(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年4 月21 日 (21.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/035686 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09K 3/00, 7/02, C04B 22/12, 24/12, 24/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/015106

(22) 国際出願日: 2004 年10 月6 日 (06.10.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-348461 2003 年10 月7 日 (07.10.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小柳 幸司 (KOYANAGI, Koji). 宮本 定治 (MIYAMOTO, Sasaharu). 山室 穂高 (YAMAMURO, Hotaka).

(74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町２－１７－８ 浜町花長ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** SURFACTANT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 界面活性剤組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is a surfactant composition which contains a cationic surfactant (hereinafter referred to as compound (A)), one or more compound selected from the group consisting of anionic aromatic compounds and bromide compounds (hereinafter referred to as compound (B)), and a cationic polymer (C). The viscosity at 20°C of a solution mixture, wherein a water solution S_A of the compound (A) and an equal amount of a water solution S_B of the compound (B) are mixed, is at least twice as high as respective viscosities of the solutions S_A and S_B (at 20°C) before mixing.

(57) 要約: 本発明は、カチオン性界面活性剤（以下、化合物（Ａ）という）と、アニオン性芳香族化合物及び臭化化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物（以下、化合物（Ｂ）という）と、カチオン性ポリマー（Ｃ）とを含有し、化合物（Ａ）の水溶液S_Aと化合物（Ｂ）の水溶液S_Bとを等量混合した水溶液の２０℃における粘度が、混合前のいずれの水溶液（２０℃）の粘度よりも少なくとも２倍高くなる組み合わせである界面活性剤組成物である。

WO 2005/035686 A1

明細書

界面活性剤組成物

技術分野

本発明は、界面活性剤組成物およびスラリー粘性を制御するレオロジー改質剤に関するものであり、更に詳しくは、土木・建築材料、二次製品材料及び補修材料等として使用される粉体を含有してなる水－粉体スラリーのためのレオロジー改質剤、及び該改質剤を含有するスラリーに関する。

従来の技術

一般に、水と粉体からなるスラリーにおいて粘性等のレオロジー物性を制御するには、水と粉体の比率を調節したり、ｐＨ調整剤などにより粒子の分散状態を変えたり、あるいは、吸水性ポリマーを添加して余剰水量を制御したりする等の技術が使われてきた。

特に、水溶性高分子化合物をスラリー系に添加して高分子の絡み合いによる増粘作用を利用する技術は、安価に大きな増粘効果を得られるため、土木・建築分野を中心として幅広い用途で実用化されている。例えば、ＪＰ－Ｂ５－３９９０１ではメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体や、ＪＰ－Ａ１１－１８９４５２ではポリ（エチレンオキサイド）の様な水溶性高分子化合物が、材料の分離抵抗性を高めるために、ペースト、モルタルや水中コンクリート及び高流動コンクリートなどに使用されている。

また、水溶性高分子をペースト、モルタル及びコンクリートに使用する場合は、粉体の比率が小さい配合（水粉体比３０％以上）が多く、水粉体比が大きい配合になるほど経時的な粘性の安定性が低下し、ブリージング水が出る等の材料分離が起りやすい。

推進工法は、工場で製造された推進管（鉄筋コンクリート管、硬質塩化ビニル管、鋼管、鋳鉄管等）の先端に掘削機を取り付け、ジャッキの推進力等で管を地中に圧入して、管渠を築造する工法である。推進工法は、「刃口推進工法」、「密閉型推進工法」、「小口径管推進工法」の３つの工法に大別される。特に、「密閉型推進工法」の中に、泥土圧式推進工法と呼ばれる工法が有り、これは掘削土砂の塑性流動化を促進させる「掘削添加材」を注入しながら、掘削ヘッドで掘削土砂と混合して、元押しジャッキの推進力で加圧し、その泥土圧を切羽全体に作用させて、切羽の安定を図りながら、スクリューコンベアで排土しつつ掘進する工法である。この時、「掘削添加材」は例えば次のような場合に使用する。　（１）掘削地盤の透水係数が大きく、湧水量が多く地山の粘土、シルト分（細粒分ともいう、粒径０．０７５ｍｍ以下の土）が少ない地盤の推進において、掘削土と水が混合されても細粒分が不足しているためスムーズな排土ができない場合、また、（２）間隙比が大きく、粒度バランスが悪い掘削土を塑性流動性と不透水性を持つ泥土に改造させる場合がある。

一方、特に水硬性組成物に関して、ＪＰ－Ａ２００３－２３８２２２には、コンクリート等の粘性及び流動性を高め、且つ骨材、セメント、水の材料分離抵抗性に優れた性状を与えることのできる水硬性組成物用添加剤として、特定の第１、第２の化合物を組み合わせてなる水硬性組成物用添加剤が記載されている。

ＪＰ－Ａ２００３－２３８２２２の添加剤は、スラリーである水硬性組成物に、優れた分離抵抗性を付与できるものであるとされている。

発明の開示

本発明は、カチオン性界面活性剤（以下、化合物（Ａ）という）と、アニオン性芳香族化合物及び臭化化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物（以下、化合物（Ｂ）という）と、カチオン性ポリマー（Ｃ）とを含有し、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の組み合わせが、化合物（Ａ）の水溶液S_A（２０℃での粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下のもの）と化合物（Ｂ）の水溶液S_B（２０℃での粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下のもの）とを５０／５０の重量比で混合した水溶液の２０℃における粘度が、混合前のいずれの水溶液（２０℃）の粘度よりも少なくとも２倍高くなる組み合わせである界面活性剤組成物に関する。

また、本発明は、化合物（Ａ）を含む組成物（α）と、化合物（Ｂ）を含む組成物（β）と、カチオン性ポリマー（Ｃ）を含む組成物（γ）との組合せを含むか、又は、化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及びカチオン性ポリマー（Ｃ）のうち、いずれか２つを含み残りの１つを含まない組成物（Ｉ）と、組成物（Ｉ）が含まない残りの１つを含む組成物（II）との組合せを含んでなる上記界面活性剤組成物を得るためのキットである。

本発明は、上記の界面活性剤組成物のスラリーレオロジー改質剤用途、上記の界面活性剤組成物を含むスラリーレオロジー改質剤、上記の界面活性剤組成物と、水と、水硬性粉体及び／又は粘土以外のフィラーと、粘土とを含有するスラリー、上記の界面活性剤組成物をスラリーに添加することを含むスラリーのレオロジーを改

質する方法または、上記のキットを用いるスラリーのレオロジーを改質する方法である。

本発明によれば、上記本発明の界面活性剤組成物を含有するスラリーレオロジー改質剤（以下、本発明のスラリーレオロジー改質剤という場合もある）を提供することができる。また、本発明によれば、上記発明の界面活性剤組成物を用いてスラリーのレオロジーを改質する方法を提供することができる。

本発明は、上記スラリーを掘削添加材として用いることを含む推進工法を行う方法と上記スラリーの推進工法掘削添加材としての用途も提供する。

発明の詳細な説明

しかしながら、水溶性高分子化合物を使用して効率的な増粘効果を得るためには、ある程度以上の分子量の化合物を用いる必要があり、実際に使用されている化合物は分子量が数十万以上のものがほとんどである。これら分子量の大きい水溶性高分子化合物は、水、粉体と一緒に添加し、時間をかけて混練しないと十分な粘性が発現しにくく、迅速に増粘効果が得られず、また、予め水溶液として使用すると、水溶液の粘度が高く、添加操作等の点で作業性が低下する等の問題がある。

一般に知られている掘削添加材は、材料分離抵抗性や潤滑性を付与するために、水に粒径の異なる数種類の粘土、増粘剤としての水溶性高分子、透水抑制のための繊維状物質、滑材等、５～１０種類の材料や添加剤から構成されているが、現状の技術では水中不分離性や粘弾性に乏しく、十分な性能が得られていないのが実状である。さらに、５～１０種類以上の材料から調製しなければならず、添加材調製が非常に複雑となり、また各材料の性能の変動幅を考慮すると最終的な添加材の品質

管理も困難となっている。

本発明者のＪＰ－Ａ２００３－２３８２２２の検討により、粘土がスラリー中に存在すると、充分な改質効果が得られない場合があることが判明した。

そこで、本発明は、粘土を含むスラリーに対しても、優れたレオロジー改質効果が得られるスラリーレオロジー改質剤を提供する。

本発明によれば、粘土を含むスラリー、例えば水硬性組成物に対しても、良好な増粘性と適正な材料分離抵抗性を付与できる、優れたレオロジー改質効果が得られるスラリーレオロジー改質剤を用いるのに好適な界面活性剤組成物を提供することができる。

＜化合物（Ａ）＞

化合物（Ａ）のうち、カチオン性界面活性剤から選ばれるものとして、４級塩型カチオン性界面活性剤が好ましく、４級塩型のカチオン性界面活性剤としては、構造中に、１０から２６個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖アルキル基を、少なくとも１つ有しているものが好ましい。例えば、アルキル（炭素数１０～２６）トリメチルアンモニウム塩、アルキル（炭素数１０～２６）ピリジニウム塩、アルキル（炭素数１０～２６）イミダゾリニウム塩、アルキル（炭素数１０～２６）ジメチルベンジルアンモニウム塩等が挙げられ、具体的には、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、タロートリメチルアンモニウムクロライド、タロートリメチルアンモニウムブロマイド、水素化タロートリメチルアンモニウムクロライド、水素化タロートリメ

チルアンモニウムブロマイド、ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルエチルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルプロピルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルピリジニウムクロライド、１，１－ジメチル－２－ヘキサデシルイミダゾリニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられ、これらを２種以上併用してもよい。水溶性と増粘効果の観点から、具体的には、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルピリジニウムクロライド等が好ましい。また、増粘性能の観点から上記のアルキル鎖長の異なるカチオン界面活性剤を２種以上併用して用いてもよい。

＜化合物（Ｂ）＞

化合物（Ｂ）のうち、アニオン性芳香族化合物から選ばれるものとして、芳香環を有するカルボン酸及びその塩、ホスホン酸及びその塩、スルホン酸及びその塩が挙げられ、具体的には、サリチル酸、ｐ－トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸、安息香酸、ｍ－スルホ安息香酸、ｐ－スルホ安息香酸、４－スルホフタル酸、５－スルホイソフタル酸、ｐ－フェノールスルホン酸、ｍ－キシレン－４－スルホン酸、クメンスルホン酸、メチルサリチル酸、スチレンスルホン酸、クロロ安息香酸等であり、これらは塩を形成していても良く、これらを２種以上併用してもよい。ただし、ポリマーである場合は、重量平均分子量５００未満であることが好ましい。

また、化合物（Ｂ）のうち、臭化化合物から選ばれるものとして、無機塩が好ましく、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化水素等が挙げられる。

＜カチオン性ポリマー（Ｃ）＞

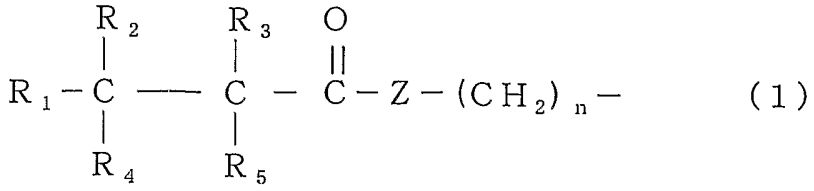
カチオン性ポリマー（C）としては、カチオン性窒素を含むカチオン性ポリマー、更に、分子中に４級塩構造を有するポリマー、なかでもカチオン性窒素が、第４級窒素であるカチオン性ポリマーが挙げられる。

カチオン性ポリマー（C）としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドエチルジメチルアミン、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミン、アリルアミン、アリルメチルアミン、アリルジメチルアミン、ジアリルアミン、ジアリルメチルアミン等のホモポリマー、及びこれらのモノマーと他のモノマーとから得られる共重合体が挙げられ、いずれも中和型でも未中和型でも使用できる。

また、カチオン性ポリマー（C）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン等のポリアルキレンポリアミンおよび、ポリアルキレンポリアミンに炭素数２～４のアルキレンオキサイドを付加させたポリマーが挙げられ、いずれも中和型でも未中和型でも使用できる。

その他にもポリエチレンイミンおよびポリエチレンイミンに炭素数２～４のアルキレンオキサイドを付加させたポリマーをカチオン性ポリマー（C）として使用できる。

カチオン性ポリマー（C）としては、カチオン性窒素を含むものが好ましく、更に当該カチオン性ポリマーのカチオン性窒素に、炭素数１～２２のアルキル基、炭素数２～８のオキシアルキレン基を含んでなるポリオキシアルキレン基、水素原子及び下記式（１）



（1）

で表される基〔ここで、R_1～R_5は、同一でも異なっていても良く、それぞれ水素原子又は炭素数１～２２のアルキルもしくはアルケニル基であり、Ｚは－Ｏ－又は－ＮＹ－（Ｙは水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基）であり、ｎは１～１０の数である。ただし、R_1及びR_3はポリマー構造中に取り込まれていても良く、その場合はR_1及びR_3は存在しない。〕から選ばれる基が結合しているものが好ましい。

一般式（１）で表される基の由来となる化合物としては、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩、メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエチルアンモニウム塩、メタクリルアミドエチルトリメチルアンモニウム塩、メタクリルアミドエチルジメチルエチルアンモニウム塩、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、メタクリルアミドプロピルジメチルエチルアンモニウム塩、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩、アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩、アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリロイルオキシプロピルジメチルエチルアンモニウム塩、アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミドエチルジメチルエチルアンモニウム塩、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミドプロピルジメチルエチルアンモニウム塩等が

挙げられ、これらはアルキル硫酸塩、中でもエチル硫酸塩、メチル硫酸塩が好ましい。

また、カチオン性ポリマー（C）のカチオン性窒素が、ジアリルジアルキルアンモニウム塩、好ましくはジアリルジメチルアンモニウム塩に由来するポリマーもまた好適であり、具体的には、ジアリルジメチルアンモニウム塩とアクリル酸系モノマーとの共重合体等が挙げられる。

また、カチオン性ポリマー（C）としては、カチオン基を有する（メタ）アクリル酸系モノマー、カチオン基を有するスチレン系モノマー、ビニルピリジン系モノマー、ビニルイミダゾリン系モノマー、及びジアリルジアルキルアミン系モノマーからなる群から選ばれるモノマーに由来する構造を有するものが挙げられる。

カチオン性ポリマー（C）の対イオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン、リン酸イオン、有機酸イオン等のアニオン性イオンが挙げられる。

カチオン性ポリマー（C）の具体例としては、ポリアリルトリメチルアンモニウム塩等のポリアリルトリアルキルアンモニウム塩、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウム塩）、ポリメタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩、ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、カチオン化でん粉、カチオン化セルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース等であり、これらは4級塩構造を有するモノマーを重合して得ても、対応するポリマーを4級化剤で4級化して得ても良い。これらは、ホモポリマーでなくてもよく、必要に応じて共重合可能なモノマーとの共重合物としても良い。具体的には、ジアリルジメチルアンモニウム塩－SO_2共重合体、ジアリルジメチルアンモニウム塩－アクリルアミド共

重合体、ジアリルジメチルアンモニウム塩－アクリル酸－アクリルアミド共重合物、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩－ビニルピロリドン共重合体、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩－ビニルピロリドン共重合体、等が挙げられる。これらは、未反応モノマー、副生物、異なるカチオン化密度のポリマーを含んでいてもよい。これらは２種以上併用することができる。

上記の中でも、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウム塩）、ポリメタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩、ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウム塩－ビニルピロリドン共重合体、及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩－ビニルピロリドン共重合体から選ばれるカチオン性ポリマーが好ましく、更にこれらの中でも、レオロジー改質効果の観点から、対イオンがアルキル硫酸イオンであるもの、中でもエチル硫酸塩、メチル硫酸塩がより好ましい。

カチオン性ポリマー（Ｃ）の分子量は、１０００以上が好ましく、１０００～３００万が更に好ましく、この点で化合物（Ａ）とは区別される。この分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、以下の条件で測定された重量平均分子量である。

カラム：α－Ｍ（東ソー製）　２本連結

溶離液：０．１５ｍｏｌ／Ｌ硫酸Ｎａ、１％酢酸水溶液

流速　：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

温度　：４０℃

検出器：ＲＩ

分子量標準はプルランを使用

カチオン性ポリマー（Ｃ）は、カチオン化密度が０．５～１０ｍｅｑ／ｇ、更に１～９ｍｅｑ／ｇ、特に３～８ｍｅｑ／ｇであることが、スラリー調製直後及び経時的な粘弾性維持の点から好ましい。カチオン化密度は、後述の実施例の方法により測定することができる。

＜界面活性剤組成物＞

本発明の界面活性剤組成物に用いられる化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）は、化合物（Ａ）の粘度１００ｍＰａ・ｓ以下（２０℃）の水溶液$Ｓ_{A}$と化合物（Ｂ）の粘度１００ｍＰａ・ｓ以下（２０℃）の水溶液$Ｓ_{B}$とを混合すると、その粘度が混合前のいずれの水溶液の粘度（２０℃）よりも少なくとも２倍高くすることができる性質を有することが必要で、好ましくは少なくとも５倍、より好ましくは少なくとも１０倍、更に好ましくは少なくとも１００倍、特に好ましくは少なくとも５００倍高くすることができることである。

ここで、粘度は、２０℃の条件でＢ型粘度計（Ｃローター又はＮｏ．３ローター、１．５ｒ．ｐ．ｍから１２ｒ．ｐ．ｍ）で測定されたものをいう。この場合、前記の粘度挙動は、１．５ｒ．ｐ．ｍ．から１２ｒ．ｐ．ｍ．の回転数の何れかで発現されればよい。以下、特記しない限り、粘度はこの条件で測定されたものをいう。また、混合はそれぞれの水溶液を５０／５０の重量比で混合する。更に、本発明の界面活性剤組成物をスラリー系に添加するときの操作性の観点から、混合前の化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）の水溶液の２０℃における粘度が、それぞれ好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以下、更に好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以下で、両液を混合したときに同様の増粘効果を発現することが望ましい。また、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ

）とを混合した水溶液は、室温において、水中に、単分子又は会合体・ミセル・液晶等の構造体を形成した状態又はそれらの混在した状態であることが好ましい。

本発明においては、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とが会合体を形成し易いという観点から、化合物（Ａ）が４級塩型カチオン性界面活性剤から選ばれるものであり、化合物（Ｂ）がアニオン性芳香族化合物から選ばれるものである組合わせが特に好ましい。この組合わせでは、それぞれが濃厚な水溶液でも粘性が低く、また、スラリーが水硬性組成物である場合、該水硬性組成物中の化合物（Ａ）又は化合物（Ｂ）の有効分濃度が１０重量％以下でも優れた粘性を発現し、また、それぞれが濃厚な水溶液でも粘性が低く、添加時の作業性からも好ましい。この組み合わせでは、低い添加量で水硬性組成物の材料分離抵抗性を達成することができる。

また、化合物（Ａ）がアルキル（炭素数１０～２６）トリメチルアンモニウム塩であり、化合物（Ｂ）が芳香環を有するスルホン酸塩である組み合わせが、スラリーレオロジー改質剤に用いる場合に特に好ましく、スラリーが水硬性組成物である場合、該水硬性組成物の水相中の有効分濃度が５重量％以下でも効果を発現する。特に、これらの中でも硬化遅延を起こさない観点から、化合物（Ｂ）としてはトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、スチレンスルホン酸又はこれらの塩が好ましく、特に、ｐ－トルエンスルホン酸又はその塩が好ましい。

本発明に係る界面活性剤組成物をスラリーレオロジー改質剤に用いる場合において、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とカチオン性ポリマー（Ｃ）とを併用することで、粘土を含むスラリーに対しても優れたレオロジー改質効果が得られるのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、粘土の存在するスラリー中では、化合物（Ａ）が粘土に吸着してレオロジー改質の役割を果たす紐状ミセルの形成が阻害され

る場合がある。しかし、本発明のようにカチオン性ポリマー（Ｃ）が存在すると、該カチオン性ポリマー（Ｃ）の方が化合物（Ａ）よりも粘土に吸着しやすいため化合物（Ａ）の粘土への吸着を防止できる。且つカチオン性ポリマー（Ｃ）の吸着により、粘土粒子の凝集が起こり、粘土の表面積も減少して、粘土に吸着される化合物（Ａ）の量をより低減できる。その結果、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）により生じる紐状ミセル（巨大なミセル会合体）が充分に形成され、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の本来の効果が維持されるものと考えられる。

本発明は、化合物（Ａ）の粘土への吸着により、充分なレオロジー改質効果が得られない場合に、カチオン性ポリマー（Ｃ）により化合物（Ａ）の粘土への吸着を防止できるので、粘土以外に化合物（Ａ）を吸着する能力を有する物質が存在する場合にも、レオロジー改質が可能と考えられる。化合物（Ａ）を吸着する能力の指標として、１００ｇ当たりの化合物（Ａ）との化学当量が０．１ｍｅｑ以上（０．１ｍｅｑ／１００ｇ以上）である物質に適用することが好ましく、特に１～１０ｍｅｑ／１００ｇの物質は、化合物（Ａ）の添加量を著しく増大させても所定のレオロジー改質効果を得にくいので、本発明が好適である。なお、この化合物（Ａ）との化学当量は、後述の実施例の方法により測定することができる。

本発明の界面活性剤組成物は、例えば、化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）又はカチオン性ポリマー（Ｃ）を、各々好ましくは０．１～１００重量％、より好ましくは１～１００重量％、特に好ましくは５～１００重量％含有する製剤を調製し、それらを、各化合物が後述する比率となるようにスラリーに添加して用いることができる。更に、カチオン性ポリマー（Ｃ）は、化合物（Ａ）又は化合物（Ｂ）と混合しても粘性が高くならないので、予め化合物（Ａ）又は化合物（Ｂ）と混合することが

でき、同種の電荷を有する点で、化合物（Ａ）と混合することが好ましい。

化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）は、各化合物単独の濃厚な水溶液でも粘性が低いので、水溶液とすることが好ましい。スラリー系への添加前の水溶液の各々の有効濃度を好ましくは１０重量％以上、より好ましくは２０重量％以上、更に好ましくは３０重量％以上、さらに好ましくは４０重量％以上にしておくことにより、貯蔵タンクを小型化できる等の生産性を向上することができる。

本発明の界面活性剤組成物には、その他の界面活性剤を併用することができる。界面活性剤としては、両性界面活性剤や非イオン性界面活性剤が好ましい。特にベタイン系化合物、アルコールにアルキレンオキサイドを付加した化合物が好ましい。

本発明の界面活性剤組成物には、粘度調整等の為、溶剤を併用することができる。溶剤としては、アルコールやセルソルブ系溶剤が好ましく、レオロジー改質効果や引火点の観点から、プロピレングリコールが好ましい。

本発明の界面活性剤組成物は、用途に応じて他の成分、例えば、分散剤、ＡＥ剤、遅延剤、早強剤、促進剤、気泡剤、発泡剤、消泡剤、防錆剤、着色剤、防黴剤、ひび割れ低減剤、膨張剤、染料、顔料、スケール防止剤、スライム処理薬剤、防腐剤、乳化剤等を含有していてよい。本発明の界面活性剤組成物を含有するスラリーレオロジー改質剤もこれらの成分を含有していてもよい。

化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とカチオン性ポリマー（Ｃ）とをスラリーに添加すればレオロジーが改質されたスラリーが得られるので、本発明の界面活性剤組成物をスラリーのレオロジー改質のために用いる場合の各成分の添加形態は特に限定されない。

本発明に係る界面活性剤組成物は、化合物（Ａ）及び（Ｂ）がそれぞれ極めて低粘度の水溶液の状態のものでも、混合すると大きな粘性を発現する。従って、スラリーレオロジー改質には、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）は水溶液で用い、カチオン性ポリマー（Ｃ）を適当な箇所で添加することが好ましい。その際、操作性の観点から、スラリー系に添加するときに、化合物（Ａ）の水溶液、化合物（Ｂ）の水溶液それぞれが、使用する温度において１００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以下の粘度の水溶液の状態で使用することが好ましい。

本発明の界面活性剤組成物をスラリーのレオロジー改質のために用いる場合は、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）のモル比（有効分モル比）は、目的とする増粘の程度に応じて適宜決めればよいが、得られる粘度と会合体の形状の観点から、化合物（Ａ）／化合物（Ｂ）＝１／２０～４／１、好ましくは１／３～２／１、特に好ましくは１／１～２／３が適している。ここでのモル比は、〔化合物（Ａ）に属する全ての化合物のモル数の合計〕／〔化合物（Ｂ）に属する全ての化合物のモル数の合計〕のように算出する。

また、カチオン性ポリマー（Ｃ）は、化合物（Ａ）１００重量部に対し、１～５００重量部、更に５～４００重量部、特に８～３００重量部の割合で用いられることが好ましい。

本発明における化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及びカチオン性ポリマー（Ｃ）は、それぞれ水溶液又は粉末のどちらの状態でも使用してよく、特に、本発明の界面活性剤組成物ではどちらの形態でも良好なスラリーレオロジー特性を付与することができる。化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及びカチオン性ポリマー（Ｃ）を予め粉末状

にして使用すれば、プレミクス用途等における作業性が良好となる。ただし、スラリーを所望の粘性に調整できるようにすることを考慮すると、化合物（A）、化合物（B）及びカチオン性ポリマー（C）をスラリーの構成粉体であるフィラー等に予め表面処理しない使用方法が好ましい。

本発明によれば、本発明の界面活性剤組成物と、水と、水硬性粉体及び／又は粘土以外のフィラーと、粘土とを含有するスラリーが提供される。また、該スラリーは、本発明の界面活性剤を含有するスラリーレオロジー改質剤も含有することができる。

水硬性粉体とは、水和反応により硬化する物性を有する粉体のことであり、セメント、石膏等が挙げられる。例えば、普通ポルトランドセメント、中庸熱セメント、早強セメント、超早強セメント、高ビーライト含有セメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、シリカフュームセメントなどの水硬性粉体セメントや石膏が挙げられる。

また、フィラーとしては、例えば炭酸カルシウム、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカフュームが挙げられる。これらの粉体は単独でも、混合されたものでもよい。更に、必要に応じてこれらの粉体に骨材として砂や砂利、及びこれらの混合物が添加されてもよい。また、酸化チタン等の上記以外の無機酸化物系粉体や土に適用することもできる。

また、粘土としては、層状構造をもった含水珪酸塩鉱物（以降、粘土鉱物と呼ぶ）を主体としたものであり、この粘土中に微粒の鉱物として含まれる粘土鉱物としては、カオリン鉱物（カオリナイト、ディッカイトおよびナクライト）、蛇紋石（リザーダイト、アンチゴライト、クリソタイル）、雲母粘土鉱物（イライト、セリ

サイト、海緑石、セラドナイト）、クロライト、バーミキュライト、スメクタイト（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト）が挙げられる。これら粘土鉱物からなる粘土として、フラーズアース、ボールクレー、耐火粘土、陶石、タルク、パイロフィライトが挙げられる。また、化学処理、例えば、熱処理、アルカリ処理された酸性白土や、Ｎａベントナイト、Ｃａベントナイトなども挙げられる。産生地では、用途別にも、化粧品に使用される精製ベントナイト、人工的につくられる粘土としては、合成マイカ、合成カオリナイト、合成スメクタイトが挙げられる。他にも、土木材料で使用される笠岡粘土（商品名：カネサン工業株式会社製）が挙げられる。これら粘土は単独でも、各種粘土を組合わせても使用しても良い。本発明でいう粘土は、上記粘土鉱物を主成分とするものに加えて、粘土以外のフィラーと共存するものや、砂等の骨材中に存在するものを含む。

土とは、粘土分の少ない砂質土と、粘土分が多い粘性土に大別され、前述の粘土等の無機物と腐植や生物などの有機物とが混合した物である。土は多種多様であり、対象とする学問によってもその定義は異なるが、本願でいう土とは、地質学的には残積土や運搬土であり、土壌学的には、成帯性土壌、非成帯性土壌、間帯性土壌である。また、身近な例として、園芸用の「富士砂」、「鹿沼土」、「赤玉」などが土として挙げられる。

本発明のスラリーは、減水剤を含有することができ、一般の減水剤のほか、高性能減水剤、高性能ＡＥ減水剤が好ましい。高性能減水剤および高性能ＡＥ減水剤（以下、高性能減水剤等という）として、ナフタレン系（花王（株）製：マイテイ１５０）、メラミン系（花王（株）製：マイテイ１５０Ｖ－２）、ポリカルボン酸系

（花王（株）製：マイテイ３０００、ＮＭＢ製：レオビルドＳＰ、日本触媒社製：アクアロックＦＣ６００、アクアロックＦＣ９００）が挙げられる。これら高性能減水剤等としては、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）と共存した時に、コンクリートの粘性および分散性に及ぼす影響が小さいという観点から、ポリカルボン酸系が望ましい。高性能減水剤等の使用量としては、水硬性粉体に対して合計で０．１～５重量％、更に１～３重量％が好ましい。

また、本発明のスラリーは、骨材を含有することができる。骨材は、粗骨材、細骨材が有り、それぞれ水硬性組成物の分野で通常使用されるものであれば使用できる。骨材の配合量は特に限定はないが、スラリー１０００Ｌ中に粗骨材２５０～４００Ｌ、細骨材２５０～４００Ｌが好適である。また、水硬性組成物の分野で通常使用される細骨材の他に、土木分野で使用される化合物（Ａ）を吸着し得る上述の粘土を含有しているような、土砂、礫、砂礫、砂、シルト等を骨材として用いた場合でも、本発明の界面活性剤組成物により、それら骨材の粘弾性を損なうことなく使用することができる。

該スラリーは、水粉体比〔スラリー中の水と粉体の重量百分率（重量％）〕３０～３００％が好ましい。特に水硬性組成物の場合は、３５～２５０％、更に４０～２００重量％が好ましい。また、スラリーに用いられる粉体は、単独でも、混合されたものでもよい。

また、本発明における化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及びカチオン性ポリマー（Ｃ）から選ばれる１種以上の化合物と水硬性粉体とをプレミクスし、本発明の界面活性剤組成物あるいは本発明のスラリーレオロジー改質剤を含有する水硬性粉体組成物を調製することもできる。

本発明の界面活性剤組成物をスラリーに添加する場合、化合物（A）と化合物（B）とカチオン性ポリマー（C）はスラリーに任意の順番で添加できるが、化合物（A）と化合物（B）のいずれか一方の化合物をスラリーに添加し、該スラリーに他方の化合物を添加し、カチオン性ポリマー（C）は任意の箇所で添加することができる。例えば、化合物（A）と化合物（B）の一方の化合物をスラリー中に適当な段階で添加し、粘性が必要となる段階で該スラリーに他方を添加し、カチオン性ポリマー（C）は化合物（A）又は化合物（B）と共に添加するのが作業性の観点から好ましい。また、カチオン性ポリマー（C）は、化合物（A）及び化合物（B）の一方又は両方と予め混合して用いても良い。スラリーに添加するときの化合物（A）、化合物（B）、カチオン性ポリマー（C）の状態は、液状でも粉末状でもよい。　化合物（A）を含む組成物（α）と、化合物（B）を含む組成物（β）と、カチオン性ポリマー（C）を含む組成物（γ）との組合せを含んでなるキット、又は、化合物（A）、化合物（B）及びカチオン性ポリマー（C）のうち、いずれか２つを含み残りの１つを含まない組成物（I）と、組成物（I）が含まない残りの１つを含む組成物（II）との組合せを含んでなるキットは、スラリーレオロジーを改質する方法に好適に使用できる。　これらのキットは、必要に応じて、これらの組成物以外の組成物を含むことができる。

また、本発明の界面活性剤組成物を、スラリー製造時に添加することもできる。例えば、まず、化合物（A）又は（B）の一方の化合物と、カチオン性ポリマー（C）と、粉体、例えばセメント等の水硬性粉体と、水とを含むスラリーを調製し、次いで該スラリーに前記化合物（A）又は（B）の他方の化合物を添加する方法が挙げられる。

特に本発明の界面活性剤組成物を、セメントなどの水硬性粉体を使用したスラリー系に使用する場合には、セメント粒子の水和反応を制御でき、スラリー攪拌時の巻込み気泡を抑制する観点から、化合物（A）又は化合物（B）とカチオン性ポリマー（C）とをスラリー中に先に添加し、後から残りの化合物（B）又は化合物（A）を添加するのが好適である。

何れの場合も、化合物（A）及び化合物（B）の有効分の合計がスラリーの水相中の有効濃度で０．０１～２０重量％、更に０．１～１５重量％、特に０．１～１０重量％になるように用いることが好ましい。カチオン性ポリマー（C）は、スラリーの水相中で、化合物（A）１００重量部に対して、１～５００重量部、更に５～４００重量部、特に８～３００重量部になるように用いることが好ましい。

本発明のスラリーは、粉体により種々の用途に用いることができるが、推進掘削工法用の掘削添加材として使用されるのが好ましく、その添加材（スラリー）の組成は、粘土以外のフィラー、特に、フライアッシュが好ましく、その添加材（スラリー）密度は１．０５５～１．３８５ｇ／ｃｍ^3（水粉体比９７０～１００）、更に、１．１６１～１．３１８ｇ／ｃｍ^3（水粉体比３００～１３０）が好ましい（例えば、フライアッシュの密度２．２５ｇ／ｃｍ^{3}として計算）。

本発明のスラリーは、上記の様な添加材として適用できる。特に、本発明による優れた粘弾性による掘削地盤の崩壊防止効果、逸水防止効果、水中不分離性、砂利の閉塞防止による排泥効率向上が可能となる。また、本発明のスラリーは、化合物（A）が吸着される粘土が多く含まれた場合でもカチオン性ポリマー（C）の効果により施工中その効果を持続する。また、本発明のスラリーを添加材として使用すると、本添加材単独で、高い材料分離抵抗性、増粘性、潤滑性、透水抑制効果を有

しているため、材料の種類が少なくてすむ。配合例として、水と、粘土以外のフィラー、例えば、フライアッシュ、炭酸カルシウム、高炉スラグ、シリカフュームから選ばれる１種類の粉体と、本発明の界面活性剤組成物とで、掘削添加材として十分な性能を発揮する。

次の実施例は本発明の実施について述べる。　実施例は本発明の例示について述べるものであり、　本発明を限定するためではない。

実施例

＜実施例１＞

（１）スラリー原料

スラリー原料として以下のものを用いた。

・水硬性粉体：普通ポルトランドセメント、密度３．１６ｇ／ｃｍ^3、太平洋セメント株式会社

・化合物（Ａ）：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド／オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド＝５０／５０（重量比）混合物〔２９重量％水溶液（２０℃での粘度１８ｍＰａ・ｓ）として用いた〕

・化合物（Ｂ）：ｐ－トルエンスルホン酸ナトリウム〔２０重量％水溶液（２０℃での粘度２．５ｍＰａ・ｓ）として用いた〕

・粘土：笠岡粘土（カネサン工業株式会社）

・添加剤：表１のもの

なお、化合物（Ａ）の２９重量％水溶液と化合物（Ｂ）の２０重量％水溶液を５０／５０の重量比で混合した水溶液の２０℃での粘度は、２０万ｍＰａ・ｓであった。

（２）スラリーの調製

セメント４００ｇと、粘土２０ｇと、化合物（Ｂ）及び表１の添加剤を含む水４００ｇ〔化合物（Ｂ）の水溶液８ｇ（水の合計重量に対して２重量％）と表１に示す量の添加剤を含む〕とを、ハンドミキサーで３０秒混合し、次いでこれに化合物（Ａ）の水溶液８ｇ（前記水の合計重量２重量％）を混合し、ハンドミキサーで６０秒混合した。

（３）評価

得られたスラリーについて、調製直後（０分後）、６０分後、１２０分後の粘度を測定した。粘度は、リオン社製ビスコテスター（Ｎｏ．１ローター使用）を使用して２０℃で測定した。結果を表１に示す。表１に示されるように、比較品１は経時的なスラリー粘度の低下が大きく、比較品２～６はスラリーが分離するに至る。一方、本発明品は、何れも経時的なスラリー粘度が安定で分離も生じない。なお、ここで、スラリーが分離するとは、スラリー中の水の一部が粉体や骨材から分離してスラリー上層に浮いてしまうことをいう。

表1

		添加剤		粘度(mPa・s／20℃)		
		種類	重量%	0分後	60分後	120分後
本発明品	1	カチオン性ポリマー(1)	34.5	6100	7000	7500
	2	カチオン性ポリマー(2)	34.5	7000	7800	6900
	3	カチオン性ポリマー(3)	34.5	7400	7400	7400
	4	カチオン性ポリマー(4)	34.5	7400	6800	6100
	5	カチオン性ポリマー(5)	34.5	6500	6800	5500
	6	カチオン性ポリマー(6)	34.5	6000	6500	6000
	7	カチオン性ポリマー(7)	34.5	6000	6000	6000
	8	カチオン性ポリマー(8)	34.5	6000	6000	6000
	9	カチオン性ポリマー(1)	13.8	6000	6500	7100
比較品	1	カチオン化合物	34.5	6000	4500	3000
	2	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	172.5	6000	1500	分離
	3	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	69	4900	1500	分離
	4	ポリマー(1)	34.5	2000	分離	分離
	5	ポリマー(2)	34.5	4000	9000	分離
	6	なし	－	2400	700	分離

（注）表中の添加剤の重量％は、化合物（Ａ）の有効分に対する添加剤の有効分の重量％である。また、各ポリマーは以下のものである。

・カチオン性ポリマー（１）：ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、アルドリッチ社製、低分子量品（重量平均分子量５０００～２００００（ラベル表示））、カチオン化密度６．１３ｍｅｑ／ｇ（４０重量％水溶液として用いた）

・カチオン性ポリマー（２）：ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、アルドリッチ社製、重量平均分子量１０万～２０万（ラベル表示）、カチオン化

密度６．１９ｍｅｑ／ｇ（２０重量％水溶液として用いた）

・カチオン性ポリマー（３）：ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、アルドリッチ社製、重量平均分子量４０万～５０万（ラベル表示）、カチオン化密度６．１５ｍｅｑ／ｇ（２０重量％水溶液として用いた）

・カチオン性ポリマー（４）：ポリメタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチル硫酸塩、重量平均分子量１２万、カチオン化密度３．６３ｍｅｑ／ｇ（３６．５重量％水溶液として用いた）

・カチオン性ポリマー（５）：ジアリルジメチルアンモニウムクロライド－SO_2共重合体、重量平均分子量４０００、商品名ＰＡＳ－Ａ－５（日東紡績株式会社）、カチオン化密度４．３３ｍｅｑ／ｇ

・カチオン性ポリマー（６）：商品名アキュラック４１（三井サイテック株式会社）、重量平均分子量４万、カチオン化密度７．１０ｍｅｑ／ｇ（５０重量％水溶液として用いた）

・カチオン性ポリマー（７）：商品名アキュラック３５（三井サイテック株式会社）、重量平均分子量７万、カチオン化密度７．１１ｍｅｑ／ｇ（５０重量％水溶液として用いた）

・カチオン性ポリマー（８）：商品名アキュラック５７（三井サイテック株式会社）、重量平均分子量２５万、カチオン化密度７．２７ｍｅｑ／ｇ（５０重量％水溶液として用いた）

・カチオン化合物：テトラメチルアンモニウムクロライド（試薬）、分子量１０９．６、カチオン化密度９．１２ｍｅｑ／ｇ（有効分１００％）

・ポリマー（１）：カルボキシメチルセルロース、商品名ＣＭＣ１１９０（ダイセ

ル化学工業株式会社）

・ポリマー（２）：ポリビニルピロリドン、商品名Ｋ－６０（ＩＳＰ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＩＥＳ　ＩＮＣ．）

なお、カチオン性ポリマーのカチオン化密度測定（コロイド滴定）は下記のように行った。

まず、カチオン性ポリマー（形態は純分でも溶液でも良い）を、リン酸でpH 3.0に調製した水に溶解させる。トルイジンブルー指示薬を加え、1/400Nのポリビニル硫酸カリウム溶液で滴定し、変色したところを終点とした。カチオン化密度は、下記計算式で求めた。

カチオン化密度(meq/g)=(1/400)×f×[(mL)/1000]×1000×1/[(g)×(%)/100]

ｆ：1/400Nのポリビニル硫酸カリウム溶液のファクター

(mL)：ポリビニル硫酸カリウム溶液の滴下量

(g)：サンプル量

(%)：サンプル濃度

＜実施例２＞

実施例１で用いた化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）、添加剤を用いて、推進工法用の掘削添加材として好適なスラリーを調製した。すなわち、フライアッシュ〔市販品（関西電力製）、密度２．２５ｇ／ｃｍ^3〕１００ｇと、化合物（Ｂ）及び表２に示す添加剤を含む水１５５ｇ〔化合物（Ｂ）の水溶液２．３３ｇ（水の合計重量に対して１．５重量％）と表２に示す量の添加剤を含む〕とを、ハンドミキサーで３０秒混合し、次いでこれに化合物（Ａ）の水溶液２．３３ｇ（前記水の合計重量に対して１．５重量％）を混合し、ハンドミキサーで６０秒混合しスラリーを得た。

該スラリーの水粉体比は１５０％、密度は１．２８６ｇ／ｃｍ³であった。

笠岡粘土と千葉県君津産山砂を重量比で１：３の割合で混合した砂質土を想定としたモデル土（嵩密度１．０８７ｇ／ｃｍ³）を作成した。得られたスラリーとモデル土とを、スラリー／モデル土の重量比が１．０又は２．０の割合となるように混合し、ハンドミキサーで６０秒間攪拌した。該混合物の調製直後（０分後）、６０分後の２０℃での粘度をＢ型粘度計（回転数６ｒｐｍ）で測定した。結果を表２に示す。表２に示されるように、比較品２－１、２－２のスラリー／モデル土混合系では、経時的に粘度が増大しないのに対し、本発明品では、何れも経時的に粘度が著しく増大している。

表２

		添加剤		スラリー／モデル土重量比	粘度(mPa・s／20℃)	
		種類	重量%		0分後	60分後
本発明品	2-1	カチオン性ポリマー(6)	85.3	1.0	7400	10300
	2-2	カチオン性ポリマー(6)	170.6	1.0	8600	12500
	2-3	カチオン性ポリマー(1)	170.6	1.0	9000	13000
	2-4	カチオン性ポリマー(6)	85.3	2.0	9600	5000
	2-5	カチオン性ポリマー(6)	170.6	2.0	11500	15000
	2-6	カチオン性ポリマー(1)	170.6	2.0	13000	15000
	2-7	カチオン性ポリマー(6)	341.2	2.0	19200	32400
比較品	2-1	無し	—	1.0	1300	1100
	2-2	無し	—	2.0	2000	1400

＜実施例３＞

（１）コンクリート配合

表３

W／C (%)	W／P (%)	W (g)	C (g)	石粉 (g)	S		高性能減水剤 (対P重量%)
					砂1(g)	砂2(g)	
479	39	206	43	491	210	489	3.25

注)P:セメント(C)と石粉の合計重量

セメント（Ｃ）：普通ポルトランドセメント（市販品、密度３．１６ｇ／ｃｍ^3）

石粉：炭酸カルシウム粉末（清水工業製、密度２．７２ｇ／ｃｍ^3）

砂１：兵庫県産砕砂（密度２．５７ｇ／ｃｍ^3）

砂２：佐賀県産海砂（密度２．５７ｇ／ｃｍ^3）

高性能減水剤：ポリカルボン酸系高性能減水剤「マイテイ３０００」〔花王（株）製〕

（２）モルタルの調製

表３に示す配合条件で、モルタルミキサーを用いて、セメント（Ｃ）、細骨材（Ｓ）、を投入し、空練りを１０秒行い、実施例１で用いた化合物（Ｂ）と高性能減水剤と実施例１で用いた添加剤を含む練り水（Ｗ）を加え３０秒間攪拌した後、実施例１で用いた化合物（Ａ）を添加し、９０秒間混練りした。得られたモルタルの調製直後（０分後）、２０、４０、６０分後の流動性及び粘度を測定した。流動性は、モルタルコーンに調製したモルタルを詰め、垂直に引き上げ、静止したモルタルの直径を測定した。粘度は、リオン製ビスコテスター（Ｎｏ．１ローター使用）を使用し２０℃で測定した。尚、化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）は、練り水の合計重量に対して４．０重量％とし、添加剤の量は表４に示す通りとした。また、本実施例で使用した砂１、砂２は、何れも粘土等の微粒分を多く含む細骨材であり、化合物（Ａ）を吸着する能力〔以下、化合物（Ａ）吸着能という〕は、それぞれ１．３ｍｅｑ／１００ｇ、１．２ｍｅｑ／１００ｇであった。ここで、化合物（Ａ）吸着能は次の様に求めた。

化合物（Ａ）としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドとオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライドとの混合物（重量比５０：５０、分子量３３０．７１）の２９重量％水溶液を用いた。この化合物（Ａ）水溶液８．２ｇを水で希釈して２００ｍＬに調整し、試験物質（砂）４００ｇと共に、８００ｍＬフタ付ガラス瓶（星硝株式会社製）中に入れ、１０秒間手で振り混ぜた。その後５０秒間静置し、上澄み液を分取した。ＴＯＣ（全有機炭素分析計）にて検量線法により、この上澄み液中の化合物（Ａ）の残存濃度を求めた。その残存濃度α（mg／Ｌ）から下記計算式より、化合物（Ａ）吸着能を求めた。

化合物（Ａ）吸着能[meq/100g]＝[(8.2×0.29×1000)－α×0.2]÷400÷330.71×100

表4

		添加剤		流動性(mm)				粘度(mPa・s／20℃)			
		種類	重量%	0分後	20分後	40分後	60分後	0分後	20分後	40分後	60分後
本発明品	3-1	カチオン性ポリマー(1)	8.6	235	238	229	221	15000	17000	17000	17000
	3-2	カチオン性ポリマー(1)	17.4	230	235	225	218	15500	18000	18000	17000
	3-3	カチオン性ポリマー(6)	8.6	230	233	225	215	15000	18500	18000	17000
比較品	3-1	なし	—	242	261	285	324	8000	3900 分離	3500 分離	3400 分離
	3-2	ポリマー(1)	17.4	245	270	295	340	8000	3500 分離	3000 分離	2500 分離

比較品３－１、３－２は、いずれも２０分以後で材料分離が観察された。一方、本発明品３－１～３－３では、経時的な材料分離は生じず、且つ流動性、粘度の経時的な変動も少ないため、例えば推進工法用の掘削添加材として有用である。

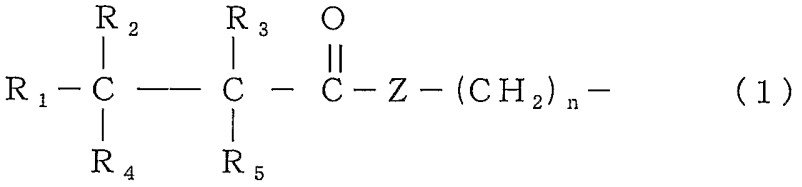
請求の範囲

１．　カチオン性界面活性剤（以下、化合物（Ａ）という）と、アニオン性芳香族化合物及び臭化化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物（以下、化合物（Ｂ）という）と、カチオン性ポリマー（Ｃ）とを含有し、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の組み合わせが、化合物（Ａ）の水溶液S_A（２０℃での粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下のもの）と化合物（Ｂ）の水溶液S_B（２０℃での粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下のもの）とを５０／５０の重量比で混合した水溶液の２０℃における粘度が、混合前のいずれの水溶液（２０℃）の粘度よりも少なくとも２倍高くなる組み合わせである界面活性剤組成物。

２．　カチオン性ポリマー（Ｃ）が、カチオン性窒素を含む請求項１記載の界面活性剤組成物。

３．　カチオン性ポリマー（Ｃ）のカチオン性窒素が第四級窒素である請求項２記載の界面活性剤組成物。

４．　前記カチオン性ポリマー（Ｃ）のカチオン性窒素に、炭素数１～２２のアルキル基、炭素数２～８のオキシアルキレン基を含んでなるポリオキシアルキレン基、水素原子及び下記式（１）：



（1）

で表される基〔ここで、R_1～R_5は、同一でも異なっていても良く、それぞれ水

素原子又は炭素数１～２２のアルキルもしくはアルケニル基であり、Ｚは－Ｏ－又は－ＮＹ－（Ｙは水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基）であり、ｎは１～１０の数である。ただし、$Ｒ_1$及び$Ｒ_3$はポリマー構造中に取り込まれていても良く、その場合は$Ｒ_1$及び$Ｒ_3$は存在しない。〕から選ばれる基が結合している、請求項２または３記載の界面活性剤組成物。

５．　前記カチオン性ポリマー（Ｃ）のカチオン性窒素が、ジアリルジメチルアンモニウム塩に由来する請求項２～４何れか記載の界面活性剤組成物。

６．　前記カチオン性ポリマー（Ｃ）が、カチオン基を有する（メタ）アクリル酸系モノマー、カチオン基を有するスチレン系モノマー、ビニルピリジン系モノマー、ビニルイミダゾリン系モノマー、及びジアリルジアルキルアミン系モノマーからなる群から選ばれるモノマーに由来する構造を有する請求項２～５の何れか記載の界面活性剤組成物。

７．　前記カチオン性ポリマー（Ｃ）のカチオン化密度が０．５～１０ｍｅｑ／ｇである請求項１～６の何れか記載した界面活性剤組成物。

８．　化合物（Ａ）１００重量部に対し、カチオン性ポリマー（Ｃ）を１～５００重量部含有する請求項１～７のいずれかに記載の界面活性剤組成物。

９．　化合物（Ａ）を含む組成物（α）と、化合物（Ｂ）を含む組成物（β）と、カチオン性ポリマー（Ｃ）を含む組成物（γ）との組合せを含むか、又は、化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）及びカチオン性ポリマー（Ｃ）のうち、いずれか２つを含み残りの１つを含まない組成物（Ｉ）と、組成物（Ｉ）が含まない残りの１つを含む組成物（II）との組合せを含んでなる請求項１～８いずれか記載の界面活性剤組成物を得るためのキット。

１０．請求項１～８のいずれかに記載の*界面活性剤組成物*のスラリーレオロジー改質剤用途。

１１．　請求項１～８のいずれかに記載の界面活性剤組成物を含むスラリーレオロジー改質剤。

１２．請求項１～８いずれか記載の界面活性剤組成物と、水と、水硬性粉体及び／又は粘土以外のフィラーと、粘土とを含有するスラリー。

１３．さらに高性能減水剤又は高性能ＡＥ減水剤を含有する請求項１２記載のスラリー。

１４．推進工法用の掘削添加材に使用される請求項１２又は１３記載のスラリー。

１５．請求項１～８いずれか記載の界面活性剤組成物をスラリーに添加することを含むスラリーのレオロジーを改質する方法。

１６．請求項９記載のキットを用いる請求項１５記載の方法。

１７．請求項１２又は１３記載のスラリーを掘削添加材として用いることを含む推進工法を行う方法。

１８．請求項１２又は１３記載のスラリーの推進工法掘削添加材としての用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/015106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09K3/00, C09K7/02, C04B22/12, C04B24/12, C04B24/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09K3/00, C09K7/02-7/04, C04B22/12, C04B24/12-24/14, C04B24/24-24/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-60790 A (Kao Corp.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims 1 to 3; Par Nos. [0013] to [0024], [0028], [0035], [0044] (Family: none)	1-9
X	JP 2003-238997 A (Kao Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims 1 to 3; Par Nos. [0006] to [0023], [0026] to [0030], [0058], [0068] (Family: none)	1-9
Y A	JP 2003-238222 A (Kao Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims 1 to 4; Par Nos. [0001], [0021], [0040] (Family: none)	1-13,15,16 14,17,18

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 January, 2005 (07.01.05)	25 January, 2005 (25.01.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/015106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-220196 A (Nihon NSC Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims 1, 3, 5, 7, 9, 10; Par Nos. [0010], [0037] to [0039] & WO 2001/58579 A1 & US 2003/209695 A1 & EP 1409121 A1	1-13,15,16 14,17,18
A	JP 2001-81448 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), (Family: none)	1-18

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2004／015106

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C09K3／00, C09K7／02, C04B22／12, C04B24／12, C04B24／24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C09K3／00, C09K7／02－7／04, C04B22／12, C04B24／12－24／14, C04B24／24－24／38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CA（STN）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2002－60790 A（花王株式会社）2002.02.26、請求項1～3,【0013】－【0024】【0028】【0035】【0044】（ファミリーなし）	1－9
X	JP 2003－238997 A（花王株式会社）2003.08.27、請求項1～3,【0006】－【0023】【0026】－【0030】【0058】【0068】（ファミリーなし）	1－9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 01. 2005	国際調査報告の発送日 25. 1. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 4V 3344 渡辺 陽子 電話番号 03－3581－1101 内線 3483

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP　2003－238222　A（花王株式会社）2003．08．27、請求項1～4，【0001】【0021】【0040】（ファミリーなし）	1－13，15，16
A		14，17，18
Y	JP　2001－220196　A（日本エヌエスシー株式会社）2001．08．14、請求項1，3，5，7，9，10，【0010】【0037】－【0039】　& WO　2001／58579　A1　& US　2003／209695　A1　& EP　1409121　A1	1－13，15，16
A		14，17，18
A	JP　2001－81448　A（株式会社日本触媒）2001．03．27（ファミリーなし）	1－18