



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103917624 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201280053197. 4 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2012. 09. 13 C09K 8/62 (2006. 01)
C09K 8/66 (2006. 01)
(30) 优先权数据 C08F 220/00 (2006. 01)
61/533, 884 2011. 09. 13 US C09K 8/035 (2006. 01)
61/533, 887 2011. 09. 13 US C09K 8/60 (2006. 01)
61/578, 259 2011. 12. 21 US C09K 8/68 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 04. 29
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/055110 2012. 09. 13
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/040178 EN 2013. 03. 21
(71) 申请人 路博润高级材料公司
地址 美国俄亥俄
(72) 发明人 杨伟业 K·查理 许瑞仁雷蒙德
P·巴加瓦
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 孙悦

权利要求书6页 说明书31页

(54) 发明名称
表面活性剂响应性分散体聚合的微凝胶

(57) 摘要
披露了稳定的水性组合物，其含有交联的非离子两亲性聚合物，该聚合物能够在表面活性剂的存在下形成屈服应力流体。该屈服应力流体能够悬浮需要悬浮或稳定的粒状物和 / 或液滴形式的不溶材料。

1. 屈服应力流体组合物,其包含水、至少一种非离子型两亲性聚合物和至少一种表面活性剂,其中所述聚合物的浓度为 5wt. %或更低,所述表面活性剂的浓度为 30wt. %或更低,基于所述组合物的总重量计。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物的浓度范围在约 0.5- 约 3wt. %。

3. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述聚合物是由包含至少一种疏水性单体和至少一种亲水性单体的单体混合物制备的。

4. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述聚合物是由包含至少 30wt. %的所述亲水性单体和至少 5wt. %的所述疏水性单体的单体混合物制备的。

5. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述单体混合物包含交联单体,该交联单体以足以以基于所述聚合物的总重量计约 0.01- 约 1wt. %结合入所述聚合物的量存在。

6. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述交联单体含有平均约 3 个能交联的不饱和部分。

7. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述单体混合物包含交联单体,该交联单体以足以以基于所述聚合物的干重量计约 0.01- 约 0.3wt. %结合入所述聚合物的量存在。

8. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种亲水性单体选自至少一种乙烯基内酰胺。

9. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种疏水性单体选自至少一种 C_1 - C_{22} 羧酸的乙烯基酯。

10. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述单体混合物进一步包含缔合单体和/或半疏水性单体。

11. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述乙烯基内酰胺 N- 乙烯基吡咯烷酮,所述乙烯基酯选自甲酸乙烯基酯,乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,丁酸乙烯基酯,异丁酸乙烯基酯,戊酸乙烯基酯,己酸乙烯基酯,2- 甲基己酸乙烯基酯,2- 乙基己酸乙烯基酯,异辛酸乙烯基酯,壬酸乙烯基酯,新癸酸乙烯基酯,癸酸乙烯基酯,叔碳酸乙烯基酯,月桂酸乙烯基酯,棕榈酸乙烯基酯,硬脂酸乙烯基酯,以及它们的混合物,所述(甲基)丙烯酸 C_8 - C_{22} 烷基酯选自甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸山萮酯、以及它们的混合物;以及它们的混合物;所述疏水改性的烷氧基化(甲基)丙烯酸酯选自聚乙氧基化甲基丙烯酸鲸蜡酯,聚乙氧基化甲基丙烯酸鲸蜡硬脂酯,聚乙氧基化(甲基)丙烯酸硬脂酯,聚乙氧基化(甲基)丙烯酸花生醇酯,聚乙氧基化甲基丙烯酸山萮酯(BEM),聚乙氧基化(甲基)丙烯酸蜡醇酯,聚乙氧基化(甲基)丙烯酸二十八烷醇酯,聚乙氧基化(甲基)丙烯酸三十烷醇酯,以及它们的混合物;以及它们的混合物。

12. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该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,以及它们的混合物。

13. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种交联单体选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯,四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯,以及它们的混合物。

14. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种交联单体选自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;以及它们的混合物。

15. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述聚合物是颗粒的形式,该颗粒表现出在

月桂基硫酸钠和 0.1wt. %氯化钠的存在下在线性维度中至少 2.5 倍的平台溶胀。

16. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种表面活性剂选自阴离子型表面活性剂,阳离子型表面活性剂,两性型表面活性剂,非离子型表面活性剂,以及它们的混合物。

17. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种表面活性剂选自阴离子型表面活性剂。

18. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种表面活性剂选自阴离子型表面活性剂和两性表面活性剂。

19. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种阴离子型表面活性剂是乙氧基化的。

20. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种阴离子型表面活性剂含有平均 1-3 摩尔的乙氧基化度。

21. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种阴离子型表面活性剂含有平均 1-2 摩尔的乙氧基化度。

22. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种阴离子型表面活性剂选自十二烷基硫酸盐、月桂基硫酸盐、月桂醇聚醚硫酸盐、以及它们的混合物的钠和铵盐。

23. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种两性表面活性剂是椰油酰胺丙基甜菜碱。

24. 前述权利要求中任一项的组合物,其中该至少一种聚合物和该至少一种表面活性剂基本上不含氧化亚乙基部分。

25. 前述权利要求中任一项的组合物,其中表面活性剂的浓度小于 25wt. %,基于总组合物的重量计。

26. 前述权利要求中任一项的组合物,其中表面活性剂的浓度范围在约 6- 约 20wt. % (以活性物质计),基于总组合物的重量计。

27. 前述权利要求中任一项的组合物,其中阴离子型表面活性剂与两性型表面活性剂之比(以活性物质计)在一方面为 10 :1- 约 2 :1,在另一方面为 9 :1,8 :1,7 :16 :1,5 :1,4.5 :1,4 :1,或 3 :1。

28. 前述权利要求中任一项的组合物,聚合物固体的量范围在约 1- 约 3wt. %,基于总组合物的重量计。

29. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述屈服应力为至少 0.1Pa。

30. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述屈服应力为至少 0.5Pa。

31. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述屈服应力为至少 1Pa。

32. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述组合物能够在 23°C 悬浮尺寸在 0.5-1.5mm 的珠粒至少一个月,其中该珠粒与水之间的比重之差为 +/-0.2 和 0.5 之间。

33. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述组合物能够在 23°C 悬浮尺寸为 0.5-300 μ m 的微囊至少一个月,其中该微囊珠粒与水之间的比重之差为 +/-0.01 和 0.5 之间。

34. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述组合物能够在 23°C 悬浮尺寸在 0.5-1.5mm 的珠粒至少一个月,其中该珠粒材料与水之间的比重之差为 0.2 和 0.5 之间。

35. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述屈服应力基本上独立于 pH 范围在 2-14 的 pH 值。

36. 前述权利要求中任一项的组合物,其中所述屈服应力基本上独立于 pH 范围在 3-10 的 pH 值。

37. 前述权利要求中任一项的组合物,进一步包含云母颗粒。

38. 前述权利要求中任一项的组合物,其具有珠光外观。

39. 前述权利要求中任一项的组合物,其百分比光学透光率为至少 10%。

40. 前述权利要求中任一项的组合物,其中百分比光学透光率为至少 20%。

41. 前述权利要求中任一项的组合物,其在 3 倒秒的剪切速率下的粘度小于 $2\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

42. 前述权利要求中任一项的组合物,其在 0.1-1 倒秒的剪切速率下的剪切变薄指数小于 0.5。

43. 前述权利要求中任一项的组合物,其中在低于固定频率下的临界应力的振荡应力下,它的弹性模量大于粘性模量。

44. 权利要求 1-43 的组合物,其中所述聚合物是分散体聚合物。

45. 权利要求 44 的组合物,其中所述聚合物是由以下聚合的:95-99.5wt. % 的至少一种乙烯基内酰胺和至少一种 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 羧酸的乙烯基酯的组合,其中至少 30wt. % 的所述单体组合选自乙烯基内酰胺,0.05-5wt. % 的至少一种(甲基)丙烯酸 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 烷基酯,任选的至多 5wt. % 的缩合和/或半疏水性单体(所述重量百分比是基于总单体的重量计),和 0.01-1wt. % 的交联单体(基于所述聚合物的干重量计)。

46. 权利要求 45 的组合物,其中所述乙烯基内酰胺是 N- 乙烯基吡咯烷酮,所述乙烯基酯选自甲酸乙烯基酯,乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,丁酸乙烯基酯,异丁酸乙烯基酯,戊酸乙烯基酯,己酸乙烯基酯,2- 甲基己酸乙烯基酯,2- 乙基己酸乙烯基酯,异辛酸乙烯基酯,壬酸乙烯基酯,新癸酸乙烯基酯,癸酸乙烯基酯,叔碳酸乙烯基酯,月桂酸乙烯基酯,棕榈酸乙烯基酯,硬脂酸乙烯基酯,以及它们的混合物,所述(甲基)丙烯酸 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 烷基酯选自甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸山萘酯、以及它们的混合物;以及它们的混合物。

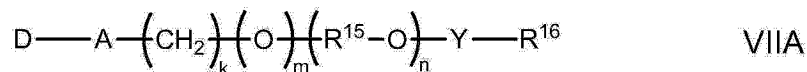
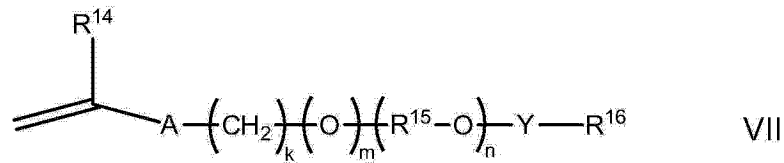
47. 权利要求 46 的组合物,其中所述分散体聚合物是由包含以下的单体混合物聚合的:30-90wt. % 的 N- 乙烯基吡咯烷酮,10-35wt. % 的至少一种乙烯基酯,其选自乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,丁酸乙烯基酯,异丁酸乙烯基酯,戊酸乙烯基酯,己酸乙烯基酯,2- 甲基己酸乙烯基酯,2- 乙基己酸乙烯基酯,异辛酸乙烯基酯,壬酸乙烯基酯,新癸酸乙烯基酯,癸酸乙烯基酯,叔碳酸乙烯基酯,月桂酸乙烯基酯,棕榈酸乙烯基酯,和硬脂酸乙烯基酯,0-35wt. % 的二甲基丙烯酰胺,0.5-5wt. % 的(甲基)丙烯酸 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 烷基酯,其选自甲基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸硬脂酯,甲基丙烯酸山萘酯,以及它们的混合物。

48. 权利要求 47 的组合物,其中所述分散体聚合物是由包含以下的单体混合物制备的:N- 乙烯基吡咯烷酮,乙酸乙烯基酯,和(甲基)丙烯酸 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 烷基酯;以及它们的混合物,所述(甲基)丙烯酸 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 烷基酯选自甲基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸硬脂酯,甲基丙烯酸山萘酯,以及它们的混合物。

49. 权利要求 44-48 任一项的组合物,其中所述分散体聚合物是由包含 60-90wt. % 的 N- 乙烯基吡咯烷酮的单体混合物聚合的。

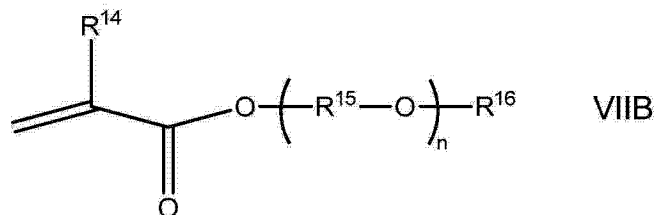
50. 权利要求 45-49 任一项的组合物,其中所述缩合单体包含 (i) 烯属不饱和端基部分;(ii) 聚氧亚烷基中段部分,和 (iii) 含有 8-30 个碳原子的疏水性端基部分。

51. 权利要求 45-50 任一项的组合物,其中所述缩合单体由式 VII 和 VIIA 表示:



其中 R^{14} 是氢或甲基;A 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$;Ar 是二价亚芳基(例如亚苯基);E 是 H 或甲基;z 是 0 或 1;k 是范围在约 0-约 30 的整数,m 是 0 或 1,条件是当 k 是 0 时,m 是 0,且当 k 是 1-约 30 时,m 是 1;D 表示乙烯基或烯丙基部分; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 是聚氧亚烷基部分,其可以是 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} 是选自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 、和它们的组合的二价亚烷基部分;n 是范围在一方面约 2-约 150,在另一方面约 10-约 120,在又一方面约 15-约 60 的整数;Y 是 $-\text{R}^{15}\text{O}-$, $-\text{R}^{15}\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 或 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$; R^{16} 是取代的或未取代的烷基,其选自 C_8-C_{30} 直链烷基, C_8-C_{30} 支化烷基, C_8-C_{30} 碳环烷基, C_2-C_{30} 烷基-取代的苯基,芳烷基取代的苯基,和芳基取代的 C_2-C_{30} 烷基;其中 R^{16} 烷基,芳基,苯基任选地包含一个或多个选自如下的取代基:羟基,烷氧基,苄基,苯乙烯基,和卤素基。

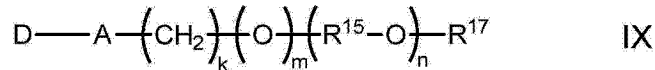
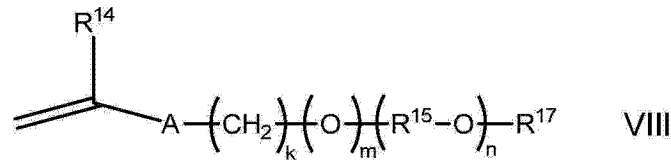
52. 权利要求 45-51 任一项的组合物,其中所述缩合单体由式 VIIA 表示:



其中 R^{14} 是氢或甲基; R^{15} 是独立地选自 C_2H_4 、 C_3H_6 、和 C_4H_8 的二价亚烷基部分,n 表示范围在约 10-约 60 的整数, $(\text{R}^{15}-\text{O})$ 可以以无规或嵌段的构型布置; R^{16} 是取代的或未取代的烷基,其选自 C_8-C_{30} 直链烷基, C_8-C_{30} 支化烷基, C_8-C_{30} 碳环烷基, C_2-C_{30} 烷基取代的苯基,芳烷基取代的苯基,和芳基-取代的 C_2-C_{30} 烷基,其中 R^{16} 烷基,芳基,苯基任选地包含一个或多个选自如下的取代基:羟基,烷氧基,苄基,苯乙烯基,和卤素基。

53. 权利要求 45-52 任一项的组合物,其中所述半疏水性单体包含 (i) 烯属不饱和端基部分;(ii) 聚氧亚烷基中段部分,和 (iii) 选自氢或含有 1-4 个碳原子的基团的端基部分。

54. 权利要求 45-53 任一项的组合物,其中所述半疏水性单体选自式 VIII 和 IX 表示的至少一种单体:



其中 R^{14} 是氢或甲基；A 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ， $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ， $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ， $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ， $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ ，或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ ；Ar 是二价亚芳基（例如亚苯基）；E 是 H 或甲基；z 是 0 或 1；k 是范围在约 0- 约 30 的整数，m 是 0 或 1，条件是当 k 是 0 时，m 是 0，且当 k 是 1- 约 30 时，m 是 1； $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 是聚氧亚烷基部分，其可以是 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} 是选自 C_2H_4 、 C_3H_6 、或 C_4H_8 、和它们的组合的二价亚烷基部分；n 是范围在一方面约 2- 约 150，在另一方面约 5- 约 120，在又一方面约 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部分。

55. 权利要求 45-54 的组合物，其中所述半疏水性单体选自式 VIIIA 和 VIIIB 表示的至少一种单体：



其中 R^{14} 是氢或甲基，“a”在一方面范围在 0 或 2- 约 120，在另一方面约 5- 约 45，在又一方面约 10- 约 25 的整数，“b”是在一方面范围在约 0 或 2- 约 120，在另一方面约 5- 约 45，在又一方面约 10- 约 25 的整数，满足条件“a”和“b”不能同时为零。

56. 权利要求的组合物 55，其中 b 是 0。

57. 权利要求 45-56 的组合物，其中所述缔合单体选自聚乙氧基化（甲基）丙烯酸月桂酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸鲸蜡醇酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸鲸蜡硬脂酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸硬脂酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸花生醇酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸山萘酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸蜡醇酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸二十八烷醇酯，聚乙氧基化（甲基）丙烯酸三十烷醇酯，其中所述单体的聚乙氧基化部分含有约 2- 约 50 个氧化亚乙基单元，所述半疏水性单体选自甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯或聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯，其中所述单体的聚乙氧基化部分含有约 2- 约 50 个氧化亚乙基单元。

58. 权利要求 45-57 的组合物，其中所述交联剂选自具有平均 3 个能交联的不饱和和官能团的单体。

59. 权利要求 45-58 的组合物，其中所述交联剂是季戊四醇三烯丙基醚。

60. 权利要求 44-59 的组合物，其中所述分散体聚合物是在稳定化聚合物的存在下制备的。

61. 权利要求 60 的组合物，其中所述空间稳定剂选自 N- 乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸硬脂酯 / 丙烯酸丁酯的共聚物， $\text{C}_{20}-\text{C}_{24}$ 烷基取代的琥珀酸酐与选自甘油和 / 或含有 2-6 个

甘油单元的聚甘油的多元醇的反应产物的酯,以及它们的混合物。

62. 前述权利要求中任一项的组合物,含有表面活性剂混合物,其中至少 75wt. % 的所述表面活性剂混合物由含有氧化亚烷基部分的表面活性剂组成。

63. 前述权利要求中任一项的屈服应力流体,其包含至少一种交联的基本上非离子型的两亲性聚合物,至少一种表面活性剂和水,其中所述聚合物含有不超过 5wt. % 的离子型单体。

64. 前述权利要求中任一项的组合物,其进一步包含电解质。

65. 权利要求的组合物 64,其中所述所述电解质选自焦磷酸钾,三聚磷酸钾,柠檬酸钠或钾,氯化钙和溴化钙,卤化锌,氯化钡,硝酸钙,氯化钾,氯化钠,碘化钾,溴化钠,和溴化铵,碱金属或铵硝酸盐,和它们的共混物

66. 权利要求 65 的组合物,其中电解质的量范围在约 0.1-约 4wt. %,基于总组合物的重量计。

67. 权利要求 44-66 任一项的组合物,进一步包含不溶材料,粒状材料,或它们的组合。

68. 权利要求 67 的组合物,其中所述粒状材料选自云母,涂覆的云母,颜料,去角质剂,去头屑剂,粘土,可溶胀粘土,合成锂皂石,微海绵体,美容珠粒,美容微囊,薄片,以及它们的混合物。

69. 权利要求 67 的组合物,其中所述粒状材料选自沙粒,烧结的铝土矿,玻璃球,陶瓷材料,聚苯乙烯珠粒,以及它们的混合物。

70. 权利要求 67 的组合物,其中所述不溶材料选自气泡,脂粒,有机硅,以及它们的混合物。

71. 用于钻探地下地层的钻井液,包含权利要求 1-66 中任一项所述的屈服应力流体。

72. 用于压裂地下地层的水力压裂流体,包含权利要求 1-66 中任一项所述的屈服应力流体。

73. 权利要求 72 所述的水力压裂流体,进一步包含支撑剂。

表面活性剂响应性分散体聚合的微凝胶

发明领域

[0001] 本发明涉及流变改性剂,更具体来说,涉及包含响应于表面活性剂的微凝胶的屈服应力流体。此外,本发明还涉及形成流变学上和相稳定的响应于表面活性剂的微凝胶组合物,其可以用于在宽 pH 范围悬浮粒状物和不溶材料。

[0002] 发明背景

[0003] 我们每天的生活都被屈服应力流体。简单来说,屈服应力流体保持稳定,直到足够的应力施加到该流体上,这时该流体将流动。这可以被认为是对应力下流动的初始抵抗,并且也被称作屈服值。屈服应力流体是可测量的量,类似于粘度,但不依赖于粘度。虽然某种流变改性剂可增稠或改进包含它的组合物的粘度,但这不一定具有期望的屈服应力流体性质。

[0004] 期望的屈服应力流体性质对于在液体介质中实现某些物理和美观特性,例如颗粒、不溶液滴的永久悬浮,或气泡在液体介质内的稳定,是至关重要的。如果介质的屈服应力流体(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,则这些颗粒则将保持悬浮。不溶性液滴可以被防止上升和聚结,并且气泡可以悬浮并均匀地分布在利用屈服值作为配制工具的液体介质中。屈服应力流体的一个实例是微凝胶流变改性剂,它被用于调节或改变水性组合物的流变性质。这样的性质包括,但不限于,粘度、流速、随时间对粘度变化的稳定性,以及永久悬浮颗粒的能力。它们可用于多种消费者和工业应用中。重要的消费者应用包括它们在配制个人护理产品例如浴液、皮肤霜剂、牙膏、香波、发胶和其他化妆品中的用途。在工业应用中,它们可在油气工业中用作地下处理流体,作为钻探和压裂流体中的组分。典型地,它们包含化学交联的聚合物,其具有对碱或酸敏感的 pH- 响应性官能度。该聚合物可在制剂中与其它成分混合,然后通过添加中和剂例如酸或碱来中和。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。中和后,该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,赋予了期望的流变特性,即屈服应力流体、弹性模量、和粘度,并赋予了制剂光学清澈度。

[0005] 这些类型的流变改性剂是本领域已知的。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 描述了交联的可碱性溶胀的丙烯酸酯共聚物,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 披露了可酸性溶胀的交联的聚合物,其含有至少一个碱性氨基取代基(该取代基在低 pH 下离子化),至少一个得自缔合乙烯基单体的疏水改性的聚氧亚烷基取代基,和至少一个得自半疏水乙烯基表面活性剂单体的聚氧亚烷基取代基。这些 pH- 响应性微凝胶的关键特征是,中和后个体交联聚合物颗粒的直径(或尺寸)提高非常大。高溶胀功效使配制者利用相对少量的聚合物就实现期望的屈服应力流体和粘度,使得使用成本低。Dalmont, Pinprayoon 和 Saunders(Langmuir 24 卷,2834 页,2008)认为,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单个颗粒在 pH 活化或中和后直径提到了至少 3 倍。溶胀程度使得体积分量提高了至少 27(3³) 倍。在相对低浓度的聚合物(小于 3wt.%)

下中和（或活化）后就形成了阻塞的网络。

[0006] 虽然 pH- 响应性微凝胶以配制者期望的高功效提供了高屈服应力流体，它们仍有重要确定。流变性质在宽范围的 pH 内不都是均匀的，并且表现出与 pH 相关的显著变化。为了克服这些困难，提出了许多非离子型增稠剂。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型氨基甲酸酯单体。这些聚合物为水洗配制剂提供了相对独立于 pH 的粘度提高或增稠，但该聚合物没有交联，纯粹的缔合相互作用不会产生屈服应力流体。

[0007] 除了 pH- 响应性微凝胶，温度 - 响应性微凝胶也是本领域已知的。Senff 和 Richtering (Journal of Chemical Physics, 卷 111, 1705 页, 1999) 描述了非离子型化学交联聚 (N- 异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 微凝胶颗粒的尺寸与温度相关的变化。当温度从 35°C 降低到 10°C 时，颗粒直径溶胀几乎 2.5 倍（体积分量而言 15 倍）。虽然这是一种显著程度的溶胀，但利用温度来活化微凝胶是不期望的。需要的是能够在环境条件下从自由流动的悬液变成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, vol. 34, 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，因为许多配制剂含有表面活性剂作为助成分。然而，Wu 和 Zhou 报告的溶胀功效极低。阴离子型表面活性剂十二烷基（月桂基）硫酸钠在室温下仅提高了交联 PNIPAM 颗粒尺寸 1.4 倍。而且，Wu 和 Zhou 没有教导如何在光学清澈度下产生剪切变薄屈服应力流体。

[0009] PNIPAM 微凝胶的另一种内在缺陷是在合成结束时获得的低屈服聚合物固体。Thorne, Vine 和 Snowden (Colloid Polymer Science, 卷 289, 642 页, 2011) 报告，由无表面活性剂乳液聚合 (SFEP) 制备的 PNIPAM 得到 0.5% (w/v) 的固体浓度。典型的乳液聚合的市售微凝胶胶乳含有至少约 28% (w/v) 或更高的固体水平。

[0010] Hidi, Napper 和 Sangster (Macromolecules, vol. 28, 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效应。对于没有交联的微凝胶来说，它们报告了在十二烷基（月桂基）硫酸钠存在下直径提高到原始颗粒的 3-4 倍，对应于 30-60 倍的体积变化。然而，溶胀对于交联颗粒来说急剧减少。在这种情况下，它们观察到直径仅提高 1.4 倍。同样地，Hidi, Napper 和 Sangster 没有教导如何在高光学清澈度下产生剪切变薄屈服应力流体。

[0011] 除了提供必要的流变特性外，固体和 / 或不溶性物质在相稳定体系中的悬浮与流变改性剂是同等重要的。在油气钻探中，地下处理流体（例如，钻探和压裂流体）典型地用凝胶剂改性以提供期望的流变性质。凝胶剂包括能够提高流体粘度的任何物质，例如，通过形成微凝胶。这些必须不只具备对于流体流动和泵送性而言的期望的流变性质，而且还必须具有能够在动态和静态条件下都悬浮固体的能力。在积极的钻探操作中，钻探流体必须具有足够的结构以承载地层切割物至表面，并且还必须有必要的剪切变薄性质以能够泵送。在非钻探期间，钻探流体有时可在井筒中保持静止数小时或甚至数天。在这期间，如果该流体不具有足够的结构以支撑大的和小的粒状物，夹带固体的沉降会成为问题。

[0012] 压裂用于激发烃类，例如石油或天然气从地下地层的生产。在该过程中，含有凝胶剂的压裂流体被注入井筒，并对地层施加足以导致地层破裂和断裂的高压的力，从而将地

层中蕴藏的烃释放。压裂流体还承载支撑剂至压裂位置。支撑剂颗粒保持在压裂处，从而在井生产时“撑开”压裂处。支撑剂物质典型地选自沙子、烧结铝土矿、玻璃球、聚苯乙烯珠粒等。虽然足够的流变性质在用于压裂的处理流体中是重要的，但对于将支撑剂材料输送到地层内的压裂位置来说，令人满意的悬浮能力也是必要的。

[0013] 地下地层下的条件是恶劣的，凝胶剂必须对于温度变化，含盐环境，宽范围 pH，和剪切力的变化是稳定的。

[0014] 在油田应用中，地下处理流体遇到了许多问题，包括在暴露于变化的温度和 pH，以及剪切条件后，凝胶失去热稳定性。这会导致凝胶流变性质的变化，并最终影响流体悬浮并筒切割物或支撑剂物质的能力。如果粒状材料过早地从处理流体流失，会对地层的钻探和开发造成破坏影响。而且，凝胶不稳定性会导致流体较多地流失到地层中，从而削减操作的功效。

[0015] 能够悬浮颗粒和 / 或其它水不溶性材料的个人护理组合物是非常期望的。这些材料赋予或有助于许多使用者益处，包括但不限于去角质，视觉美观，和 / 或在使用时必须的包囊和释放。由于活性和美观所必须的粒状和不溶性材料在个人护理组合物中的悬浮对配制者来说受到越来越多的欢迎。典型地，利用结构化系统，例如丙烯酸酯聚合物、结构化胶（例如，黄原胶），淀粉，琼脂，羟烷基纤维素等使颗粒悬浮于个人护理组合物。然而，添加珠粒或颗粒至个人护理组合物中会产生问题。例如，一个问题在于，颗粒或不溶性材料极其经常趋于具有与它们添加到的组合物的连续相不同的密度。这样的密度不匹配可能导致颗粒从连续相分离，以及缺乏整体的产品稳定性。在一方面，当添加的颗粒小于组合物连续相的密度时，颗粒往往上升到该相之上（“层析”）。在另一方面，当添加的颗粒的密度大于连续相的密度时，颗粒往往沉降到该相的底部（“沉淀”）。当期望将大颗粒（例如，聚乙烯颗粒、瓜儿胶珠粒等）悬浮时，所使用的聚合物的水平典型地提高以提供对于悬浮珠粒来说提高的结构。增稠液体以提供对悬浮珠粒结构化的结果导致液体粘度显著提高，并倾倒性相应降低，这是不期望的性质。高粘度的产品典型地难以施用和洗去，尤其是如果粘度构造剂的剪切变薄特性不足时。高粘度还可能不利地影响包装、分配、溶解、和发泡，以及产品的感官性质。此外，常规结构化的液体一般是不透明或混浊的，从而阻碍消费者看到悬浮珠粒，这不利地影响产品的美观吸引力。

[0016] 许多常用增稠剂例如黄原胶、羧甲基纤维素 (CMC)、角叉胶、以及丙烯酸均聚物和共聚物都是阴离子型，因此可以与阳离子型表面活性剂反应，并导致阳离子增稠剂沉淀，或降低阳离子型表面活性剂的功效。非离子型增稠剂例如羟乙基纤维素 (HEC) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 可以在阳离子型体系中提供粘度，然而，只能赋予流体很小的悬浮性质。阳离子型增稠剂例如聚季铵 -10 (阳离子改性的 HEC) 和阳离子型瓜儿胶在阳离子型体系中提供了增稠，但没有悬浮。一些丙烯酸类聚合物有效地在阳离子型体系中增稠，但它们会受到 pH 限制，需要高浓度，具有高使用成本，因此与阳离子型材料的相容性很窄而有限。

[0017] 阴离子型表面活性剂经常在清洗剂和清洗产品中用作清洁剂，因为它们具有有益的清洁和发泡性质。常规用于这些配制剂中的示例的阴离子型表面活性剂包括，例如，烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐。虽然阴离子型表面活性剂，尤其是阴离子型硫酸盐和磺酸盐是有效的清洁剂，它们是严重的眼部刺激剂并能够对一些敏感人群导致温和至中等皮肤刺激。因此，对于消费者来说，越来越重要的是，水性清洁组合物是温和的，它们在使用时不刺激

眼睛和皮肤。制造商正努力提供温和的清洁产品,其还结合要求稳定悬浮的不溶性益处和/或美观试剂。已知的是,阴离子型硫酸盐和磺酸盐引起的刺激可以通过使用其乙氧基化形式来降低。虽然乙氧基化表面活性剂可减轻包含其的组合物对眼部和皮肤的刺激,但使用这些表面活性剂的主要问题在于,在乙氧基化体系中难以获得期望的屈服应力流体性质。

[0018] 美国专利 5,139,770 描述了在含有表面活性剂的配制剂例如调理香波中使用交联的乙烯基吡咯烷酮均聚物以获得相对高的粘度。然而,该专利没有教导如何在高光学清澈度下产生屈服应力流体,同时还剪切变薄。

[0019] 美国专利 5,663,258 描述了制备交联的共聚物乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯。当该聚合物与水结合时获得了高粘度,但没有教导使用该聚合物来产生通过表面活性剂活化的屈服应力流体。

[0020] 美国专利 6,645,476 披露了一种水溶性聚合物,其由疏水改性的乙氧基化大单体与可共聚的第二单体的组合的自由基聚合来制备,该第二单体选自不饱和酸和它们的盐和/或多种其它单体,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,并且由疏水改性的乙氧基化大单体与中和的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的组合聚合。该聚合物的 1% 水溶液的粘度优选范围在 20,000mPa·s-100,000mPa·s。其中没有教导表面活性剂活化的聚合物,其不含疏水改性的乙氧基化大单体重复单元,提供表现出良好悬浮性质,但没有显著提高的粘度的屈服应力流体。

[0021] 对于在低聚合物用量下不仅表现出在稳定的微凝胶含有组合物内悬浮颗粒,而且还在宽范围的温度和 pH 条件下表现出期望的柔和性、期望的流变特性、清澈度和美观特性的能力仍然存在着挑战。因此,需要一种基于屈服应力流体的聚合物微凝胶颗粒,其中聚合物的浓度不超过 5wt.%,基于包含它的组合物的重量计,并具有至少 0.1Pa 的屈服应力流体值,其中该屈服应力流体、弹性模量和光学清澈度基本上独立于 pH。还需要提供用温和和表面活性剂、例如含有氧化亚乙基部分的表面活性剂配制的屈服应力流体。

[0022] 发明概述

[0023] 在一方面,本发明的实施方式涉及交联的非离子型两亲性聚合物,该聚合物在表面活性剂的存在下溶胀。在另一方面,本发明的实施方式涉及包含交联的非离子型两亲性聚合物和表面活性剂的屈服应力流体。

[0024] 在再另一方面,本发明的实施方式涉及增稠的水性组合物,其包含交联的非离子型两亲性聚合物和至少一种表面活性剂,其中该聚合物的浓度不超过 5wt.%,基于所述组合物的总重量计,该至少一种表面活性剂不超过 30wt.% 的所述组合物,该组合物的屈服应力为至少 0.1Pa,且在约 0.1-约 1 倒秒的剪切速率下剪切变薄指数为小于 0.5,其中该组合物的屈服应力、弹性模量和光学清澈度基本上独立于范围在约 2-约 14 的 pH。

[0025] 在再另一方面,本发明的实施方式涉及增稠的水性组合物,其包含交联的非离子型两亲性聚合物和至少一种表面活性剂,其中该聚合物的浓度不超过 5wt.%,基于所述组合物的总重量计,该至少一种表面活性剂不超过 30wt.% 的所述组合物,其中在范围在约 2-约 14 的 pH 下,屈服应力、弹性模量和光学清澈度的测量值标准偏差与平均值之比在一方面小于 0.3,在另一方面小于 0.2。

[0026] 在再另一方面,本发明的实施方式涉及增稠的水性组合物,其包含交联的非离子型两亲性聚合物和至少一种表面活性剂,其中该聚合物的浓度不超过 5wt.%,基于所述组

合物的总重量计,和至少一种表面活性剂不超过 30wt. % 的所述组合物,该组合物的屈服应力为至少 0.1Pa,其中在约 0.1-约 1 倒秒的剪切速率下剪切变薄指数为小于 0.5,其中该组合物的屈服应力、弹性模量和光学清澈度基本上独立于范围在约 2-约 14 的 pH,且其中该组合物能够悬浮尺寸在 0.5-1.5mm 的珠粒,其中对于在室温下至少 4 周的时间来说,珠粒相对于水的比重之差范围在 0.2-0.5。

[0027] 在再另一方面,本发明的实施方式涉及增稠的水性组合物,其包含交联的非离子型两亲性聚合物和一种或多种表面活性剂,其中该聚合物的浓度不超过 5wt. %,基于所述组合物的总重量计,其中表面活性剂的总浓度不超过 30wt. % 的所述组合物,该组合物的屈服应力为至少 0.1Pa,且剪切变薄指数在约 0.1-约 1 倒秒的剪切速率下为小于 0.5,其中该组合物的屈服应力、弹性模量和光学清澈度基本上独立于范围在约 2-约 14 的 pH,其中该组合物能够悬浮尺寸在 0.5-1.5mm 的珠粒,其中对于在室温下至少 4 周的时间来说,珠粒相对于水的比重之差范围在 +/-0.2-0.5,其中表面活性剂的一种含有氧化亚乙基部分且该表面活性剂超过总表面活性剂的 75 重量%。

[0028] 包含本发明的非离子型两亲性聚合物组合物和至少一种表面活性剂的所述交联的非离子型两亲性聚合物组合物以及所述增稠的水性流体可合适地包含本所述的组分、要素、和工艺顺序,由它们组成或基本上由它们组成。本文示例披露的发明可合适地在缺乏没有在本文具体披露的要素的存在下实施。

[0029] 除非另有说明,本文中表达的所有百分比、份数和比例都是基于本发明的组合物中含有的各组分的总重量计。

[0030] “非离子型”是指单体、单体组合物或由单体组合物制备的聚合物不含离子化或能离子化的部分 (“非能离子化的”)。

[0031] 能离子化的部分是指能够通过用酸或碱中和而离子化的任何基团。

[0032] 离子化或离子化的部分是已被酸或碱中和的任何部分。

[0033] “基本上非离子型”是指单体、单体组合物或由单体组合物制备的聚合物在一方面含有少于 5wt. %,在另一方面少于 3wt. %,在又一方面少于 1wt. %,在再又一方面少于 0.5wt. %,在再其它一方面少于 0.1wt. %,和在又一方面小于 0.05wt. % 的能离子化的和/或离子化的部分。

[0034] 为了本说明书的目的,前缀“(甲基)丙烯基”包括“丙烯基”以及“甲基丙烯基”。例如,术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0035] 示例实施方式的说明

[0036] 描述根据本发明的示例性实施方案。本文所描述的这样的示例性实施方案的各种改型、调整或变型对于本领域的技术人员来说是显然的,因为它们也被公开了。要理解,依赖于本发明教导以及通过本发明这些教导促进本领域的所有这些改型、调整或变型被视为在本发明的范围和精神以内。

[0037] 虽然已经对本发明有选择的实施方式和方面对可以含于本发明的屈服应力流体的各种组分和成分的交叉重量范围进行了描述,但应明显的是,组合物中各组分的具体量选自其披露的范围,使得各组分的量调节为使组合物中所有组分的总量为总计 100 重量%。所采用的量随着期望产品的目的和特性而变化,并且可以由本领域的技术人员容易地确定。

[0038] 已经发现,如果某些化学交联的非离子型两亲性聚合物在水中与表面活性剂混合,则获得了具有在宽 pH 范围上优异的剪切变薄和光学清澈度的出乎意料高效的屈服应力流体。

[0039] 两亲性聚合物

[0040] 可用于本发明的实践的交联的非离子型两亲性聚合物是由含有自由基能聚合的不饱和度的单体组分由聚合的。

[0041] 在一种实施方式中,可用于本发明的实践的交联的非离子型两亲性聚合物是由包含至少一种非离子型、亲水性不饱和单体、至少一种不饱和疏水性单体、和至少一种多不饱和和交联单体的单体组合物聚合的。在一方面,该共聚物可以由包含非离子型亲水性不饱和单体与不饱和疏水性单体任何重量比例的单体组合物聚合。

[0042] 在一种实施方式中,该共聚物可以是由典型地具有亲水性单体与疏水性单体比例为约 5:95wt. % - 约 95:5wt. %, 在另一方面约 15:85wt. % - 约 85:15wt. %, 在又一方面约 30:70wt. % - 约 70:30wt. % 的单体组合物聚合的,基于存在的亲水性和疏水性单体的总重量计。亲水性单体组分可以选自单一亲水性单体或亲水性单体的混合物,疏水性单体组分可以选自单一疏水性单体或疏水性单体的混合物。

[0043] 亲水性单体

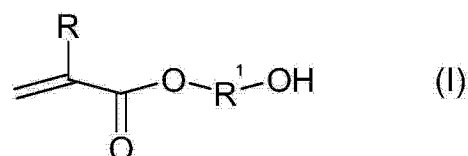
[0044] 代表性亲水性单体包括但不限于开链和环状 N- 乙烯基酰胺 (在内酰胺环部分中含有 4-9 个原子的 N- 乙烯基内酰胺,其中环碳原子任选地可以被一个或多个低级烷基例如甲基、乙基或丙基取代);(甲基)丙烯酸羟基 (C₁-C₅) 烷基酯,含有氨基的乙烯基单体,选自 (甲基)丙烯酰胺, N-(C₁-C₅) 烷基 (甲基)丙烯酰胺, N, N-二 (C₁-C₅) 烷基 (甲基)丙烯酰胺, N-(C₁-C₅) 烷基氨基 (C₁-C₅) 烷基 (甲基)丙烯酰胺和 N, N-二 (C₁-C₅) 烷基氨基 (C₁-C₅) 烷基 (甲基)丙烯酰胺,其中二取代的氨基上的烷基部分可以相同或不同,其中单取代和二取代的氨基上的烷基部分可以任选地被羟基取代;其它单体包括乙烯基醇;乙烯基咪唑;和 (甲基)丙烯腈。也可以使用前述单体的混合物。

[0045] 代表性开链 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,以及它们的混合物。此外,还可以采用含有悬垂 N- 乙烯基内酰胺部分的单体,例如 N- 乙烯基 -2- 乙基 -2- 吡咯烷酮 (甲基)丙烯酸酯。

[0046] 代表性环状 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, 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- 乙基吡咯烷酮和 N- 乙烯基 -6- 甲基哌啶,以及它们的混合物。

[0047] (甲基)丙烯酸羟基 (C₁-C₅) 烷基酯可以由下式表示结构:

[0048]

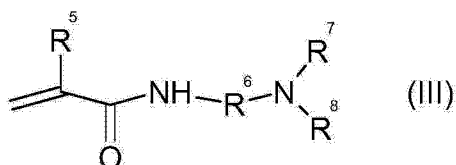
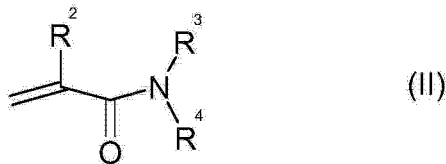


[0049] 其中 R 是氢或甲基, R¹ 是含有 1-5 个碳原子的二价亚烷基部分,其中亚烷基部分任

选地可以被一个或多个甲基取代。代表性单体包括(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯,(甲基)丙烯酸 3-羟丙基酯,(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯,以及它们的混合物。

[0050] 含有氨基的乙烯基单体包括(甲基)丙烯酰胺,二丙酮丙烯酰胺和由下式表示结构的单体:

[0051]



[0052] 式(II)表示N-(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺或N,N-二(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,其中R²是氢或甲基,R³独立地选自氢、C₁-C₅烷基和C₁-C₅羟基烷基,R⁴独立地选自C₁-C₅烷基或C₁-C₅羟基烷基。

[0053] 式(III)表示N-(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺或N,N-二(C₁-C₅)烷基氨基(C₁-C₅)烷基(甲基)丙烯酰胺,其中R⁵是氢或甲基,R⁶是C₁-C₅亚烷基,R⁷独立地选自氢或C₁-C₅烷基,R⁸独立地选自C₁-C₅烷基。

[0054] 代表性N-烷基(甲基)丙烯酰胺包括但不限于N-甲基(甲基)丙烯酰胺,N-乙基(甲基)丙烯酰胺,N-丙基(甲基)丙烯酰胺,N-异丙基(甲基)丙烯酰胺,N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺,N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺,N-(3-羟丙基)(甲基)丙烯酰胺,以及它们的混合物。

[0055] 代表性N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺包括但不限于N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺,N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺,N,N-(二-2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺,N,N-(二-3-羟丙基)(甲基)丙烯酰胺,N-甲基,N-乙基(甲基)丙烯酰胺,以及它们的混合物。

[0056] 代表性N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺包括但不限于N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺,N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺,N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺,以及它们的混合物。

[0057] 疏水性单体

[0058] 适于制备本发明的交联的非离子型两亲性聚合物组合物的疏水性单体如下所示。在一方面,合适的疏水性单体选自但不限于以下的一种或多种:含有1-22个碳原子的脂族羧酸的乙烯基酯;(甲基)丙烯酸与含有1-30个碳原子的醇的酯;含有1-22个碳原子的醇的乙烯基醚;含有8-20个碳原子的乙烯基芳族;一种或多种乙烯基卤化物;一种或多种亚乙烯基卤化物;一种或多种含有2-8个碳原子的直链或支化α-单烯烃;缩合单体,其具有含有8-30个碳原子的疏水性端基;以及它们的混合物。

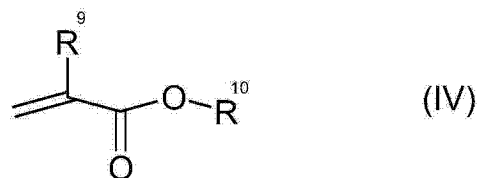
[0059] 半疏水性单体

[0060] 任选地,至少一种半疏水性单体可以用于制备本发明的两亲性聚合物。半疏水性

单体在结构上类似于缩合单体,但具有选自羟基或含有 1-4 个碳原子的部分的基本上非疏水性端基。

[0061] 在本发明的一方面,(甲基)丙烯酸与含有 1-30 个碳原子的醇的酯可以由下式表示:

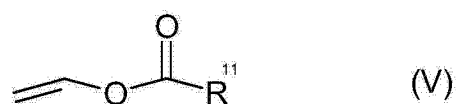
[0062]



[0063] 其中 R^9 是氢或甲基, R^{10} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 烷基。式 (IV) 的代表性单体包括但不限于甲基(甲基)丙烯酸酯,(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)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸十四酯,(甲基)丙烯酸十六酯,(甲基)丙烯酸十八酯,(甲基)丙烯酸山萘酯,以及它们的混合物。

[0064] 含有 1-22 个碳原子的脂族羧酸的乙烯基酯可以由下式表示:

[0065]



[0066] 其中 R^{11} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 脂族基团,其可以是烷基或烯基。式 (V) 的代表性单体包括但不限于乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,丁酸乙烯基酯,异丁酸乙烯基酯,戊酸乙烯基酯,己酸乙烯基酯,2-甲基己酸乙烯基酯,2-乙基己酸乙烯基酯,异辛酸乙烯基酯,壬酸乙烯基酯,新癸酸乙烯基酯,癸酸乙烯基酯,叔碳酸乙烯基酯,月桂酸乙烯基酯,棕榈酸乙烯基酯,硬脂酸乙烯基酯,以及它们的混合物。

[0067] 在一方面,含有 1-22 个碳原子的醇的乙烯基醚可以由下式表示:

[0068]



[0069] 其中 R^{13} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 烷基。式 (VI) 的代表性单体包括甲基乙烯基醚,乙基乙烯基醚,丁基乙烯基醚,异丁基乙烯基醚,2-乙基己基乙烯基醚,癸基乙烯基醚,月桂基乙烯基醚,硬脂基乙烯基醚,山萘基乙烯基醚,以及它们的混合物。

[0070] 代表性乙烯基芳族单体包括但不限于苯乙烯, α -甲基苯乙烯,3-甲基苯乙烯,4-甲基苯乙烯,4-丙基苯乙烯,4-叔丁基苯乙烯,4-n-丁基苯乙烯,4-n-癸基苯乙烯,乙烯基萘,以及它们的混合物。

[0071] 代表性乙烯基和亚乙烯基卤化物包括但不限于氯乙烯和亚乙烯氯,以及它们的混合物。

[0072] 代表性 α -烯烃包括但不限于乙烯,丙烯,1-丁烯,异丁烯,1-己烯,以及它们的混合物。

[0073] 本发明的缩合单体具有:用于与本发明的其它单体加成聚合的烯属不饱和端基

部分 (i) ;用于赋予产物聚合物选择性的亲水性和 / 或疏水性性质的聚氧亚烷基中段部分 (ii), 和用于提供选择性疏水性性质给聚合物的疏水性端基部分 (iii)。

[0074] 提供烯属不饱和端基的部分 (i) 可以是得自 α , β -烯属不饱和单羧酸的残基。或者, 缔合单体的部分 (i) 可以是得自烯丙基醚或乙烯基醚的残基 ;非离子型乙烯基-取代的氨基甲酸酯单体, 例如披露于美国再颁专利 33, 156 或美国专利 5, 294, 692 中的 ;或乙烯基-取代的脲反应产物, 例如披露于美国专利 5, 011, 978 的 ;各自相关部分在此通过引用纳入。

[0075] 中段部分 (ii) 是在一方面约 2- 约 150 个, 在另一方面约 10- 约 120 个, 在又一方面约 15- 约 60 个重复 C_2 - C_4 氧化亚烷基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、和它们的组合, 包含在一方面约 2- 约 150 个, 在另一方面约 5- 约 120 个, 在又一方面约 10- 约 60 个氧化亚乙基、氧化亚丙基和 / 或氧化亚丁基单元, 以氧化亚乙基、氧化亚丙基和 / 或氧化亚丁基单元的无规或嵌段顺序排布。

[0076] 缔合单体的疏水性端基部分 (iii) 是属于以下烃类别的一种的烃部分 : C_8 - C_{30} 直链烷基, C_8 - C_{30} 支化烷基, C_8 - C_{30} 碳环烷基, C_2 - C_{30} 烷基-取代的苯基, 芳烷基-取代的苯基, 芳基取代的 C_2 - C_{30} 烷基。

[0077] 缔合单体的合适的疏水性端基部分 (iii) 的非限制性实例是具有约 8- 约 30 个碳原子的直链或支化烷基, 例如辛基 (C_8), 异辛基 (支化 C_8), 癸基 (C_{10}), 月桂基 (C_{12}), 肉豆蔻基 (C_{14}), 鲸蜡基 (C_{16}), 鲸蜡硬脂基 (C_{16} - C_{18}), 硬脂基 (C_{18}), 异硬脂基 (支化 C_{18}), 二十碳基 (C_{20}), 山萘基 (C_{22}), 二十四碳基 (C_{24}), 二十六碳基 (C_{26}), 二十八碳基 (C_{28}), 三十碳基 (C_{30}) 等。

[0078] 得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, 得自以下的烷基 :氢化花生油, 大豆油和菜籽油 (均主要为 C_{18}), 氢化牛脂油 (C_{16} - C_{18}) 等 ;和氢化 C_{10} - C_{30} 萜烯醇, 例如氢化香叶醇 (支化 C_{10}), 氢化金合欢醇 (支化 C_{15}), 氢化叶绿醇 (支化 C_{20}) 等。

[0079] 合适的 C_2 - C_{30} 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, 叔丁基苯基等。

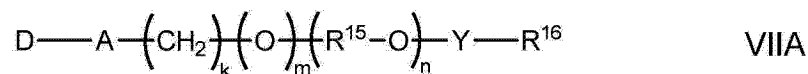
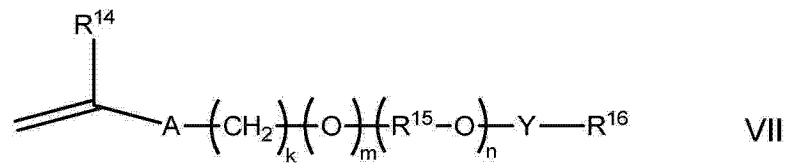
[0080] 示例性芳基-取代的 C_2 - C_{40} 烷基包括, 但不限于, 苯乙烯基 (例如 2- 苯基乙基), 二苯乙烯基 (例如 2, 4- 二苯基丁基), 三苯乙烯基 (例如 2, 4, 6- 三苯基己基), 4- 苯基丁基, 2- 甲基-2- 苯基乙基, 三苯乙烯基酚基等。

[0081] 合适的 C_8 - C_{30} 碳环烷基包括, 但不限于, 得自以下类别 :来自动物来源的甾醇, 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 ;和来自酵母来源, 例如麦角固醇, 真菌甾醇等。其它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, 和得自天然碳环材料的类别, 例如蒎烯, 氢化松香油, 樟脑, 降冰片醇等。

[0082] 可用的缔合单体可以由本领域已知的任何方法制备。参见例如, 美国专利 Chang 等人的 No. 4, 421, 902 ;Sonnabend 的 No. 4, 384, 096 ;Shay 等人的 No. 4, 514, 552 ;Ruffner 等人的 No. 4, 600, 761 ;Ruffner 的 No. 4, 616, 074 ;Barron 等人的 No. 5, 294, 692 ;Jenkins 等人的 No. 5, 292, 843 ;Robinson 的 No. 5, 770, 760 ;和 Wilkerson, III 等人的 No. 5, 412, 142 ;其相关公开内容在此通过引用纳入。

[0083] 在一方面, 示例性缩合单体包括式 (VII) 和 (VIIA) 表示的那些

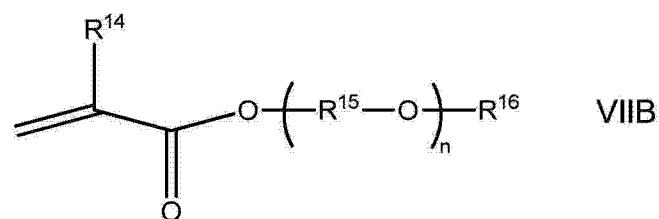
[0084]



[0085] 其中 R^{14} 是氢或甲基; A 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$; Ar 是二价亚芳基 (例如亚苯基); E 是 H 或甲基; z 是 0 或 1; k 是范围在约 0- 约 30 的整数, m 是 0 或 1, 条件是当 k 是 0 时, m 是 0, 且当 k 是 1- 约 30 时, m 是 1; D 表示乙烯基或烯丙基部分; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 是聚氧亚烷基部分, 其可以是 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} 是选自 C_2H_4 , C_3H_6 , 或 C_4H_8 、和它们的组合的二价亚烷基部分; n 是范围在一方面约 2- 约 150, 在另一方面约 10- 约 120, 在又一方面约 15- 约 60 的整数; Y 是 $-\text{R}^{15}\text{O}-$, $-\text{R}^{15}\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 或 $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$; R^{16} 是取代的或未取代的烷基, 选自 C_8-C_{30} 直链烷基, C_8-C_{30} 支化烷基, C_8-C_{30} 碳环烷基, C_2-C_{30} 烷基-取代的苯基, 芳烷基取代的苯基, 和芳基-取代的 C_2-C_{30} 烷基; 其中 R^{16} 烷基、芳基、苯基任选地包含一个或多个选自如下的取代基: 羟基, 烷氧基, 苄基苯基乙基, 和卤素基。

[0086] 在一方面, 任选疏水改性的缩合单体是具有含有 8-30 个碳原子的疏水性基团的烷氧基化的 (甲基) 丙烯酸酯, 可以由下式表示:

[0087]



[0088] 其中 R^{14} 是氢或甲基; R^{15} 是二价亚烷基部分独立地选自 C_2H_4 , C_3H_6 , 和 C_4H_8 , n 表示范围在在一方面约 2- 约 150, 在另一方面约 5- 约 120, 在又一方面约 10- 约 60 的整数, $(\text{R}^{15}-\text{O})$ 可以以无规或嵌段的构型布置; R^{16} 是取代的或未取代的烷基, 选自 C_8-C_{30} 直链烷基, C_8-C_{30} 支化烷基, C_8-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。

[0089] 式 (VII) 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) 丙烯酸硬脂酯, 聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸花生醇酯, 聚乙氧基化甲基丙烯酸山萘基酯 (BEM), 聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸蜡酯, 聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸二十八烷醇酯, 聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸三十烷醇酯, 聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸苯基酯, 聚乙氧基化 (甲基)

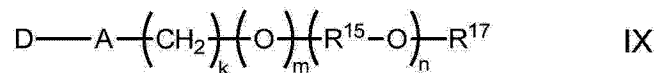
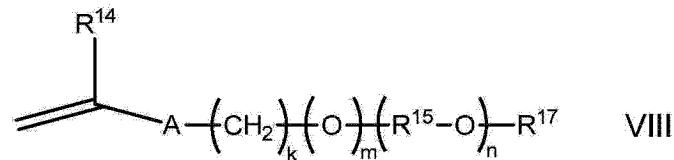
丙烯酸壬基苯基酯, 聚氧亚乙基甲基丙烯酸 ω -三苯乙基苯基酯, 其中所述单体的聚乙氧基化部分含有在一方面约 2- 约 150 个, 在另一方面约 5- 约 120 个, 在又一方面约 10- 约 60 个氧化亚乙基单元; 辛氧基聚乙二醇 (8) 聚丙二醇 (6) (甲基) 丙烯酸酯, 苯氧基聚乙二醇 (6) 聚丙二醇 (6) (甲基) 丙烯酸酯, 和聚乙二醇聚丙二醇 (甲基) 丙烯酸壬基苯氧基酯。

[0090] 聚氧亚烷基中段部分 (ii) 具体地包括聚氧亚烷基链段, 其基本上类似于上述缔合单体的聚氧亚烷基部分。在一方面, 聚氧亚烷基部分 (ii) 包括聚氧亚乙基, 聚氧亚丙基, 和 / 或聚氧亚丁基单元, 它们在一方面包含约 2- 约 150 个, 在另一方面约 5- 约 120 个, 在进一步的方面约 10- 约 60 个无规或嵌段顺序排布的氧化亚乙基、氧化亚丙基和 / 或氧化亚丁基单元。

[0091] 半疏水性端基部分 (iii) 是基本上非疏水性的, 且选自羟基和直链或支化 C_1 - C_4 烷基。

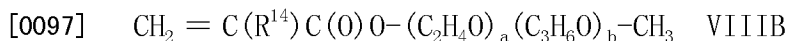
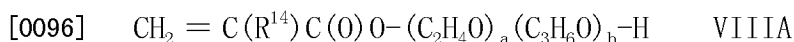
[0092] 在一方面, 半疏水性单体可以由下式表示:

[0093]



[0094] 其中 R^{14} 是氢或甲基; A 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$; Ar 是二价亚芳基 (例如亚苯基); E 是 H 或甲基; z 是 0 或 1; k 是范围在约 0- 约 30 的整数, m 是 0 或 1, 条件是当 k 是 0 时, m 是 0, 且当 k 是 1- 约 30 时, m 是 1; $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ 是聚氧亚烷基部分, 其可以是 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} 是二价亚烷基部, 分选自 C_2H_4 , C_3H_6 , 或 C_4H_8 、和它们的组合; n 是范围在一方面约 2- 约 150, 在另一方面约 5- 约 120, 在又一方面约 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部分。

[0095] 在一方面, 式 VIII 的半疏水性单体可以由下式表示:



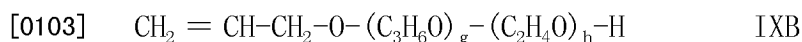
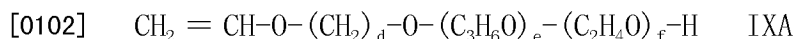
[0098] 其中 R^{14} 是氢或甲基, “a” 是范围在在一方面 0 或 2- 约 120, 在另一方面约 5- 约 45, 在又一方面约 10- 约 25 的整数, “b” 是范围在在一方面约 0 或 2- 约 120, 在另一方面约 5- 约 45, 在又一方面约 10- 约 25 的整数, 满足条件 “a” 和 “b” 不能同时为零。

[0099] 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, 可以商品名 **Blenmer**[®] 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, 可以商品名 **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, 可以商品名 **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, 可以商品名 **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, 可以商品名 **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 NOF Corporation, Tokyo, Japan 的商标。

[0100] 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, 可以商品名 **Visiomer**[®] MPEG750MA W (R^{14} = 甲基, $a = 17, b = 0$), MPEG1005MA W (R^{14} = 甲基, $a = 22, b = 0$), MPEG2005MA W (R^{14} = 甲基, $a = 45, b = 0$), 和 MPEG5005MA W (R^{14} = 甲基, $a = 113, b = 0$) 从 Evonik **Röhm** GmbH, Darmstadt, 德国获得 ; **Bisomer**[®] MPEG350MA (R^{14} = 甲基, $a = 8, b = 0$), 和 MPEG550MA (R^{14} = 甲基, $a = 12, b = 0$), GEO Specialty Chemicals, Ambler PA ; **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, $a = 90, b = 0$)。

[0101] 在一方面, 式 IX 给出的半疏水性单体可以由下式表示 :



[0104] 其中 d 是 2、3、或 4 的整数 ; e 是范围在在一方面约 1- 约 10, 在另一方面约 2- 约 8, 在又一方面约 3- 约 7 的整数 ; f 是范围在在一方面约 5- 约 50, 在另一方面约 8- 约 40, 在又一方面约 10- 约 30 的整数 ; g 是范围在在一方面 1- 约 10, 在另一方面约 2- 约 8, 在又一方面约 3- 约 7 的整数 ; 和 h 是范围在一方面在约 5- 约 50, 在另一方面约 8- 约 40 的整数 ; e 、 f 、 g 、和 h 可以为 0, 满足条件 e 和 f 不能同时为零, 且 g 和 h 不能同时为零。

[0105] 式 IXA 和 IXB 的单体可以商品名 **Emulsogen**[®] R109, R208, R307, RAL109, RAL208, and RAL307 购自 Clariant Corporation ; BX-AA-E5P5 购自 Bimax, Inc. ; 和它们的组合。EMULSOGEN7R109 是无规乙氧基化的 / 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 是无规乙氧基化的 / 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 是无规乙氧基化的 / 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 是无规乙氧基化的 / 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 是无规乙氧基化的 / 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 是无规乙氧基化的 / 丙氧基化的烯丙基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$; 和 BX-AA-E5P5 是无规乙氧基化的 / 丙氧基化的烯丙基醚, 其具有经验式 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 。

[0106] 在本发明的缔合和半疏水性单体中, 含于这些单体中的聚氧亚烷基中段部分可以用于调节包含它们的聚合物的亲水性和 / 或疏水性。例如, 富含氧化亚乙基部分的中间段部分更亲水性, 而富含氧化亚丙基部分的中段部分更疏水性。通过调节存在于这些单体中的氧化亚乙基与氧化亚丙基部分的相对量, 可以根据需要调节包含这些单体的聚合物的亲水性和疏水性性质。

[0107] 用于制备本发明的聚合物的缔合和 / 或半疏水性单体的量可以宽范围变化, 并且取决于对聚合物期望的最终流变和美观性质等。当使用时, 单体反应混合物含有量的范围在在一方面约 0.01- 约 15wt. %, 在另一方面约 0.1wt. % - 约 10wt. %, 在再另一方面约 0.5- 约 8wt. % 和在又一方面约 1, 2 或 3- 约 5wt. % 的选自以上披露的缔合和 / 或半疏水性单体的一种或多种单体, 基于总单体的重量计。

[0108] 能离子化的单体

[0109] 在本发明的一方面, 本发明的交联的非离子型两亲性聚合物组合物可以由包含 0-5wt. % 的能离子化的和 / 或离子化的单体单体组合物聚合的, 基于总单体的重量计, 只要包含本发明的聚合物的屈服应力流体屈服应力值不受负面影响 (即该流体的屈服应力值不低于 0.1Pa)。

[0110] 在另一方面, 本发明的两亲性聚合物组合物可以由包含在一方面小于 3wt. %, 在又一方面少于 1wt. %, 在再又一方面少于 0.5wt. %, 在再其它一方面少于 0.1wt. %, 在又一方面小于 0.05wt. % 的能离子化的和 / 或离子化的部分的单体组合物聚合, 基于总单体的重量计。

[0111] 能离子化的单体包括具有碱能中和的部分的单体和具有酸能中和的部分的单体。碱能中和的单体包括烯属不饱和单羧酸和二羧酸, 以及它们的含有 3-5 个碳原子的盐和它们的酸酐。实例包括 (甲基) 丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、和它们的组合。其它酸单体包括苯乙烯磺酸, 2- 丙烯基酰氨基 -2- 甲基丙烷磺酸 (**AMPS**[®] 单体, 可购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.), 乙烯基磺酸, 乙烯基膦酸, 烯丙基磺酸, 甲基烯丙基磺酸; 和它们的盐。

[0112] 酸能中和的单体包括含有能够在添加酸后形成盐或季化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, 二甲基氨基甲基 (甲基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙酯, 二乙基氨基甲基 (甲基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸二甲基氨基辛戊基酯, (甲基) 丙烯酸二甲基氨基丙基酯, 和 (甲基) 丙烯酸二乙基氨基乙酯。

[0113] 交联单体

[0114] 在一种实施方式中, 可用于本发明的实践的交联的非离子型两亲性聚合物是由包含包含至少一种非离子型亲水性不饱和单体的第一单体, 至少一种非离子型不饱和疏水性单体以及它们的混合物, 和包含至少一种多不饱和交联单体的第三单体的单体组合物聚合的。该能聚合的单体组合物中的组分单体可以以任何重量比例存在。

[0115] 交联单体用于聚合共价交联到聚合物骨架中。在一方面, 交联单体是含有至少 2

个不饱和部分的多不饱和化合物。在另一方面,交联单体含有至少3个不饱和部分。示例性多不饱和化合物包括二(甲基)丙烯酸酯化合物例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,6-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯,2,2'-双(4-(丙烯氧基-丙氧基苯基))丙烷,和2,2'-双(4-(丙烯氧基二乙氧基-苯基))丙烷;三(甲基)丙烯酸酯化合物,例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯,和四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯;四(甲基)丙烯酸酯化合物,例如二羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯,四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;六(甲基)丙烯酸酯化合物,例如二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;烯丙基化合物,例如烯丙基(甲基)丙烯酸酯,二烯丙基邻苯二甲酸酯,二烯丙基衣康酸酯,二烯丙基富马酸酯,和二烯丙基马来酸酯;蔗糖的多烯丙基醚,其具有每分子2-8个烯丙基,季戊四醇的多烯丙基醚,例如季戊四醇二烯丙基醚,季戊四醇三烯丙基醚,和季戊四醇四烯丙基醚、和它们的组合;三羟甲基丙烷的多烯丙基醚,例如三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、和它们的组合。其他合适的多不饱和化合物包括二乙烯基二醇,二乙烯基苯,和亚甲基双丙烯酰胺。

[0116] 在另一方面,合适的多不饱和单体可以通过由氧化亚乙基或氧化亚丙基或它们的组合制成的多元醇与不饱和酸酐例如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐的酯化反应,或利用不饱和和异氰酸酯例如3-异丙烯基- α - α -二甲基苯异氰酸酯的来合成。

[0117] 两种或更多种前述多不饱和化合物的混合物也可以用于交联本发明的非离子型、两亲性聚合物。在一方面,不饱和交联单体的混合物含有平均2个不饱和部分。在另一方面,交联单体的混合物含有平均2.5个不饱和部分。在再另一方面,交联单体的混合物含有平均约3个不饱和部分。在又一方面,交联单体的混合物含有平均约3.5个不饱和部分。

[0118] 在本发明的一种实施方式中,交联单体组分用量可以在一方面范围在约0.01-约1wt.%,在另一方面约0.05-约0.75wt.%,在又一方面约0.1-约0.5wt.%,基于本发明的非离子型两亲性聚合物的干重量计。

[0119] 在本发明的另一实施方式中,交联单体组分含有平均约3个不饱和部分且用量可以在一方面范围在约0.01-约0.3wt.%,在另一方面约0.02-约0.25wt.%,在又一方面约0.05-约0.2wt.%,在再又一方面约0.075-约0.175wt.%,在另一方面约0.1-约0.15wt.%,基于本发明的非离子型、两亲性聚合物的总重量计。

[0120] 在一方面,交联单体选自三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯,四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇三烯丙基醚和蔗糖的多烯丙基醚,其具有每分子3个烯丙基。

[0121] 两亲性聚合物合成

[0122] 本发明的交联的非离子型两亲性聚合物可以利用常规自由基聚合技术制备。聚合方法没有氧存在下在惰性气氛例如氮气中进行。在一方面,分散体聚合技术用于获得本发明的聚合物。聚合可以在任何合适的溶剂体系例如在烃溶剂、有机溶剂、以及在它们的混合物中进行。聚合反应通过任何方式引发,使得产生合适的自由基。热产生的基团(其中通过热产生基团),可以使用均裂解离过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、过碳酸盐、过酯、过氧化氢和偶氮化合物。引发剂可以是水溶性的或水不溶性的,这取决于用于聚合反应的溶剂

体系。引发剂化合物可以在一方面至多 30wt. %，在另一方面 0.01-10wt. %，和在又一方面 0.2-3wt. % 的量使用，基于干聚合物重量。

[0123] 示例性自由基水溶性引发剂包括，但不限于，无机过硫酸盐化合物，例如过硫酸铵，过硫酸钾，过硫酸钠；过氧化物，例如过氧化氢，过氧化苯甲酰，鲸蜡基过氧化物，和月桂基过氧化物；有机氢过氧化物，例如枯烯氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物；有机过酸，例如过乙酸，和水溶性偶氮化合物，例如 2, 2'-偶氮双(叔烷基)化合物，其具有烷基上的水增溶取代基。示例性自由基油溶性化合物包括，但不限于 2, 2'-偶氮二异丁腈等。过氧化物和过酸任选地用还原试剂如亚硫酸氢钠、甲醛钠、或抗坏血酸、过渡金属、胍等活化。

[0124] 在一方面，偶氮聚合催化剂包括 **Vazo**[®] 自由基聚合引发剂，可购自 DuPont，例如 **Vazo**[®] 44(2, 2'-偶氮双(2-(4, 5-二氢咪唑基)丙烷)，**Vazo**[®] 56(2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸化物)，**Vazo**[®] 67(2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈))，和**Vazo**[®] 68(4, 4'-偶氮双(4-氰戊酸))。

[0125] 任选地，可以采用已知氧化还原引发剂体系作为聚合引发剂。此类氧化还原引发剂体系包括氧化剂(引发剂)和还原剂。合适的氧化剂包括，例如，过氧化氢，过氧化钠，过氧化钾，t-丁基氢过氧化物，t-戊基氢过氧化物，枯烯氢过氧化物，过硼酸钠，过磷酸和它们的盐，高锰酸钾，和过二硫酸的铵或碱金属盐，典型地以 0.01 重量% -3.0 重量% 的量使用，基于干聚合物重量计。合适的还原剂包括，例如，含硫酸的碱金属和铵盐，例如钠的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、氢化亚硫酸盐、氢硫酸盐、氢化氢硫酸盐或连二亚硫酸盐，formadinesulfinic 酸，羟甲烷磺酸，丙酮亚硫酸氢盐，胺例如乙醇胺，乙醇酸，乙醛酸水合物，抗坏血酸，异抗坏血酸，乳酸，甘油酸，苹果酸，2-羟基-2-磺酸基乙酸，酒石酸和前述酸的盐，典型地以 0.01 重量% -3.0 重量% 的量使用，基于干聚合物重量。在一方面，可以使用过二硫酸盐与碱金属或铵亚硫酸氢盐的组合，例如过二硫酸铵和亚硫酸氢铵。在另一方面，可以使用含有氢过氧化物的化合物(t-丁基氢过氧化物)作为氧化剂与抗坏血或异抗坏血酸作为还原剂的组合。含过氧化物的化合物与还原剂之比范围在 30:1-0.05:1。

[0126] 可以用于聚合介质中的合适的烃溶剂或稀释剂的实例有芳族溶剂，例如甲苯，o-二甲苯，p-二甲苯，枯烯，氯苯，和乙基苯，脂族烃，例如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，壬烷，癸烷等，卤代烃，例如二氯甲烷，脂环烃，例如环戊烷，甲基环戊烷，环己烷，环庚烷，环辛烷，环壬烷，环癸烷等，以及它们的混合物。合适的有机溶剂包括丙酮，环己酮，四氢呋喃，二噁烷，二醇和二醇衍生物，聚亚烷基二醇及其衍生物，二乙基醚，叔丁基甲基醚，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丙酯，乙酸异丙酯，乙酸丁酯，丙酸丁酯，以及它们的混合物。也可使用烃溶剂和有机溶剂的混合物。

[0127] 在分散体聚合方法中，可以有利地通过表面活性助剂稳定化单体/聚合物液滴或颗粒。典型地，这些是乳化剂，保护胶体或分散体稳定聚合物。所使用的表面活性助剂可以是阴离子型，非离子型，阳离子型或两性型。阴离子型乳化剂的实例是烷基苯磺酸，磺化脂肪酸，磺基琥珀酸盐，脂肪醇硫酸盐，烷基苯酚硫酸盐和脂肪醇醚硫酸盐。可使用的非离子型乳化剂的实例是烷基苯酚乙氧基化物，伯醇乙氧基化物，脂肪酸乙氧基化物，烷醇酰胺乙氧基化物，脂肪胺乙氧基化物，EO/PO 嵌段共聚物和烷基聚甘油。所使用的阳离子型和两性型乳化剂的实例是季化胺烷氧基化物，烷基甜菜碱，烷基酰氨基甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0128] 典型的保护胶体的实例是纤维素衍生物, 聚乙二醇, 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, 糖苷, 聚乙烯基吡咯烷酮, 聚乙烯基吡啶, 聚亚乙基亚胺, 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-氧杂-2-酮, 聚乙烯基-2-甲基咪唑啉, 和马来酸或其酸酐共聚物。乳化剂或保护胶体常常以基于总单体的重量计 0.05-20wt. % 的浓度使用。

[0129] 聚合反应可以在一方面范围在 20-200 °C, 在另一方面 50-150 °C, 在又一方面 60-100 °C 的温度进行。

[0130] 聚合可以在链转移剂的存在下进行。合适的链转移剂包括, 但不限于, 含有硫代和二硫化物的化合物, 例如 C₁-C₁₈ 烷基硫醇, 例如叔丁基硫醇, n-辛基硫醇, n-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; 巯基醇类, 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, 例如丁基硫代二醇酯, 异辛基硫代二醇酯, 十二烷基硫代二醇酯, 异辛基 3-巯基丙酸酯, 和丁基 3-巯基丙酸酯; 硫代酯; C₁-C₁₈ 烷基二硫化物; 芳基二硫化物; 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-(硫代二醇酯), 季戊四醇-四-(硫代乳酸酯), 二季戊四醇-六-(硫代二醇酯) 等; 亚磷酸盐和焦亚磷酸盐; C₁-C₄ 醛, 例如甲醛、乙醛、丙醛; 卤代烷基化合物, 例如四氯化碳, 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; 催化链转移剂, 例如, 钴络合物(例如钴(II)螯合剂)。

[0131] 链转移剂通常以范围在 0.1-10wt. % 的量使用, 基于聚合介质中存在的单体总重量计。

[0132] 分散体方法

[0133] 在本发明的另一方面, 交联的非离子型两亲性聚合物在非水性介质中通过自由基介导的分散体聚合获得, 该非水性介质对于单体来说是溶剂但对所得聚合物来说基本上是非溶剂。非水性分散体聚合详细讨论于 *Dispersion Polymerization in Organic Media*, K. E. G. Barrett 编, John Wiley & Sons, New York, 1975 出版。在典型的制备分散体聚合物的工序中, 将含有能聚合的单体、任何聚合添加剂例如加工助剂、螯合剂、pH 缓冲剂和稳定剂聚合物的有机溶剂加入氧吹扫的温度受控的配有混合器、温度计、氮气吹扫管、和回流冷凝器的反应器。将反应介质积极混合, 加热到期望的温度, 然后添加自由基引发剂。聚合通常在回流温度下进行以防止氧抑制反应。回流温度典型地在一方面落入约 40 °C - 约 200 °C 的范围, 和在另一方面约 60 °C - 约 140 °C, 取决于制备聚合物的包含非水性介质的溶剂的沸点。将反应介质连续用氮气吹扫, 同时保持温度并混合数小时。这之后, 将混合物冷却到室温, 将任何后续聚合添加剂加入反应器。烃类优选用作分散溶剂。这样的聚合所需的反应将随着所采用的反应温度、引发剂体系、和引发剂水平而变化。通常, 该反应时间在约 20 分钟到至多约 30 小时变化。一般来说, 优选采用的反应时间为约 1 到至多约 6 小时。

[0134] 典型地, 用于制备该聚合物的单体的聚合通过可溶于所述非水性介质中的自由基引发剂引发。实例包括偶氮化合物引发剂, 例如 2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈), 2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈), 和 2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。引发剂可以以常用量使用, 例如 0.05-7wt. %, 基于待聚合单体的量计。

[0135] 在一方面, 溶剂是选自脂族环脂族溶剂、以及它们的混合物的烃类。示例性烃溶剂

包括戊烷,己烷,庚烷,辛烷,壬烷,癸烷,环戊烷,甲基环戊烷,环己烷,环庚烷,环辛烷,环壬烷,环癸烷,和它们的混合物。

[0136] 在另一方面,溶剂是有机溶剂,其选自丙酮,环己酮,四氢呋喃,二噁烷,二醇和二醇衍生物,聚亚烷基二醇及其衍生物,二乙基醚,叔丁基甲基醚,乙酸甲酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸异丙酯,乙酸丁酯,丙酸丁酯,乙醇,异丙醇,水,以及它们的混合物。

[0137] 所使用的溶剂量一般超过待聚合的单体的量,且比例可以从至少 1wt. % 的单体组分和 99wt. % 溶剂,到至多约 65wt. % 能聚合的单体组分和 35wt. % 溶剂。在另一方面,可以采用浓度约 10-60wt. % 的能聚合的单体组分,其中该重量百分比基于加入反应容器的单体和溶剂的量。

[0138] 当有机溶剂和烃溶剂总混合物使用时,有机溶剂和烃溶剂可以与混合或可以分开加入反应混合物,聚合反应可以之后进行。至少一种有机溶剂与至少一种烃溶剂的相对重量比例可以在一方面范围在约 95/5-约 1/99,在另一方面约 80/20-约 5/95,和在又一方面约 2:1-1:2。

[0139] 稳定剂,典型地为嵌段或接枝共聚物,在反应期间产生的期望固体聚合物产物沉淀。嵌段共聚物分散体稳定剂可以选自多种含有至少两个嵌段的聚合物,其中至少一种所述嵌段(“A”嵌段)可溶于分散介质,至少另一种所述嵌段(“B”嵌段)不溶于分散介质,稳定剂起到分散在稳定剂存在下形成的聚合物产物的作用。不溶性“B”嵌段提供了用于连接到所获得的聚合物产物的锚定链段,由此降低了聚合产物在分散介质中的溶解度。分散稳定剂的可溶性“A”嵌段提供了在原本不溶性聚合物周围的保护,并保持聚合物产物作为许多小的离散颗粒,而不是聚集的或高度聚结的物质。这种位阻稳定的机理的详细内容描述于 Napper, D. H., “Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions” Academic Press, New York, N. Y., 1983。可用于本发明分散体聚合方法的代表性稳定剂披露于美国专利 4,375,533;4,419,502;4,526,937;4,692,502;5,288,814;5,349,030;5,373,044;5,468,797;和 6,538,067,它们在此通过引用纳入。

[0140] 在本发明的一方面,空间稳定剂选自聚(12-羟基硬脂酸),例如披露于美国专利 5,288,814。在本发明的另一方面,空间稳定剂包括 C_{18} - C_{24} 烷基取代的琥珀酸或其酸酐与多元醇的酯反应产物,例如披露于美国专利 7,044,988。在另一方面,空间稳定剂包括 C_{20} - C_{24} 烷基取代的琥珀酸酐和选自甘油和/或含有 2-6 个甘油单元的聚甘油多元醇的酯反应产物。美国专利 5,288,814 和 7,044,988 在此通过引用纳入。

[0141] 在再另一方面,空间稳定剂是 N-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸硬脂酯/丙烯酸丁酯的共聚物。在一方面,共聚单体以重量比例分别为 50/30/20 引入稳定剂聚合物。还包括该空间稳定剂与 C_{12} - C_{30} 烯基取代的琥珀酸酐和选自 C_2 - C_4 二醇的多元醇的酯和半酯反应产物的混合物。

[0142] 用于本发明聚合方法的空间稳定剂的量将引起分散聚合物的尺寸和比表面积的变化。通常,所使用的稳定剂的量可以范围在 0.1-10wt. % 的主聚合方法中存在的单体。当然,较小颗粒的分散聚合物比大颗粒分散聚合物需要更多的稳定剂。

[0143] 在一方面,本发明的交联的、非离子型、两亲性聚合物选自分散体聚合物由聚合的单体混合物包含 95-99.5wt. % 的至少一种乙烯基内酰胺和至少一种 C_1 - C_{22} 羧酸的乙烯基酯的组合,其中至少 60wt. % 的所述单体组合选自乙烯基内酰胺,0.05-5wt. % 的至少一种

(甲基)丙烯酸 C₈-C₂₂ 烷基酯,任选的至多 5wt. % 的疏水改性的烷氧基化的缔合和 / 或半疏水性单体 (所述重量百分比是基于总单体的重量计),和 0.01-1wt. % 的交联单体 (基于所述聚合物的干重量计)。当任选的缔合单体和 / 或半疏水性单体存在时,(甲基)丙烯酸 C₈-C₂₂ 烷基酯和缔合单体和 / 或半疏水性单体的总计重量百分比不能超过 5wt. % 的总单体的重量计组合物。

[0144] 在另一实施方式中,交联的非离子型两亲性分散体聚合物是由包含以下的单体混合物聚合的:60-90wt. % 的 N- 乙烯基吡咯烷酮,10-35wt. % 的至少一种乙烯基酯,其选自乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,丁酸乙烯基酯,异丁酸乙烯基酯,戊酸乙烯基酯,己酸乙烯基酯,2- 甲基己酸乙烯基酯,2- 乙基己酸乙烯基酯,异辛酸乙烯基酯,壬酸乙烯基酯,新癸酸乙烯基酯,癸酸乙烯基酯,叔碳酸乙烯基酯,月桂酸乙烯基酯,棕榈酸乙烯基酯,和硬脂酸乙烯基酯,0.5-5wt. % 的 (甲基)丙烯酸 C₈-C₂₂ 烷基酯,其选自 (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)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸十四酯,(甲基)丙烯酸十六酯,(甲基)丙烯酸十八酯,和 (甲基)丙烯酸山萘酯,0-4.5wt. % 的至少一种缔合单体和 / 或半疏水性单体 (所述重量百分比是基于总单体的重量计),和 0.01-1wt. % 的交联单体 (基于所述聚合物的干重量计)。当任选的疏水改性的乙氧基化 (甲基)丙烯酸酯和 / 或半疏水性单体存在时,(甲基)丙烯酸 C₈-C₂₂ 烷基酯和缔合单体和 / 或半疏水性单体的总计重量百分比不能超过 5wt. % 的总单体组合物的重量。

[0145] 屈服应力流体

[0146] 在本发明的一个示例性方面,本发明的屈服应力流体包含:i) 前述至少一种交联的非离子型两亲性聚合物;ii) 至少一种表面活性剂选自至少一种阴离子型表面活性剂,至少一种阳离子型表面活性剂,至少一种两性型表面活性剂,至少一种非离子型表面活性剂、和它们的组合;和 iii) 水。

[0147] 在本发明的另一个示例性方面,本发明的屈服应力流体包含:i) 前述至少一种交联的非离子型两亲性聚合物;ii) 至少一种阴离子型表面活性剂;和 iii) 水。

[0148] 在本发明的另一个示例性方面,本发明的屈服应力流体包含:i) 前述至少一种交联的非离子型两亲性聚合物;ii) 至少一种阴离子型表面活性剂和至少一种两性型表面活性剂;和 iii) 水。

[0149] 令人惊奇地,本发明的两亲性聚合物可以通过表面活性剂活化以提供稳定的屈服应力流体,以及期望的流变和美观性质,以及在水性介质中独立于 pH 悬浮粒状和不溶材料无限长时间的能力。屈服应力值、弹性模量和光学清澈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 范围在一方面在约 2- 约 14,在另一方面约 3-11,和在又一方面约 4- 约 9。不同于需要用酸或碱中和以赋予期望的流变性质的 pH 响应性交联的聚合物 (酸或碱敏感的),本发明的交联的、非离子型、两亲性聚合物的流变性质基本上独立于 pH。基本上独立于 pH 是指包含本发明的聚合物的屈服应力流体赋予了在宽 pH 范围 (例如约 2- 约 14) 上期望的流变性质 (例如屈服应力在一方面至少 0.1Pa,在另一方面至少 0.5Pa,在再另一方面至少 1Pa,和在又一方面至少 2Pa),其中该 pH 范围上的屈服应力值标准偏差在本发明的一方面小于 1Pa,在另一方面少于 0.5Pa,和在又一方面小于 0.25Pa。

[0150] 在本发明的一个示例性方面,屈服应力流体包含至少一种交联的非离子型两亲性

聚合物,至少一种阴离子型表面活性剂,任选的非离子型表面活性剂,和水。

[0151] 在另一个示例性方面,屈服应力流体包含至少一种交联的非离子型两亲性聚合物,至少一种阴离子型表面活性剂,至少一种两性型表面活性剂,任选的非离子型表面活性剂,和水。

[0152] 在再另一个示例性方面,屈服应力流体包含至少一种交联的非离子型两亲性聚合物,至少一种阴离子型乙氧基化的表面活性剂,任选的非离子型表面活性剂,和水。在一方面,阴离子型表面活性剂中的平均乙氧基化度可以范围在约 1-约 3。在另一方面,该平均乙氧基化度为约 2。

[0153] 在又另一个示例性方面,屈服应力流体包含至少一种交联的非离子型两亲性聚合物,至少一种阴离子型乙氧基化的表面活性剂,至少一种两性型表面活性剂,任选的非离子型表面活性剂,和水。在一方面,阴离子型表面活性剂中的平均乙氧基化度可以范围在约 1-约 3。在另一方面,该平均乙氧基化度为约 2。

[0154] 在再又另一个示例性方面,屈服应力流体包含至少一种交联的非离子型两亲性聚合物,至少一种阴离子型非乙氧基化的表面活性剂,至少一种阴离子型乙氧基化的表面活性剂,任选的非离子型表面活性剂,和水。在一方面,阴离子型表面活性剂中的平均乙氧基化度可以范围在约 1-约 3。在另一方面,该平均乙氧基化度为约 2。

[0155] 在另一个示例性方面,屈服应力流体包含至少一种交联的非离子型两亲性聚合物,至少一种阴离子型非乙氧基化的表面活性剂,至少一种阴离子型乙氧基化的表面活性剂,至少一种两性型表面活性剂,任选的非离子型表面活性剂,和水。在一方面,阴离子型表面活性剂中的平均乙氧基化度可以范围在约 1-约 3。在另一方面,该平均乙氧基化度为约 2。

[0156] 用于配制本发明的屈服应力流体的两亲性聚合物的量范围在约 0.5-约 5wt. % 聚合物固体 (100%活性聚合物),基于总组合物的重量计。在另一方面,用于配制的两亲性聚合物的量范围在约 0.75wt. % - 约 3.5wt. %。在再另一方面,用于屈服应力流体中的两亲性聚合物的量范围在约 1-约 3wt. %。在又一方面,用于屈服应力流体中的两亲性聚合物的量范围在约 1.5wt. % - 约 2.75wt. %。在再又一方面,用于屈服应力流体中的两亲性聚合物的量范围在约 2-约 2.5wt. %。交联的非离子型两亲性聚合物用于配制本发明的屈服应力流体是分散体聚合物。

[0157] 用于配制本发明的屈服应力流体的表面活性剂可以选自阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性型表面活性剂、非离子型表面活性剂、以及它们的混合物。

[0158] 阴离子型表面活性剂的非限制性实例披露于 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, published by Allured Publishing Corporation; 和 McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition (1992); 两篇都以它们的全部在此通过引用纳入。阴离子型表面活性剂可以是在水性表面活性剂组合物领域中已知或之前使用的任何阴离子型表面活性剂。合适的阴离子型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、烷芳基磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷芳基聚醚硫酸盐、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、烷基磺基琥珀酸盐、烷基醚硫代琥珀酸盐、烷基酰氨基磺基琥珀酸盐; 烷基硫代乙酸盐、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、烷基羟乙磺酸盐、羧酸盐,其中酰基得自脂肪酸;和碱金属、碱土金属、铵、胺、和其三乙醇胺盐。

[0159] 在一方面,前述盐的阳离子部分选自钠、钾、镁、铵、单、二和三乙醇胺盐,和单、二、和三异丙基胺盐。前述表面活性剂的烷基和酰基含在一方面约 6- 约 24 个碳原子,在另一方面 8-22 个碳原子和在进一步的方面约 12-18 个碳原子并且可以是饱和或不饱和的。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以含有在一方面 1-10 个环氧乙烷和 / 或环氧丙烷单元 / 表面活性剂分子,和在另一方面 1-3 个环氧乙烷单元 / 表面活性剂分子。

[0160] 合适的阴离子型表面活性剂的实例包括但不限于月桂醇聚乙氧基醚硫酸酯、十三烷醇聚醚硫酸酯、肉豆蔻醇聚醚硫酸酯、C₁₂-C₁₃ 棕榈醇聚醚硫酸酯、C₁₂-C₁₄ 棕榈醇聚醚硫酸酯、和 C₁₂-C₁₅ 棕榈醇聚醚硫酸酯的钠、钾、锂、镁、和铵盐,其中被 1、2、3、4 或 5 摩尔的环氧乙烷乙氧基化;月桂基硫酸酯、椰油硫酸酯、十三烷基硫酸酯、肉豆蔻基硫酸酯、鲸蜡基硫酸酯、鲸蜡硬脂基硫酸酯、硬脂基硫酸酯、油基硫酸酯、和牛油硫酸酯的钠、钾、锂、镁、铵、和三乙醇胺盐,月桂基磺基琥珀酸二钠,月桂醇聚乙氧基醚磺基琥珀酸二钠,椰油酰基羟乙基磺酸钠, C₁₂-C₁₄ 烯基磺酸钠,月桂醇聚乙氧基醚 -6 羧酸钠,甲基椰油酰基牛磺酸钠,椰油酰基甘油酸钠,钠肉豆蔻基肌氨酸,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。

[0161] 阳离子型表面活性剂可以是在水性表面活性剂组合物领域中已知的或之前使用的任何阳离子型表面活性剂。可用的阳离子型表面活性剂可以是描述于例如以下中的那些的一种或多种: McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, 如上, and Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 23, pp. 478-541, 其内容在此通过引用纳入。合适类别的阳离子型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,烷基胺氧化物可以在低 pH 下起到阳离子型表面活性剂的作用。

[0162] 烷基胺表面活性剂可以是伯、仲和叔取代的或未取代的脂肪 C₁₂-C₂₂ 烷基胺的盐,和有时被称作“酰氨基胺”的材料。烷基胺及其盐的非限制性实例包括二甲基椰油胺、二甲基棕榈胺、二辛胺、二甲基硬脂胺、二甲基大豆胺、大豆胺、肉豆蔻基胺、十三烷基胺、乙基硬脂基胺、N-牛脂丙烷二胺、乙氧基化的硬脂基胺、二羟基乙基硬脂基胺、花生基山萮胺、二甲基月桂胺、盐酸硬脂基胺、大豆胺氯化物、硬脂基胺甲酸酯、N-牛脂丙烷二胺二氯化物、和氨端聚二甲基硅氧烷。

[0163] 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基胺、硬脂酰氨基丙基二甲基胺柠檬酸盐、棕榈酰氨基丙基二乙基胺、和椰油酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐。

[0164] 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、乙基羟基甲基油基噁唑啉等。

[0165] 乙氧基化胺非限制性实例包括 PEG- 椰油多胺、PEG-15 牛油胺、季铵 -52 等。

[0166] 可用作阳离子型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,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 个碳原子的烷基芳基; 和 E- 是形成阴离子的盐, 如选自卤素 (例如氯离子、溴离子)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、甘油酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根、和烷基硫酸根。脂族基团除了碳和氢原子外可以含有醚连接基、酯连接基、和其它基团如氨基。长链脂族基团, 例如约 12 个以上碳的那些, 可以是饱和或不饱和的。在一方面, 芳基选自苯基和苄基。

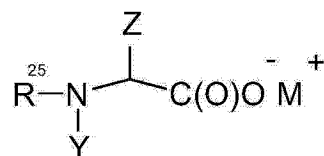
[0167] 示例的季铵表面活性剂包括, 但不限于鲸蜡基三甲基氯化铵、鲸蜡基吡啶鎓氯化物、二鲸蜡基二甲基氯化铵、双十六基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、双十八基二甲基氯化铵、双二十基二甲基氯化铵、双二十二基二甲基氯化铵、双十六基二甲基氯化铵、双十六基二甲基乙酸铵、山萘三甲基氯化铵、苄烷铵氯化物、苄索氯化铵、和二 (椰子烷基) 二甲基氯化铵、二牛脂二甲基氯化铵、二 (氢化牛油) 二甲基氯化铵、二 (氢化牛油) 二甲基乙酸铵、二牛脂二甲基铵甲基硫酸盐、二牛脂二丙基铵磷酸盐、和二牛脂二甲基铵硝酸盐。

[0168] 胺氧化物的实例包括, 但不限于, 二甲基 - 十二烷基胺氧化物、油基二 (2- 羟基乙基) 胺氧化物、二甲基十四烷基胺氧化物、二 (2- 羟基乙基) - 十四烷基胺氧化物、二甲基十六烷基胺氧化物、山萘胺氧化物、椰油胺氧化物、癸基十四烷基胺氧化物、二羟乙基 C₁₂-C₁₅ 烷氧基丙基胺氧化物、二羟乙基椰油胺氧化物、二羟乙基月桂胺氧化物、二羟乙基硬脂胺氧化物、二羟乙基牛脂胺氧化物、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、三磷酸基甲基胺氧化钾、大豆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、牛脂胺氧化物、和它们的混合物。

[0169] 本文使用的术语“两性型表面活性剂”也意图涵盖两性离子表面活性剂, 本领域的配制者都熟知它们是两性型表面活性剂的子范围。两性型表面活性剂的非限制性实例披露于 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 如上, 和 McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition, 如上; 两篇都以它们的全部在此通过引用纳入。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、磺基甜菜碱、和烷基两性羧酸盐。

[0170] 适用于本发明的基于氨基酸的表面活性剂包括下式表示的表面活性剂:

[0171]



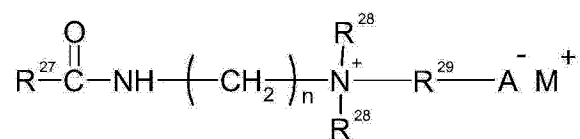
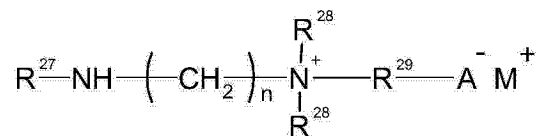
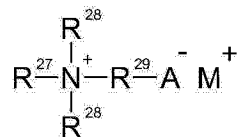
[0172] 其中 R²⁵ 表示具有 10-22 个碳原子的饱和或不饱和的烃基或含有具有 9-22 个碳原子的饱和或不饱和的烃基的酰基, Y 是氢或甲基, Z 选自氢、-CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH(CH₃)₂、-CH(CH₃)CH₂CH₃、-CH₂C₆H₅、-CH₂C₆H₄OH、-CH₂OH、-CH(OH)CH₃、-(CH₂)₄NH₂、-(CH₂)₃NHC(NH)NH₂、-CH₂C(O)O⁻M⁺、-(CH₂)₂C(O)O⁻M⁺。M 是形成阳离子的盐。在一方面, R²⁵ 表示选自直链或支化的 C₁₀-C₂₂ 烷基、直链或支化的 C₁₀-C₂₂ 烯基、R²⁶C(O)- 表示的酰基 (其中 R²⁶ 选自直链或支化的 C₉-C₂₂ 烷基、直链或支化的 C₉-C₂₂ 烯基) 的基团。在一方面, M⁺ 选自钠、钾、铵、和三

乙醇胺 (TEA) 的阳离子。

[0173] 氨基酸表面活性剂可以得自 α -氨基酸的烷基化和酰基化, α -氨基酸例如, 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。代表性的正酰基氨基酸表面活性剂是, 但不限于 N- 丙烯酰化谷氨酸的单和二羧酸盐 (例如钠、钾、铵和 TEA), 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- 丙烯酰化丙氨酸的羧酸盐 (例如钠、钾、铵和 TEA), 例如, 椰油酰基丙氨酸钠、和月桂酰基丙氨酸 TEA; N- 丙烯酰化甘氨酸的羧酸盐 (例如钠、钾、铵和 TEA), 例如, 椰油酰基甘油酸钠、和椰油酰基甘油酸钾; 肌氨酸的 N- 丙烯酰化羧酸盐 (例如钠、钾、铵和 TEA), 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。

[0174] 可用于本发明的甜菜碱和磺基甜菜碱选自下式表示的烷基甜菜碱烷基氨基甜菜碱和烷基酰氨基甜菜碱, 以及相应的磺基甜菜碱 (磺基甜菜碱):

[0175]

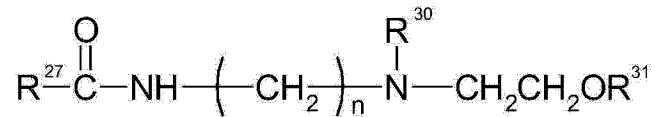


[0176] 其中 R^{27} 是 C_7 - C_{22} 烷基或烯基, 各 R^{28} 独立地是 C_1 - C_4 烷基, R^{29} 是 C_1 - C_5 亚烷基或羟基取代的 C_1 - C_5 亚烷基, n 是 2-6 的整数, A 是羧酸或磺酸基, 和 M 是形成阳离子的盐。在一方面, R^{27} 是 C_{11} - C_{18} 烷基或 C_{11} - C_{18} 烯基。在一方面, R^{28} 是甲基。在一方面, R^{29} 亚甲基, 亚乙基或羟基亚丙基。在一方面, n 是 3。在进一步的方面, M 选自钠、钾、镁、铵、和单、二和三乙醇胺阳离子。

[0177] 合适的甜菜碱的实例包括, 但不限于, 月桂基甜菜碱、椰油甜菜碱、油基甜菜碱、椰油十六基二甲基甜菜碱、月桂基酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱 (CAPB)、和椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0178] 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) 可以由下式表示:

[0179]



[0180] 其中 R^{27} 是 $\text{C}_7\text{-C}_{22}$ 烷基或烯基, R^{30} 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$, 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$, R^{31} 是氢或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$, M 是选自钠、钾、镁、铵、和单、二和三乙醇胺的阳离子。

[0181] 示例的烷基两性羧酸盐包括,但不限于,椰油两性乙酸钠、月桂两性乙酸钠、辛基两性乙酸钠、椰油两性而乙酸二钠、月桂两性二乙酸二钠、辛基两性二乙酸二钠、辛基两性二乙酸二钠、椰油两性二丙酸二钠、月桂两性二丙酸二钠、辛基两性二丙酸二钠、和辛基两性二丙酸二钠。

[0182] 非离子型表面活性剂的非限制性实例披露于 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998, 如上; 和 McCutcheon's, Functional Materials, North American, 如上; 两篇都以它们的全部在此通过引用纳入。非离子型表面活性剂的其他实例描述于 Barrat 等人的美国专利 4, 285, 841, 和 Leikhim 等人的美国专利 4, 284, 532, 两篇都以它们的全部在此通过引用纳入。非离子型表面活性剂典型地具有疏水性部分, 例如长链烷基或烷基化的芳基, 和含有各种乙氧基化度和 / 或丙氧基化度程度 (例如 1- 约 50) 的乙氧基和 / 或丙氧基部分的亲水性部分。可以使用的非离子型表面活性剂的一些类别的实例包括, 但不限于, 乙氧基化烷基酚类, 乙氧基化和丙氧基化的脂肪醇, 甲基葡萄糖聚乙二醇醚, 山梨糖醇的聚乙二醇醚, 环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段共聚物, 乙氧基化的酯脂肪酸, 环氧乙烷与长链胺或酰胺的缩合产物, 环氧乙烷与醇的缩合产物, 以及它们的混合物。

[0183] 合适的非离子型表面活性剂包括, 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, 鲸蜡硬脂基醇乙氧基化物, 癸基醇乙氧基化物, 二壬基苯酚乙氧基化物, 十二烷基苯酚乙氧基化物, 封端乙氧基化物, 醚胺衍生物, 乙氧基化烷醇酰胺, 乙二醇酯, 脂肪酸烷醇酰胺, 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, 山梨聚糖酯乙氧基化物, 硬脂酸乙氧基化物, 硬脂基胺乙氧基化物, 牛脂油脂肪酸乙氧基化物, 牛脂胺乙氧基化物, 三癸醇乙氧基化物, 炔二醇, 聚氧亚乙基山梨糖醇, 以及它们的混合物。合适的非离子型表面活性剂各种具体的实例包括, 但不限于, 甲基葡萄糖醇聚醚 -10, PEG-20 甲基葡萄糖二硬脂酸酯, PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯, 鲸蜡醇聚醚 -8, 鲸蜡醇聚醚 -12, 十二烷基酚聚醚 -12, 月桂醇聚醚 -15, PEG-20 蓖麻油, 聚山梨醇酯 20, 硬脂醇聚醚 -20, 聚氧亚乙基 -10 鲸蜡醚, 聚氧亚乙基 -10 硬脂基醚, 聚氧亚乙基 -20 鲸蜡醚, 聚氧亚乙基 -10 油醚, 聚氧亚乙基 -20 油醚, 乙氧基化的壬基苯酚, 乙氧基化辛基苯酚, 乙氧基化十二烷基苯酚, 或乙氧基化的脂肪 ($\text{C}_6\text{-C}_{22}$) 醇, 包括 3-20 个氧化亚乙基部分, 聚氧亚乙基 -20 异十六烷基醚, 聚氧亚乙基 -23 甘油月桂酯, 聚氧亚乙基 -20 甘油硬脂酸酯, PPG-10 甲基葡萄糖醚, PPG-20 甲基葡萄糖醚, 聚氧亚乙基 -20 山梨聚糖单酯, 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, 月桂醇聚醚 -2, 月桂醇聚醚 -3, 月桂醇聚醚 -4, PEG-3 蓖麻油, PEG600 二油酸酯, PEG400 二油酸酯, 泊洛沙姆例如泊洛沙姆 188, 聚山梨醇酯 21, 聚山梨醇酯 40, 聚山梨醇酯 60, 聚山梨醇酯 61, 聚山梨醇酯 65, 聚山梨醇酯 80, 聚山梨醇酯 81, 聚山梨醇酯 85, 山梨聚糖辛酸酯, 山梨聚糖椰

油酸酯,山梨聚糖二异硬脂酸酯,山梨聚糖二油酸酯,山梨聚糖二硬脂酸酯,山梨聚糖脂肪酯,山梨聚糖异硬脂酸酯,山梨聚糖月桂酸酯,山梨聚糖油酸酯,山梨聚糖棕榈酸酯,山梨聚糖倍半异硬脂酸酯,山梨聚糖倍半油酸酯,山梨聚糖倍半硬脂酸酯,山梨聚糖硬脂酸酯,山梨聚糖三异硬脂酸酯,山梨聚糖三油酸酯,山梨聚糖三硬脂酸酯,山梨聚糖十二烷酸酯,或它们的混合物。

[0184] 还可以采用烷基糖苷非离子型表面活性剂,它们通常通过使单糖,或可水解成单糖的化合物,与醇例如脂肪醇在酸介质中反应来制备。例如,美国专利 5,527,892 和 5,770,543 描述了烷基糖苷和/或它们的制备方法。合适的实例可以商品名 Glucopon™220、225、425、600 和 625, **PLANTACARE®**, 以及 **PLANTAPON®** 商购,它们都可购自 Cognis Corporation, Ambler, Pennsylvania。

[0185] 在另一方面,非离子型表面活性剂包括,但不限于,烷氧基化的甲基葡糖苷,例如,甲基葡糖醚-10、甲基葡糖醚-20、PPG-10 甲基葡萄糖醚、和 PPG-20 甲基葡萄糖醚,它们分别可以商品名 **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的甲基葡糖苷,如 PEG120 甲基葡萄糖二醇酯、PEG-120 甲基葡萄糖三醇酯和 PEG-20 甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯也是合适的,它们分别可以商品名 **Glucamate®** DOE-120、Glucamate™LT 和 Glucamate™SSE-20 购自 Lubrizol Advanced Materials, Inc.。其他示例性疏水改性的烷氧基化甲基葡糖苷披露于美国专利 6,573,375 和 6,727,357,其公开内容在此以它们的全部通过引用纳入本申请。

[0186] 其他可用的非离子型表面活性剂包括水溶性有机硅,例如 PEG-10 二甲基聚硅氧烷,PEG-12 二甲基聚硅氧烷,PEG-14 二甲基聚硅氧烷,PEG-17 二甲基聚硅氧烷,PPG-12 二甲基聚硅氧烷,PPG-17 二甲基聚硅氧烷,以及它们的衍生化/官能化形式,例如双-PEG/PPG-20/20 二甲基聚硅氧烷,双-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16 二甲基聚硅氧烷,PEG/PPG-14/4 二甲基聚硅氧烷,PEG/PPG-20/20 二甲基聚硅氧烷,PEG/PPG-20/23 二甲基聚硅氧烷,和全氟壬基乙基羧癸基 PEG-10 二甲基聚硅氧烷。

[0187] 用于配制本发明的屈服应力流体的至少一种表面活性剂的量(以活性重量计)范围在约 1-约 30wt.%,基于总屈服应力组合物的重量。在另一方面,用于配制的该至少一种表面活性剂的量范围在约 3-约 25wt. %。在再另一方面,用于屈服应力流体的该至少一种表面活性剂的量范围在约 5-约 22wt. %。在又一方面,所使用的该至少一种表面活性剂的量范围在约 6-约 20wt. %。在再又其它方面,该至少一种表面活性剂的量为约 10,12,14,16,和 18wt. %,基于屈服应力流体总重量计。

[0188] 在本发明的一种实施方式中,阴离子型表面活性剂(非乙氧基化和/或乙氧基化的表面活性剂)与两性型表面活性剂的重量比例(基于活性物质)在一方面可以范围在约 10:1-约 2:1,在另一方面可以为 9:1,8:1,7:1,6:1,5:1,4.5:1,4:1,或 3:1。当采用乙氧基化的阴离子型表面活性剂和非乙氧基化阴离子型表面活性剂与两性型表面活性剂的组合时,乙氧基化的阴离子型表面活性剂与非乙氧基化阴离子型表面活性剂与两性型表面活性剂的重量比例(基于活性物质)在一方面可以范围在约 3.5:3.5:1-在另一方面约 1:1:1。

[0189] 在一种实施方式中,流体的屈服应力值在一方面为至少约 0.1Pa,在另一方面至少

约 0.5Pa, 在再另一方面至少约 1Pa, 和在又一方面至少约 1.5Pa。在另一实施方式中, 流体的屈服应力在一方面范围在约 0.1- 约 20Pa, 在另一方面约 0.5Pa- 约 10Pa, 在又一方面约 1- 约 3Pa, 和在再一方面约 1.5- 约 3.5。

[0190] 任选地, 本发明的屈服应力流体可以含有电解质。合适的电解质是已知化合物, 并且包括多价阴离子盐, 例如焦磷酸钾, 三聚磷酸钾, 和柠檬酸钠或钾, 多价阳离子盐, 包括碱土金属盐, 例如氯化钙和溴化钙, 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, 和它们的共混物。所使用的电解质的量一般取决于所引入的两亲性聚合物的量, 但也可在浓度水平在一方面约 0.1- 约 4wt. % 和在另一方面约 0.2- 约 2wt. % 下使用, 基于总组合物的重量计。

[0191] 屈服应力流体必须是容易地倾倒的, 且剪切变薄指数在 0.1-1 倒秒的剪切速率下为小于 0.5, 光学透光率为至少 10%。本发明的屈服应力流体可以与流变改性剂 (增稠剂) 组合使用以改善增稠的液体的屈服值。在一方面, 本发明的屈服应力流体可以与非离子型流变改性剂组合, 该流变改性剂当单独使用时不具有足够的屈服应力值。任何流变改性剂是合适的, 只要其可溶于水, 稳定, 并且不含离子化或能离子化的基团。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, 决明, 角豆, 塔拉胶和瓜尔胶), 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), 甲基纤维素, 聚乙二醇 (例如 PEG4000, PEG6000, PEG8000, PEG10000, PEG20000), 聚乙烯基醇, 聚丙烯酰胺 (均聚物和共聚物), 疏水改性的乙氧基化的氨基甲酸酯 (HEUR); 以及它们的混合物。流变改性剂可以在一方面范围在约 0.5- 约 25wt. %, 在另一方面约 1- 约 15wt. %, 和在又一方面约 2- 约 10wt. % 的量使用, 基于所述组合物的总重量计。

[0192] 本发明的屈服应力流体可以用于任何需要屈服应力性质的应用中。屈服应力流体可以单独使用或与其他流体组合使用以改善其屈服应力值。

[0193] 在一种实施方式中, 本发明的屈服应力流体可以用于将粒状材料和不溶性液滴悬浮在水性组合物中。这样的流体可用于油气工业, 个人护理, 和家庭护理工业。

[0194] 在油气工业中, 本发明的屈服应力流体可以用于改善钻探和水力压裂流体的屈服应力值, 并可以用于悬浮井筒切割和压裂支撑剂, 例如, 沙子, 烧结的铝土矿, 玻璃球, 陶瓷材料, 聚苯乙烯珠粒等。

[0195] 在个人护理工业中, 本发明的屈服应力流体可以用于改进清洁组合物、毛发和皮肤护理组合物、以及美容品的屈服应力性质, 并可以用于悬浮不溶性有机硅, 不透明剂和珠光剂 (例如云母、涂覆的云母), 颜料, 去角质剂, 去头屑剂, 粘土, 可溶胀粘土, 合成锂皂石, 气泡, 脂粒, 微海绵体, 美容珠粒, 美容微囊, 和薄片。本发明的屈服应力流体可以在 23°C 在悬液中稳定这些物质在一方面至少一个月, 在另一方面至少 6 个月, 和在又一方面至少一年。

[0196] 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™ 皮肤的输送薄片 (United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)。珠粒可以用作美观材料或可以用于封装有益试剂以保护它们不受环境破坏效果,或用于优化最终产品的递送、释放、和性能。

[0197] 在一方面,美容珠粒的尺寸范围在约 0.5-约 1.5mm。在另一方面,珠粒和水的比重之差在一方面在约 +/-0.01 至 0.5g/ml,和在另一方面在约 +/-0.2-0.3g/ml。

[0198] 在一方面,微囊尺寸范围在约 0.5-约 300 μm。在另一方面,t 微囊和水的比重之差在约 +/-0.01-0.5g/ml。微囊珠粒的非限制性实例披露于美国专利 7,786,027,其公开内容在此通过引用纳入。

[0199] 在本发明的一方面,粒状组分和 / 或不溶性液滴的量可以范围在约 0.1% - 约 10 重量%,基于所述组合物的总重量计。

[0200] 虽然已经对本发明有选择的实施方式和方面对可以含于本发明的屈服应力流体的各种组分和成分的交叉重量范围进行了描述,但应明显的是,组合物中各组分的具体量选自其披露的范围,使得各组分的量调节为使组合物中所有组分的总量为总计 100 重量%。所采用的量随着期望产品的目的和特性而变化,并且可以由制剂领域的技术人员和根据文献容易地确定。

[0201] 本发明通过以下实施例说明,该实施例仅用于说明的目的,并且不视为限制本发明的范围或其可以实施的方式。除非另有说明,份数和百分比以重量计。

[0202] 以下缩写和商品名用于实施例中。

[0203]

APE	烯丙基季戊四醇
n-BA	丙烯酸正丁酯
BEM	乙氧基化甲基丙烯酸山萮酯, Sipomer BEM, Rhodia
Chembetaine™ CAD	椰油酰胺丙基甜菜碱(两性表面活性剂), Lubrizol

[0204]

	Advanced Materials, Inc. (35%活性物质)
CYCLO	环己烷
LMA	甲基丙烯酸月桂基酯
SMA	甲基丙烯酸硬脂酯
Sulfochem™ ES-2	月桂醇聚醚硫酸钠 - 2 摩尔的乙氧基化度(阴离子型表面活性剂), Lubrizol Advanced Materials, Inc. (26% 活性物质)
VA	乙酸乙烯酯
VA-10	癸酸乙烯酯
VP	N-乙基吡咯烷酮

[0205] 实施例 1-4

[0206] 自由基引发的分散体聚合用于制备本发明的交联的非离子型两亲性聚合物。聚合反应器由配有回流冷凝器、氮气吹扫管、机械搅拌器和连接到温度控制模块的热电偶的水冷树脂壶组成。表 1 中给出的单体、交联剂和加工助剂的掺混物被首先加入树脂壶中, 然后加入聚合溶剂。用于各种聚合物制备的这些组分以克表示的量示于表中。在反应介质被加热到目标聚合温度时, 用氮气吹扫反应器至少半小时。当反应器温度达到设定的聚合温度, 典型地在约 67°C 时, 将引发剂溶液注入以启动聚合。聚合在 67°C 持续至少 6 小时, 然后将多次另外的引发剂溶液注入反应器将残余单体降低至可接受的水平。通过旋转蒸发器在真空下除去聚合溶剂, 然后进行温和研磨步骤后, 最终产物作为细粉末回收。最终分散体中总聚合物固体典型地为约 30wt. %。

[0207] 表 1

[0208]

实施例 No.	NVP (wt. %) ¹	VA (wt. %) ¹	SMA (wt. %) ¹	LMA (wt. %) ¹	VA-10 (wt. %) ¹	APE (wt. %) ²	稳定剂 ³ (wt. %) ²	PGS ⁴ (wt. %) ²	CYCLO (wt. %) ²	引发剂 ⁵ (wt. %) ²
1	84	15	1	--	--	0.1	6	1	231	0.12
2	84	15	--	1	--	0.1	6	1	231	0.12
3	64	35	--	--	1	0.1	6	1	230	0.12
4 ⁶	84	15	--	--	1	--	6	1	231	0.12

[0209] ¹ 基于总单体的重量计

[0210] ² 基于所述聚合物的干重量计

[0211] ³N- 乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸硬脂酯 / 丁基甲基丙烯酸酯 50/30/20 (wt. %) 的共聚物, 用作聚合物分散体稳定剂

[0212] ⁴C₂₀-C₂₄ 取代的琥珀酸酐和甘油和 / 或含有 2-6 个甘油单元的聚甘油的反应产物用作加工助剂

[0213] ⁵2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)

[0214] ⁶ 比较例

[0215] 表 2 总结了实施例 1-4 中制备的各种聚合物的组分。

[0216] 表 2

[0217]

实施例 No.	组合物 ¹ 单体 / (wt. %)	APE (wt. %) ²
1	NVP (84) / VA (15) / SMA (1)	0.1
2	NVP (84) / VA (15) / LMA (1)	0.1
3	NVP (64) / VA (35) / VA-10 (1)	0.1
4 ⁴	NVP (84) / VA (15) / VA-10 (1)	--

[0218] ¹ 聚合的单体重复单元的重量%

[0219] ² 基于所述聚合物的干重量计

[0220] ³ 通过实施例 1 中的方法计算

[0221] ⁴ 比较例

[0222] 实施例 5

[0223] 本实施例展示了通过分散体聚合制备的交联的非离子型两亲性聚合物对在水中配制具有阴离子型表面活性剂的影响。利用实施例 1-4 中制备的各在水中聚合物制备含有 2wt. % 聚合物（总聚合物固体）和 2wt. % SLS 表面活性剂（以活性物质计）的样品。这些聚合物的屈服应力、粘度和剪切变薄指数在 25°C 在具有锥体和平台几何形状（40mm 锥体且锥角为 2 度，56 μm 间隙）的受控应力流变仪（TA Instruments AR1000N 流变仪，New Castle, DE）上通过振荡和稳定剪切测量来确定。振荡测量在范围在 1Hz-0.001Hz 的固定频率下进行。弹性和粘性模量（分别为 G' 和 G'' ）作为升高的应力幅度的函数获得。在其中溶胀的聚合物颗粒产生堵塞网络的情况下，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'' 。对应于 G' 和 G'' 交叉处的应力记作屈服应力。由稳定剪切测量获得粘度对剪切速率的作图。记录在剪切速率 $3s^{-1}$ 下的粘度。剪切变薄指数由剪切速率范围 $0.1-1s^{-1}$ 中的幂次定律拟合（ $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ ）获得，其中 η 是粘度， $\dot{\gamma}$ 是剪切速率， n 是剪切变薄指数， K 是常数。样品的光学清澈度（表示为百分比透光率或 % T）使用 Brinkmann PC910 色度计用 420nm 滤光片测量。屈服应力、粘度和剪切变薄指数和光学清澈度值示于表 3。

[0224] 表 3

[0225]

聚合物 No.	屈服应力 (Pa)	粘度 (Pa · s)	剪切变薄指数	% T
1	1.9	1.4	0.3	85
2	2.9	1.6	0.29	86
3	0.6	0.8	0.4	94
4, 比较	无	0.015	1.0	99

[0226] 明显的是，用实施例 1-3 的聚合物配制的屈服应力流体表现出高的屈服应力，良好的剪切变薄指数和优异的光学清澈度。用比较例 4 的聚合物配制的不含任何交联剂的比较组合物不具有屈服应力值。

[0227] 实施例 6-8

[0228] 以下聚合物通过类似于实施例 1-4 的分散体聚合方法制备。聚合中使用的单体、交联剂和加工助剂在表 4 中给出。

[0229] 表 4

[0230]

实施例 No.	NVP (wt. %)	VA (wt. %)	SMA (wt. %)	BEM ¹ (wt. %)	APE (wt. %) ²	稳定剂 ³ (wt. %) ²	PGS ⁴ (wt. %) ²	CYCLO (wt. %) ²	EtAc (wt. %) ²	引发剂 ⁵ (wt. %) ²
6 ⁶	100	--	--	--	0.12	--	--	631	270	0.1
7	82.5	14.5	--	3	0.12	6	1	157	67	0.1
8	82	14	1	3	0.12	6	1	159	68	0.1

[0231] ¹ 乙氧基化 (25) 甲基丙烯酸山萆酯 (Sipomer BEM from Rhodia)

[0232] ² 基于聚合物干重量计

[0233] ³ 50/30/20 (wt. %) N- 乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸硬脂酯 / 甲基丙烯酸丁酯的共聚物, 用作分散体聚合稳定剂

[0234] ⁴ C₂₀-C₂₄ 取代的琥珀酸酐和甘油和 / 或含有 2-6 个甘油单元的聚甘

[0235] 油的反应产物用作加工助剂

[0236] ⁵ 2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)

[0237] ⁶ 比较例

[0238] 表 5 总结了实施例 6-8 中制备的各种聚合物的构成组分。

[0239] 表 5

[0240]

实施例 No.	组成单体 (wt %)	APE (wt %) ²
6 ¹	NVP (100)	0.12
7	NVP (82.5) / VA (14.5) / BEM (3)	0.12
8	NVP (82) / VA (14) / SMA (1) / BEM (3)	0.12

[0241] ¹ 比较例

[0242] ² 基于干聚合物的重量

[0243] 实施例 9

[0244] 该实施例比较了实施例 6 的亲水性均聚物与基于实施例 7 的本发明的聚合物的性能。制备了在水中含有 2wt. % 聚合物固体和 7wt. % 表面活性剂 (基于活性物质的 5wt. % SulfochemTM ALS-K 和 2wt. % ChembetaineTM CAD 混合物) 的样品, 屈服应力如实施例 5 中那样测量。发现对照样品表现出屈服应力仅为 0.1Pa, 而本发明样品显示了屈服应力为至少 3.3Pa。

[0245] 聚合物体系悬浮活性物质和 / 或美学愉悦的不溶性油状、气态和粒状材料的能力从产品功效和吸引力方面来看是重要的。比重大约 1.4 的 1.2mm 尺寸的珠粒 (UnisphereTM REL552, Induchem AG, Switzerland) 的长期悬浮在实施例 16-22 中检测。六打兰小瓶 (大约 70mm 高 x 25mm 直径) 用每种制剂填充到 50mm 的点。将珠粒称重加入以上各样品制剂 (0.6wt. %, 基于总制剂的重量), 并用木质小铲温和搅拌, 直到它们均匀地分散在每个样品中。小瓶置于环境室温下的实验台上老化 16 周的时间。每天监测每个样品珠粒的悬浮性质。在 16 周的测试时间内目视观察悬浮结果。观察到珠粒在室温下保持悬浮在本发明制剂的制剂中 (没有上升或沉降) 超过 4 个月, 但在对照样品中没有实现悬浮, 珠粒在 2 周内

沉降到小瓶底部。

[0246] 实施例 10

[0247] 该实施例展示了含有通过分散体聚合方法（实施例 8）制备的本发明的聚合物以及含有大于 75wt. % 的阴离子型乙氧基化表面活性剂表面活性剂混合物的组合物。制备含有 2.5wt. % 聚合物固体和 14wt% 表面活性剂（12wt% 阴离子型乙氧基化表面活性剂 Sulfochem™ ES-2 和 2wt% 两性表面活性剂 Chembetaine™ CAD, 基于活性物质计），并如实施例 5 中那样测量屈服应力。该样品展示出屈服应力为 2.1Pa。