

[0056] 可以通过搅拌混合分别制备的聚合物 A 和聚合物 B 的高离子强度溶液制备聚合物 A 和聚合物 B 的络合物。本发明的聚电解质络合物还可以在水溶液中形成为非常高粘性的浓缩物或固体沉淀物。还可以通过固态共混颗粒或粉末形式的聚合物 A 和聚合物 B 制备所述聚电解质络合物。然后将该高粘性物质或沉淀或固体共混物溶于高离子强度水溶液中, 形成本发明聚电解质络合物的增稠的盐溶液或高离子强度溶液。该高离子强度溶液包含约 0.01 至约 10wt% 的由聚合物 A 和聚合物 B 在水性含盐介质中形成的聚电解质络合物。

[0057] 聚合物 B 比聚合物 A 的比率, 以混合的聚合物 B 的阳离子电荷与聚合物 A 的阴离子电荷的摩尔比率 n^+/n^- 表示, 可以为 0.001 至 1000; 优选 0.1 至 10。聚合物 B 与聚合物 A 的重量比可以为 0.01 至 100, 优选 0.1 至 10。取决于所添加的盐的溶解度, 本发明的高离子强度溶液在水中包含约 0.001 至 50wt%、优选约 0.01 至 30wt% 的无机盐、无机碱或无机酸。

[0058] 无机盐的实例包括碱金属和铵的硫酸盐如硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵; 碱金属和铵的磷酸盐如磷酸钠和磷酸铵; 碱金属和铵的硝酸盐或亚硝酸盐如硝酸钠和亚硝酸钠; 碱金属卤化物如氯化钠、氯化钾、氯化铵, 等等。无机酸的实例包括盐酸、硫酸、硝酸等等。无机碱的实例包括氢氧化钠和氢氧化钾。

[0059] 在本发明的一个实施方案中, 通过结合一种强聚电解质与一种相反电荷的弱聚电解质得到一种对含盐溶液具有协同粘度提高作用的高电荷密度 PEC。用于该 PEC 的阳离子

聚合物的电荷密度大于用于阳离子聚合物的阳离子单体的电荷密度的 35%，或用于该 PEC 的阳离子聚合物具有大于 1.6meq/g 的活性聚合物。用于该 PEC 的阴离子聚合物的电荷密度大于用于制备该阴离子聚合物的阴离子单体的电荷密度的 50%，或用于该 PEC 的阴离子聚合物具有大于 2.4meq/g 的活性共聚物。

[0060] 在本发明的一个实施方案中，聚合物 A 是包含弱离子（或可电离）基团诸如羧基的弱聚电解质，以及聚合物 B 是包含强离子基团诸如季铵基团的强聚电解质。

[0061] 在本发明的另一个实施方案中，聚合物 A 是包含强离子基团诸如硫酸根、磺酸根、磷酸根和 / 或膦酸根的强聚电解质，以及聚合物 B 是包含弱离子（可电离）基团诸如伯胺、仲胺和 / 或叔胺基团的弱聚电解质。

[0062] 下列实施例描述了本发明的某些实施方案，但本发明不限于此。应该理解的是，根据本申请公开的内容，在不背离本发明精神或范围的情况下，可以使本申请所公开的实施方案产生很多变化。因此，这些实施例并不意味着限制本发明的范围。相反地，本发明的范围只应取决于所附的权利要求和它们对应的范围。在这些实施例中，除非另有说明，给出的所有份都是重量份。

[0063] 实施例 1

[0064] 该实施例说明该聚电解质络合物 (PEC) 在增稠高浓缩水性盐溶液 (18% Na_2SO_4) 中的协同效应。

[0065] 使用 28% 活性聚合物浓度的丙烯酸钠 (60%) 和丙烯酰胺 (40%) 的交联共聚物油包水形式的微乳液作为阴离子聚合物组分（等于聚酸 A）。该聚酸 A 共聚物包含 60% 的带电单体单元，并且电荷密度为 8.3meq/g 聚合物固体。在室温搅拌下，将 20.0g 的聚酸 A 添加到在 8 盎司玻璃瓶中的 90.2g 的 18% 硫酸钠溶液中，然后继续混合一小时，以确保该共聚物完全溶解。获得的溶液 1A 包含 5.1% 的在 18% Na_2SO_4 溶液中的聚酸 A 共聚物，并具有 7.0 的 pH。

[0066] 使用固体粉末形式 (90.5% 固相) 的二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC) 均聚物作为阳离子聚合物组分（等于聚碱 B）。该聚碱 B 共聚物包含 100% 的带电单体单元，并且电荷密度为 6.2meq/g 聚合物固体。在室温搅拌下，将 5.12g 的聚碱 B 添加到在 8 盎司玻璃瓶中的 90.1g 的 18% 硫酸钠溶液中，然后继续混合一小时，以确保 DADMAC 均聚物粉末完全溶解。获得的水溶液 1B 包含 4.9% 的在 18% Na_2SO_4 溶液中的聚 DADMAC，并具有 6.2 的 pH。

[0067] 搅拌下将 50.1g 的包含 4.9% 聚碱 B 的溶液 1B 添加到在 8 盎司玻璃瓶中的 50.71g 的包含 5.1% 聚酸 A 的溶液 (1A) 中，然后在室温继续混合 1 小时。得到的 PEC 溶液 1C 包含 5.0% 的在 18% Na_2SO_4 溶液中的总聚合物固体 (2.6% 来自聚酸 A 和 2.4% 来自聚碱 B)，并具有 7.0 的 pH。溶液 1C 中的 PEC 的电荷比 (n^+/n^-) 为 70/100。

[0068] 在室温 (约 23°C) 下使用 LV4 测杆 (spindle LV4)，在不同的转速 (rpm) 下测定溶液 1A、1B 和 1C 的布氏 (Brookfield) 粘度并在表 1 中示出。与阳离子聚合物溶液 1B 或阴离子溶液 1A 相比，所述 PEC 体系 1C 显示出大大提高的粘度，该 PEC 体系 1C 包含相似总聚合物浓度的 PEC 溶液 (参见表 1)。该 PEC 盐溶液 1C 还显示出期望的假塑性流变性能，即它显示出随剪切速率的增加而降低的粘度。

[0069] 表 1. 在 18% Na_2SO_4 盐溶液中的 5.1% 阴离子聚合物 A、4.9% 阳离子聚合物 B 和 5% PEC 的 A+B (B/A = 1, 重量比) 溶液的布氏粘度与剪切速率 (LV4 测杆, rpm) 的比较。

[0070]

测杆速度, rpm	聚酸 A	聚碱 B	A 和 B 的 PEC
	布氏粘度(LV4 测杆), cps		
	24°C	24°C	25°C
3	2000	22000	30600
6	2200	15000	21600
12	2100	10300	15000
30	1980	5900	9180
60	1780	3750	6260

[0071] 实施例 2

[0072] 该实施例说明 pH 对本发明的聚电解质络合物 (PEC) 增稠水性高浓度盐溶液 (18% Na₂SO₄) 能力的影响。用 25% 的 NaOH 溶液和 95.8% 的 H₂SO₄ 溶液分别将实施例 1 中制备的溶液 1A、1B 和 1C 的 pH 向上和向下调整。在各个 pH 调整和充分混合结束后, 测定溶液的布氏粘度 (BV)。如表 2 中所示, 所述 PEC 的增稠效果随 pH 的增加而增加。当 pH 高于 9.5 时, BV 随 pH 的增加开始显著增加。如表 3 中所示, pH 也影响聚酸 A, 但不影响聚碱 B。当用 25% 的 NaOH 溶液向上调整 pH 时, pH 的增加既导致了聚酸溶液 A 的 BV 的增加, 也导致了它与聚碱溶液 B 的络合物 C 的 BV 的增加。pH 对 PEC 溶液 C 的影响要比对聚酸溶液 A 的影响显著的多。这表明, pH 对 PEC 溶液的 BV 的影响主要是由于聚电解质络合物结构的改变。表 4 表明, pH 对 BV 的影响在一定程度上是可逆的 (可能具有滞后现象)。在调整到低 pH (2.7) 以后, 当将 pH 调整回最初的高于 pH 5.0 的较高值时, BV 显著提高。在增加 pH 到起初的 5 以上时, BV 提高显著, 但在 pH 到达 7-9 时, BV 提高变得平稳。

[0073] 表 2. 在 21°C、不同剪切速率 (LV4 测杆 rpm) 下, pH (向上调节) 对在 18% Na₂SO₄ 溶液中的聚电解质络合物 C (5%) 溶液的布氏粘度的影响。

[0074]

测杆速度	pH = 7.07*	pH = 8.52	pH = 9.05	pH = 9.58	pH = 10.00	pH = 10.43
Rpm	布氏粘度(LV4 测杆), cps					
3	36,400	41,800	44,600	54,200	80,000	140,000
6	25,400	28,100	30,700	36,000	50,000	82,000
12	17,400	18,800	20,300	23,600	31,500	51,660
30	10,340	11,100	11,960	13,500	17,450	
60	7,130	7,490	8,030	8,920	11,530	

[0075] 表 3. pH 对在 18% Na₂SO₄ 盐溶液中的 5.1% 阴离子聚合物 A、4.9% 阳离子聚合物 B 和 5% PEC 的 A+B (B/A = 1, 重量比) 溶液的布氏粘度的影响。

[0076]

聚酸 A						
pH	7.04	8.66	9.18	9.9	10.53	9.73
BV, cps	16,000	15,200	15,400	21,300	22,000	22,100
聚碱 B						
pH	6.15	11.8				
BV, cps	4,000	4,600				
A+B 的 PEC						
pH	7.07	8.52	9.05	9.58	10.00	10.43
BV, cps	25,400	28,100	30,700	36,000	50,000	82,000

[0077] 表 4. 在 21°C、不同剪切速率 (LV4 测杆, rpm) 下, pH(先向下调节然后向上调节) 对在 18% Na₂SO₄ 溶液中的聚电解质络合物 (5%) 溶液的布氏粘度的影响。

[0078]

向下调节 pH	BV, cps		向上调节 pH	BV, cps	
	1.5rpm	3rpm		1.5rpm	3rpm
pH=10.43		140,000	pH=2.75		2,600
10.09	233,000	160,000	3.03		1,600
9.79	380,000	230,714	3.64		5,400
9.35	280,000	170,000	4.33		12,000
5.39	255,000	152,000	4.65	170,000	106,000
4.67	182,000	112,000	5.26	280,000	175,000
4.19		4,200	6.52	355,000	221,875
2.75		2,600	8.18	380,000	237,500

[0079] 粘度随 pH 调节的向上 - 向下 - 向上的循环 (例如向上至 pH 等于 11, 再回到 pH 为 5, 然后再上升至 pH 等于 9) 增加很多, 使用 NaOH(25%) 和浓 H₂SO₄(96%) 溶液调节 pH。

[0080] 实施例 3

[0081] 该实施例说明聚合物 A 和聚合物 B 可以在很宽的电荷比 (n^+/n^-) 范围内结合来实现协同的粘度提高。

[0082] 在室温搅拌下, 将 55.46g 的类似于实施例 1 中所使用的聚酸 A 添加到在 600ml 烧杯中的 250.0g 的 18% 硫酸钠溶液中, 然后继续混合一小时, 以确保该共聚物完全溶解。得到的溶液 (3A) 包含 5.1% 的在 Na₂SO₄ 溶液中的聚酸 A, 并具有 7.2 的 pH。在室温搅拌下, 将 16.5g 与实施例 1 中所使用的相同的聚碱 B 添加到在 600ml 烧杯中的 290.0g 的 18% 硫酸钠溶液中, 然后继续混合一小时, 以确保该 DADMAC 均聚物粉末完全溶解。获得的溶液 (3B) 包含 4.9% 的在 Na₂SO₄ 溶液中的聚 DADMAC, 并具有 6.2 的 pH。

[0083] 在烧杯中分别混合重量比为 0.21、1.01、1.41、2.01 和 9.40 的溶液 3A ($n^+/n^- = 0/100$) 和 3B ($n^+/n^- = 100/0$), 并搅拌大约 1 小时, 制得 5 个 5% PEC 的 Na₂SO₄ 溶液, 它们的

电荷比 (n^+/n^-) 分别为 15/100、72/100、100/100、100/70 和 100/15;然后在室温储存 2 天,再测定它们的布氏粘度。表 5 给出了在 23°C 下,用 LV4 测杆,以 60rpm 的转速测得的 5 个 PEC 溶液和用于制备该 PEC 的聚酸 A 的 3A 溶液和聚碱 B 的 3B 溶液的布氏粘度。如表 5 所示,与阳离子聚合物溶液 (3B, $n^+/n^- = 100/0$) 或阴离子溶液 (3A, $n^+/n^- = 0/100$) 相比,所述 PEC 溶液具有更高的粘度值,该 PEC 溶液包含相似总聚合物浓度的 PEC 溶液。

[0084] 表 5. 在 16% Na_2SO_4 盐溶液中的 5% PEC 在储存 2 天之后的布氏粘度与电荷比的比较

[0085]

电荷比, n^+/n^-	BV (LV4, 60rpm), cps
0/100	3600
15/100	5540
72/100	6030
100/100	5030
100/70	5340
100/15	2420
100/0	2200

[0086] 实施例 4:

[0087] 本实施例说明可以将用于聚电解质络合物的组分制成可再分散性乳浆形式,从而在添加至含盐溶液,并进一步混合后,能够就地形成 PEC 增稠该含盐溶液。

[0088] 乳浆的制备:在搅拌下,将 35.9g 的 90% 固相颗粒形式的二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC) 均聚物添加至 122.8g 的 28% 活性聚合物浓度的油包水微乳液形式的丙烯酸钠 (60%) 与丙烯酰胺 (40%) 的交联共聚物中,并混合大约 10 分钟。所得到的用于再分散的乳浆能够稳定超过 3 个月,并具有下列性能:

[0089] 外观:乳浆

[0090] 活性聚合物固体:42.0wt%

[0091] pH:7 (5% 在 18% Na_2SO_4 溶液中)。

[0092] 实施例 5

[0093] 该实施例说明在实施例 4 中制备的乳浆能用于就地形成 PEC,用于增稠 18% Na_2SO_4 溶液。

[0094] 将 12.60g 实施例 4 中制备的乳浆 (在使用前充分混合) 添加至包含 93.24g 18% Na_2SO_4 的盐溶液的涡流中,同时用螺旋桨式搅拌器以大约 500 至 1000rpm 的转速搅拌。继续混合约 1 小时。

[0095] 表 6. 高速搅拌 (1000rpm) 制得的 18% 硫酸钠盐溶液中的 5% 聚合物固体溶液的布氏粘度。

[0096]

时间	pH	温度, °C	布氏粘度(LV4 测杆), cps			
			6rpm	12rpm	30rpm	60rpm
刚刚制备	7.0	25	7500	5700	3900	2830
pH 调节后	9.6	25	8400	6450	4340	3100
室温储存 16 小时后		24	27900	17500	9980	6230
室温储存 40 小时后		24	36000	22800	12640	7800
室温储存 110 小时后	9.5	24	36000	23000	12600	7800

[0097] 上表示出, PEC 的增稠效果随 pH 的增加而增加。

[0098] 该 PEC 增稠盐溶液呈现假塑性流变性能(粘度随剪切速率的增加而显著降低)和触变流变性能(粘度随搅拌时间的增加而降低)。它的粘度在刚刚由高速搅拌制得时相对较低,但在储存中静置后,将恢复到高位值。如果该溶液是以低切剪混合如摇动或翻滚制得的,则其初始粘度会比较高。