



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101144001 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200710147287. 0

栏第 7-10 行, 实施例 1-12.

(22) 申请日 2007. 09. 06

审查员 刘央央

(30) 优先权数据

241344/2006 2006. 09. 06 JP

101577/2007 2007. 04. 09 JP

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小柳幸司 山室穗高 小岛俊治

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

C09K 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0041028 A1, 2006. 02. 23, 说明书第 2, 52, 55, 60 段.

JP 特开 2004-189978 A, 2004. 07. 08, 说明书第 7-59 段.

US 006239183 B1, 2001. 05. 29, 说明书第 1

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

液态流变改性剂

(57) 摘要

本发明为一种液态流变改性剂, 其含有化合物 (A)、化合物 (B) 和二羧酸 (C), 上述化合物 (A)、化合物 (B) 是从下述组合中选择的: (1) 选自阳离子性表面活性剂的化合物 (A) 和选自阴离子性芳香族化合物的化合物 (B) 的组合、(2) 选自阳离子性表面活性剂的化合物 (A) 和选自溴化化合物的化合物 (B) 的组合。

1. 一种液态流变改性剂,其含有第1水溶性低分子化合物即化合物(A)、与化合物(A)不同的第2水溶性低分子化合物即化合物(B)和二羧酸(C),其中,化合物(A)和化合物(B)的组合是从下述组合中选择的:(1)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)的组合、(2)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自溴化化合物的化合物(B)的组合;

所述选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)为季盐型阳离子性表面活性剂,所述选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)为选自具有芳香环的羧酸及其盐、磷酸及其盐、磺酸及其盐中的至少一种,所述选自溴化化合物的化合物(B)为无机盐,所述二羧酸(C)为选自2,4-二乙基戊二酸、庚二酸、壬二酸、戊二酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸、4-甲基环己烯-1,2-二羧酸、二甲基戊二酸、3-甲基己二酸中的至少1种;

所述化合物(A)在流变改性剂中的含量为2.5~40重量%,所述化合物(B)在流变改性剂中的含量为1.5~30重量%,所述二羧酸(C)在流变改性剂中的含量为0.1~30重量%。

2. 权利要求1所述的液态流变改性剂,其中,在下述标准试验(I)中在停止搅拌时可观察到溶液中气泡的回旋,

标准试验(I):在200mL烧杯中加入0.1N氢氧化钾水溶液90mL、流变改性剂10mL,然后用直径为6mm的玻璃棒以4圈/秒的速度搅拌180秒钟。

3. 权利要求1所述的液态流变改性剂,其中,在下述标准试验(II)中在停止搅拌时可观察到溶液中气泡的回旋,

标准试验(II):在200mL烧杯中加入0.1N氢氧化钾水溶液95mL、流变改性剂5mL,然后用直径为6mm的玻璃棒以4圈/秒的速度搅拌180秒钟。

4. 权利要求1所述的液态流变改性剂,其进一步含有一元羧酸(E)。

5. 一种液态流变改性剂,其含有第1水溶性低分子化合物即化合物(A)、与化合物(A)不同的第2水溶性低分子化合物即化合物(B)、和二羧酸(C),其中,化合物(A)和化合物(B)的组合是从下述组合中选择的:(1)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)的组合、(2)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自溴化化合物的化合物(B)的组合;

所述选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)为季盐型阳离子性表面活性剂,所述选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)为选自具有芳香环的羧酸及其盐、磷酸及其盐、磺酸及其盐中的至少一种,所述选自溴化化合物的化合物(B)为无机盐,所述二羧酸(C)为选自2,4-二乙基戊二酸、庚二酸、壬二酸、戊二酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸、4-甲基环己烯-1,2-二羧酸、二甲基戊二酸、3-甲基己二酸中的至少1种;

所述化合物(A)在流变改性剂中的含量为2.5~40重量%,所述化合物(B)在流变改性剂中的含量为1.5~30重量%,所述二羧酸(C)在流变改性剂中的含量为0.1~30重量%;

所述液态流变改性剂在20°C下的粘度为5000mPa·s以下;在由普通波特兰水泥400g和水400g调制的料浆中添加所述液态流变改性剂16g并进行混合,刚刚进行混合后的料浆粘度在20°C下为3000mPa·s以上。

6. 权利要求5所述的液态流变改性剂,其中,在下述标准试验(II)中,在停止搅拌时可

观察到溶液中气泡的回旋，

标准试验 (II) :在 200mL 烧杯中加入 0. 1N 氢氧化钾水溶液 95mL、流变改性剂 5mL, 然后用直径为 6mm 的玻璃棒以 4 圈 / 秒的速度搅拌 180 秒钟。

7. 权利要求 5 或 6 所述的液态流变改性剂, 其进一步含有一元羧酸 (E)。
8. 一种料浆, 其含有粉体、水和权利要求 1、5 以及 6 中任一项所述的液态流变改性剂。
9. 一种料浆, 其含有水硬性粉体、水和权利要求 1、5 以及 6 中任一项所述的液态流变改性剂。
10. 权利要求 1、5 以及 6 中任一项所述的液态流变改性剂用于对料浆流变性进行改性的用途。

## 液态流变改性剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液态流变改性剂。

### 背景技术

[0002] 一般来说,对于由水和粉体构成的料浆而言,为了控制粘性等流变学物性,使用以下技术:调节水和粉体的比例、或通过 pH 调整剂等改变粒子的分散状态、或者添加吸水性聚合物以控制剩余水量等的技术;以及在料浆体系中添加水溶性高分子化合物以利用高分子的缠绕所产生的增粘作用的技术。

[0003] 另外,还开发出了化合物(A)和化合物(B)的组合是从(1)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)的组合、(2)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自溴化化合物的化合物(B)的组合中选择的组合的料浆流变改性剂,其目的在于获得下述料浆:在制造料浆时通过短时间的混炼即显示充分的粘性,而且材料分离阻性稳定,即便在水粉体比高的情况或与水相接触,性状或组成也稳定,对于水硬性粉体没有凝结延迟,硬化物性也优异(日本特开 2003-313536 号)。另外,还开发出使用了这些化合物组合的流变改性剂套剂(日本特开 2004-189978 号)。而且,国际公开第 2005/035686 号小册子还公开了含有 2 种表面活性剂和阳离子性聚合物的表面活性剂组合物。

### 发明内容

[0004] 本发明涉及一种液态流变改性剂,其含有第 1 水溶性低分子化合物(以下称为化合物(A))、与化合物(A)不同的第 2 水溶性低分子化合物(以下称为化合物(B))和二羧酸(C),其中,化合物(A)和化合物(B)的组合是从下述组合中选择的:(1)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)的组合、(2)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自溴化化合物的化合物(B)的组合。

[0005] 另外,本发明还涉及一种液态流变改性剂,其含有第 1 水溶性低分子化合物(以下称为化合物(A))、与化合物(A)不同的第 2 水溶性低分子化合物(以下称为化合物(B))、以及除化合物(A)和化合物(B)以外的具有亲水基和疏水基的双亲性化合物(D)(以下称为化合物(D)),其中,该改性剂在 20℃ 下的粘度为 5000mPa·s 以下;化合物(A)和化合物(B)的组合是从下述组合中选择的:(1)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)的组合、(2)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自溴化化合物的化合物(B)的组合;在下述标准试验(I)中,在停止搅拌时可观察到在溶液中回旋;

[0006] 标准试验(I):在 200mL 的烧杯中加入 0.1N 氢氧化钾水溶液 90mL、流变改性剂 10mL,然后用直径为 6mm 的玻璃棒以 4 圈/秒的速度搅拌 180 秒钟。

[0007] 另外,本发明还涉及一种液态流变改性剂,其含有第 1 水溶性低分子化合物(以下称为化合物(A))、与化合物(A)不同的第 2 水溶性低分子化合物(以下称为化合物(B))

和二羧酸 (C), 其中, 化合物 (A) 和化合物 (B) 的组合是从下述组合中选择的: (1) 选自阳离子性表面活性剂的化合物 (A) 和选自阴离子性芳香族化合物的化合物 (B) 的组合、(2) 选自阳离子性表面活性剂的化合物 (A) 和选自溴化化合物的化合物 (B) 的组合; 该液态流变改性剂在 20°C 下的粘度为 5000mPa·s 以下; 在由普通波特兰水泥 400g 和水 400g 调制的料浆中添加该液态流变改性剂 16g 并进行混合, 刚刚进行混合后的料浆粘度在 20°C 下为 3000mPa·s 以上。

[0008] 另外, 本发明涉及含有粉体、水和上述本发明的流变改性剂的料浆。

[0009] 另外, 本发明涉及上述任一种液态流变改性剂用于对液态流变性进行改性的用途。

### 具体实施方式

[0010] 现有技术的流变改性剂在使用时将 2 个化合物混合在料浆中来表现出流变的改性效果, 而对于为液态、且为单一剂型的形态并未言及。从计量和添加操作等的操作性的观点出发, 期待具有单一剂型形态的流变改性剂, 但如果单纯调制上述现有技术的含有 2 个化合物的水溶液, 并不能得到增粘显著、操作性良好的流变改性剂。虽然也考虑到了通过其它成分来降低这种增粘了的水溶液的粘度, 但在改善处理性的方面未见使用时的再增粘充分的流变改性剂。

[0011] 本发明在于提供其本身具有操作性良好的粘度、且可以维持添加到料浆等中时的增粘效果等改性效果的液态且单一剂型形态的流变改性剂。

[0012] 根据本发明, 可以提供液态且单一剂型形态的流变改性剂, 计量和添加操作等的操作性有所提高。

[0013] 本发明的流变改性剂虽然是单一剂型的形态, 但粘度低, 例如将流变改性剂添加到水溶液中那样, 添加到水或料浆中时, 含有流变改性剂和水的溶剂的粘度增高。

[0014] 本发明的流变改性剂中所使用的第 1 水溶性低分子化合物 (以下称为化合物 (A)) 和与化合物 (A) 不同的第 2 水溶性低分子化合物 (以下称为化合物 (B)) 在作为流变改性对象物的组合物中形成线状胶束等缔合体结构, 通过形成该结构, 表现出流变改性效果。

[0015] 本发明的流变改性剂的第 1 方式是, 含有化合物 (A)、化合物 (B) 和二羧酸 (C)。

[0016] 本发明的流变改性剂中所使用的二羧酸 (C) 在化合物 (A) 和化合物 (B) 的浓度高而水较少的溶液中, 进入到化合物 (A) 和 (B) 的结构形成体中, 从而阻碍由化合物 (A) 和 (B) 所导致的粘度增加, 结果可以认为稀释前的流变改性剂为低粘度。若通过含有水的溶液 (水溶液) 稀释, 则二羧酸 (C) 从化合物 (A) 和 (B) 的缔合体结构中移动到水性溶剂中, 结果稀释后的流变改性剂通过化合物 (A) 和 (B) 的结构形成而表现出高粘度。

[0017] 第 1 方式的本发明的流变改性剂根据是否利用水性溶剂进行稀释而发生粘度表现情况有所不同的原因还不明确, 但认为是影响了二羧酸 (C) 在水和缔合体结构的分配。而且认为由于二羧酸 (C) 具有 2 个羧基, 因此二羧酸 (C) 在进入缔合体结构中时会阻碍结构形成, 而在稀释时容易溶解于水中。

[0018] 优选在稀释水溶液中化合物 (A) 和化合物 (B) 形成缔合体结构, 且缔合体结构优选为线状胶束。缔合体结构的存在可以通过利用偏振片的流动双折射或动态粘弹性等来确认。

[0019] 在日本特开 2003-313536 号公报、日本特开 2004-189978 号等中,虽然也形成了线状胶束,但是在其中所使用的阴离子性化合物和阳离子性化合物的组合中,并未见在改善处理性的同时可以维持所谓使用时的再增粘效果的改性效果的方法。根据本发明的第 1 方式,通过使用二羧酸,可以兼具含有 2 个化合物的组合物(水溶液等)的低粘度化和维持使用时的性能。而且,当 pH 高时,能够促进二羧酸的溶解,获得更高的粘弹性。另外,从所得流变改性剂不会变成危险品(由消防法规定的危险品)的方面出发,也优选使用亲水性、高沸点的二羧酸。即,本发明可以在不使用有机溶剂的情况下实现降低单一剂型组合物的粘性、确保低温稳定性、维持性能和非危险品化。

[0020] 化合物(A)和化合物(B)的组合只要是形成线状胶束等缔合体结构即可,优选具有以下性质:在将化合物(A)的粘度为 100mPa·s 以下的水溶液和化合物(B)的粘度为 100mPa·s 以下的水溶液进行混合时,可以使其粘度比混合前的任一水溶液的粘度高至少 2 倍。更优选可以使其高至少 5 倍、进一步优选高至少 10 倍、再进一步优选高至少 100 倍、特别优选高至少 500 倍。这里,粘度是在 20°C 的条件下用 B 型粘度计(C 转子 [No. 标记时为 No. 3 转子]、1.5r.p.m ~ 12r.p.m)测定的数值。此时,上述粘度行为只要在 1.5r.p.m ~ 12r.p.m 的任何一个转速下表现出来即可。另外,混合是以 50/50 的重量比将各个水溶液进行混合。化合物(A)的水溶液和化合物(B)的水溶液的浓度优选均为 0.01 ~ 50 重量%。

[0021] 这里,水溶性低分子化合物是指在室温下,在水中以单分子或形成了缔合体、胶束、液晶等结构体的状态或它们混存的状态下不会与水发生相分离的化合物。相是指具有宏观的大小、并明确规定了温度、压力等统计学物理量的区域(胶体化学、第 1 卷、第 1 版、89 ~ 90 页、1995 年 10 月 12 日发行、东京化学同人)。水溶性低分子化合物优选相对于 100g 水具有在 25°C 下 0.001mg 以上的溶解度。另外,优选具有 2000 以下的分子量。

[0022] 作为选自阳离子性表面活性剂的物质,优选季盐型阳离子性表面活性剂,作为季盐型的阳离子性表面活性剂,优选在结构中具有至少 1 个含有 10 ~ 26 个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链的烷基。例如,可以列举出烷基(碳原子数为 10 ~ 26)三甲基铵盐、烷基(碳原子数为 10 ~ 26)吡啶鎓盐、烷基(碳原子数为 10 ~ 26)咪唑啉盐、烷基(碳原子数为 10 ~ 26)二甲基苄基铵盐等,具体地可以列举出氯化十六烷基三甲基铵、溴化十六烷基三甲基铵、氯化十八烷基三甲基铵、溴化十八烷基三甲基铵、氯化牛脂基三甲基铵、溴化牛脂基三甲基铵、氯化氢化牛脂基三甲基铵、溴化氢化牛脂基三甲基铵、氯化十六烷基乙基二甲基铵、氯化十八烷基乙基二甲基铵、氯化十六烷基丙基二甲基铵、氯化十六烷基吡啶鎓、氯化 1,1-二甲基-2-十六烷基咪唑啉、氯化十六烷基二甲基苄基铵等,还可以并用 2 种以上上述物质。从水溶性和增粘效果的观点出发,具体地优选为氯化十六烷基三甲基铵、氯化十八烷基三甲基铵、氯化十六烷基吡啶鎓等。另外,从增粘效果的温度稳定性的观点出发,优选并用 2 种以上的上述烷基的碳原子数不同的阳离子性表面活性剂作为化合物(A)。

[0023] 特别是,当将本发明的流变改性剂适用于混凝土等时,从可以防止由于盐害所导致的钢筋腐蚀或者混凝土劣化的观点出发,优选使用不含有氯等卤素的季铵盐。

[0024] 作为不含氯等卤素的季盐,可以列举出铵盐或咪唑啉盐等,具体地可以列举出十六烷基三甲基硫酸甲酯铵、十六烷基二甲基乙基硫酸乙酯铵、十八烷基三甲基硫酸甲酯铵、十八烷基二甲基乙基硫酸乙酯铵、牛脂基三甲基硫酸甲酯铵、牛脂基二甲基乙基硫酸乙酯铵、1,1-二甲基-2-十六烷基咪唑啉硫酸甲酯、十六烷基二甲基羟乙基乙酸酯铵、十八烷

基二甲基羟乙基乙酸酯铵、十六烷基二甲基羟乙基丙酸酯铵、十八烷基二甲基羟乙基丙酸酯铵、牛脂基二甲基羟乙基乙酸酯铵、牛脂基二甲基羟乙基丙酸酯铵等。不含氯等卤素的季铵盐例如可以通过硫酸二甲酯、硫酸二乙酯将叔胺季化而获得。

[0025] 作为选自阴离子性芳香族化合物的物质,可以列举出具有芳香环的羧酸及其盐、膦酸及其盐、磺酸及其盐,具体有水杨酸、对甲苯磺酸、磺基水杨酸、苯甲酸、间磺基苯甲酸、对磺基苯甲酸、4-磺基邻苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、对-苯酚磺酸、间二甲苯-4-磺酸、异丙苯磺酸、甲基水杨酸、苯乙烯磺酸、氯代苯甲酸等,这些物质可以形成盐,还可以并用2种以上。当为聚合物时,优选重均分子量(例如凝胶渗透色谱法/聚氧化乙烯换算)小于500。

[0026] 作为选自溴化化合物的物质,优选为无机盐,可以列举出溴化钠、溴化钾、溴化氢等。

[0027] 本发明中,化合物(A)和化合物(B)易形成缔合体者即便在较浓的水溶液中粘度也很低,另外,即便水相中的流变改性剂的有效成分浓度很低,也可以表现出优异的流变改性效果,从添加时的操作性出发也是优选的。本发明中,可以达成有效成分浓度在10重量%以下的极低添加量下的增粘,而且,即便在离子强度很高的料浆体系中,也可以表现出同样的效果,通过料浆体系,表现出特别是与水相接触时的材料分离阻性非常稳定这样的使用以往增粘剂无法获得的流变特性。这在含有水硬性粉体的料浆中是特别有用的。

[0028] 另外,特别优选化合物(A)为烷基(碳原子数为10~26)三甲基铵盐、化合物(B)为具有芳香环的磺酸盐的组合,料浆在水相中的有效成分浓度在5重量%以下也可表现出效果。特别是,当用于水硬性粉体的料浆中时,从在它们中不会引起硬化延迟的观点出发,作为化合物(B),优选甲苯磺酸、二甲苯磺酸、异丙苯磺酸、苯乙烯磺酸或它们的盐,特别优选对甲苯磺酸或其盐。

[0029] 二羧酸(C)优选碳原子数为3~10,更优选2个羧基的碳原子间的碳原子数为0~8。具体地说可以列举出选自2,4-二乙基戊二酸、庚二酸、壬二酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸、丙二酸、戊二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、降冰片烯二羧酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、环己烯-1,2-二羧酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-甲基己二酸中的至少1种化合物。从流变改性剂中的含量和析出的观点出发,更优选为选自2,4-二乙基戊二酸、庚二酸、壬二酸、戊二酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸和4-甲基环己烯-1,2-二羧酸、二甲基戊二酸、3-甲基己二酸中的至少1种化合物,从能够以更少的添加量有效地降低粘性的观点出发,优选为2,4-二乙基戊二酸、壬二酸、戊二酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-甲基己二酸。这些二羧酸还可以使用酸酐。

[0030] 另外,本发明的流变改性剂优选含有一元羧酸(E)。含有一元羧酸的流变改性剂迅速表现出稀释时的水溶液或料浆的粘性、特别是低温下的粘性。含有一元羧酸的流变改性剂中,由于二羧酸和一元羧酸的亲水性差别,通过时间差别从缔合体结构中移动到水性溶剂中,从而更为均匀、迅速地表现出高粘度。

[0031] 一元羧酸(E)优选碳原子数为1~26,从表现出更高料浆粘度的观点出发,更优选碳原子数为6~18,从产品稳定性的观点出发,进一步优选碳原子数为6~12。另外,优选直链、饱和的化合物。具体地说可以列举出选自(E1)乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛

酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、二十一烷酸、二十二烷酸、二十三烷酸、二十四烷酸、二十五烷酸、二十六烷酸等直链饱和一元羧酸，(E2) 十一碳烯酸、亚麻酸、亚油酸、油酸、反油酸等直链不饱和一元羧酸，(E3) 异戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸、异棕榈酸、异硬脂酸等支链饱和一元羧酸，(E4) 支链不饱和一元羧酸，(E5) 胆酸、脱氧胆酸、鹅脱氧胆酸、石胆酸等胆汁酸、苯氧乙酸、苯乙醇酸等中的至少 1 种以上的化合物。其中，优选 (E1) 中所列举的化合物组，更优选己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸。这些一元羧酸还可以以一部分被中和的盐的形式使用。

[0032] 一元羧酸 (E) 的含量相对于 100 重量份的化合物 (A) 优选为 0.7 ~ 70 重量份、更优选为 2 ~ 30 重量份、最优选为 3 ~ 20 重量份。

[0033] 本发明的流变改性剂优选在下述标准试验 (I) 中在停止搅拌时可观察到在溶液中回旋。另外，本发明的流变改性剂优选在下述标准试验 (II) 中在停止搅拌时可观察到在溶液中回旋。更优选在下述标准试验 (I) 和 (II) 中在停止搅拌时均可观察到在溶液中回旋。这里所说的回旋是指溶液内的缔合体发生络合，具有弹性性质的意思，是指在溶液中回旋的气泡在停止搅拌时向与旋转方向相反的方向移动的状态。据推测，由于产生了回旋，因此在氢氧化钾水溶液和流变改性剂的混合液中通过化合物 (A) 和化合物 (B) 形成了线状胶束等缔合体结构。

[0034] 标准试验 (I)：在 200mL 烧杯中加入 0.1N 氢氧化钾水溶液 90mL、流变改性剂 10mL，然后用直径为 6mm 的玻璃棒以 4 圈 / 秒的速度搅拌 180 秒钟。

[0035] 标准试验 (II)：在 200mL 烧杯中加入 0.1N 氢氧化钾水溶液 95mL、流变改性剂 5mL，然后用直径为 6mm 的玻璃棒以 4 圈 / 秒的速度搅拌 180 秒钟。

[0036] 上述标准试验 (I)、(II) 中，搅拌的玻璃棒均是放入至底部，旋转均是沿着壁面进行的。停止搅拌后目视观察，当观察到气泡向与旋转方向相反的方向上移动时，则判断具有气泡的回旋。

[0037] 本发明的流变改性剂的第 2 方式是含有化合物 (A)、化合物 (B) 及除化合物 (A) 和化合物 (B) 以外的化合物 (D)、且在 20℃ 下的粘度为 5000mPa · s 以下的液态流变改性剂，在标准试验 (I) 中，在停止搅拌时可观察到在溶液中回旋。回旋的标准试验 (I) 是与第 1 方式相同的试验方法。

[0038] 本发明的流变改性剂的第 2 方式中，化合物 (A) 和化合物 (B) 可以使用与第 1 方式相同的化合物。

[0039] 对于化合物 (D)，含有化合物 (A) 和化合物 (B) 的改性剂通过含有该化合物 (D)、优选通过在改性剂中含有 0.1 ~ 30 重量%，从而在 20℃ 下的粘度达到 5000mPa · s 以下。通常，在本发明的化合物 (A) 和化合物 (B) 中加入水并不能实现这种粘度。因此，水并不相当于化合物 (D)。另外，化合物 (D) 优选是溶解在化合物 (A) 和化合物 (B) 的混合溶液中的化合物。作为化合物 (D)，优选为具有亲水基和疏水基的双亲性化合物，优选为具有离子性官能团的化合物。这里，离子性官能团包括羧酸的羧基、胺的氨基等可以成为碱型或酸型的基团。其中可以列举出二羧酸、三羧酸、四羧酸之类的羧酸类化合物和磺酸类的化合物等，具体地说，除了作为二羧酸 (C) 列举的化合物之外，还可以列举出己烷-1,3,6-三羧酸等三羧酸类，己二酸单酯等二羧酸酯等。从流变改性剂的粘度的观点出发，化合物 (D) 的分子量

优选为 1000 以下、更优选为 500 以下。另外,从流变改性剂的保存稳定性和添加的操作性的观点出发,化合物 (D) 优选为溶解在含有化合物 (A) 和化合物 (B) 的水溶液中的化合物。从向流变改性对象中添加时的流变改性效果的观点出发,化合物 (D) 优选在流变改性对象的 pH 下溶解于水中。

[0040] 本发明的流变改性剂的第 2 方式为:在由普通波特兰水泥 400g 和水 400g 调制的料浆中添加该流变改性剂 16g 并进行混合,刚刚混合后、优选在混合 60 秒以内的料浆粘度优选在 20℃下为 3000mPa·s 以上、更优选为 3500Pa·s 以上、进一步优选为 4000Pa·s 以上。

[0041] 本发明的流变改性剂的第 3 方式为含有化合物 (A)、化合物 (B) 和二羧酸 (C)、且在 20℃下的粘度为 5000mPa·s 以下、优选为 3000mPa·s 以下、更优选为 2000mPa·s 以下的液态流变改性剂,在由普通波特兰水泥 400g 和水 400g 调制的料浆中添加该流变改性剂 16g 并进行混合,刚刚混合后、优选在混合 60 秒以内的料浆粘度在 20℃下为 3000mPa·s 以上、优选为 3500Pa·s 以上、更优选为 4000Pa·s 以上。

[0042] 本发明的流变改性剂的第 3 方式中,化合物 (A)、化合物 (B) 和二羧酸 (C) 可以使用与第 1 方式相同的化合物。

[0043] 另外,在本发明的流变改性剂的第 3 方式中,优选含有一元羧酸 (E)。一元羧酸 (E) 可以使用与第 1 方式相同的化合物。

[0044] 进而,本发明的流变改性剂的第 3 方式中,优选在标准试验 (I) 和 / 或标准试验 (II) 中在停止搅拌时可观察到在溶液中回旋。回旋的标准试验 (I)、(II) 为与第 1 方式相同的试验方法。

[0045] 在任一方式中,本发明的流变改性剂中只要不妨碍该改性剂的性能,则可以含有其它成分,例如可以含有分散剂、AE 剂、延迟剂、快硬剂、促进剂、气泡剂、发泡剂、消泡剂、防锈剂、着色剂、防霉剂、裂纹减少剂、膨胀剂、染料、颜料等。

[0046] 本发明的流变改性剂中化合物 (A) 和化合物 (B) 的摩尔比(有效成分摩尔比)根据化合物 (A) 和化合物 (B) 的组合的不同,增粘效果较高的区域有所不同,只要根据目标增粘程度来适当决定即可,从所得粘度和缔合体形状的观点出发,化合物 (A)/ 化合物 (B) = 1/20 ~ 20/1、优选为 1/20 ~ 4/1、更优选为 1/3 ~ 2/1、特别优选为 1/1 ~ 2/3。

[0047] 化合物 (A) 在流变改性剂中的含量优选以小于产生析出的浓度含有,从降低流变改性剂的粘度的观点出发,在流变改性剂中化合物 (A) 优选含有 2.5 ~ 40 重量%、更优选为 5 ~ 30 重量%、进一步优选为 10 ~ 20 重量%。

[0048] 化合物 (B) 在流变改性剂中的含量优选以小于产生析出的浓度含有,从降低流变改性剂的粘度的观点出发,在流变改性剂中化合物 (B) 优选含有 1.5 ~ 30 重量%、更优选为 3 ~ 20 重量%、进一步优选为 5 ~ 15 重量%。

[0049] 二羧酸 (C) 或化合物 (D) 在流变改性剂中的含量优选以小于产生析出的浓度含有,从降低流变改性剂的粘度的观点出发,在流变改性剂中二羧酸 (C) 或化合物 (D) 优选含有 0.1 ~ 30 重量%、更优选为 0.3 ~ 15 重量%、进一步优选为 0.5 ~ 10 重量%。

[0050] 另外,含有一元羧酸 (E) 时的流变改性剂中的含量优选以小于产生析出的浓度含有,从降低在短时间内表现出流变改性效果的观点出发,在流变改性剂中一元羧酸 (E) 优选含有 0.1 ~ 5 重量%、更优选为 0.3 ~ 3 重量%、进一步优选为 0.5 ~ 2 重量%。

[0051] 另外,本发明的流变改性剂中的二羧酸(C)与化合物(A)和化合物(B)总量的重量比优选为 $(C)/[(A)+(B)] = 0.1/100 \sim 120/100$ 、更优选为 $1/100 \sim 80/100$ 、进一步优选为 $4/100 \sim 60/100$ 。进而,含有一元羧酸(E)时,二羧酸(C)与一元羧酸(E)的重量比优选为 $(C)/(E) = 100/100 \sim 100/1$ 、更优选为 $100/70 \sim 100/10$ 、进一步优选为 $100/50 \sim 100/5$ 。

[0052] 本发明的流变改性剂中的化合物(D)与化合物(A)和化合物(B)总量的重量比优选为 $(D)/[(A)+(B)] = 0.1/100 \sim 120/100$ 、更优选为 $1/100 \sim 80/100$ 、进一步优选为 $4/100 \sim 60/100$ 。

[0053] 本发明的流变改性剂为液态,优选为水溶液。从为了成为液态的观点出发,流变改性剂中的水的含量优选为50重量%以上、更优选为50~80重量%、进一步优选为60~70重量%。化合物(A)、化合物(B)、和二羧酸(C)或化合物(D)的总含量优选在流变改性剂中为50重量%以下、更优选为50~20重量%、进一步优选为40~25重量%。从使对流变改性对象的添加量均匀的观点出发,化合物(A)、化合物(B)、二羧酸(C)和化合物(D)均优选在流变改性剂中不析出。而且,在含有一元羧酸(E)时,优选化合物(A)、化合物(B)、二羧酸(C)和一元羧酸(E)均在流变改性剂中不析出。

[0054] 本发明的流变改性剂中,从能够促进二羧酸(C)或化合物(D)的扩散以获得更高粘弹性的方面出发,优选料浆的pH在0℃~60℃的至少一个温度下为7以上。

[0055] 另外,本发明的流变改性剂的粘度从操作性的观点出发,优选在20℃下为10000mPa·s以下、更优选为5000mPa·s以下、进一步优选为3000mPa·s以下、2000mPa·s以下。特别是,第2方式的发明的流变改性剂在20℃下的粘度优选为5000mPa·s以下、更优选为3000mPa·s以下、进一步优选为2000mPa·s以下。另外,优选的是,在第1方式的发明的流变改性剂中,在20℃下的粘度为5000mPa·s以下、进而为3000mPa·s以下、再进而为2000mPa·s以下的流变改性剂,在由普通波特兰水泥400g和水400g调制的料浆中添加该流变改性剂16g并进行混合,刚刚混合后、优选在混合60秒以内的料浆粘度优选在20℃下为3000mPa·s以上、更优选为3500Pa·s以上、进一步优选为4000Pa·s以上。

[0056] 另外,由于本发明的流变改性剂即便在离子强度高的料浆体系中也能够赋予良好的流变特性,因此优选在水相的电导率为0.01~80mS/cm的范围、优选0.1~60mS/cm的范围、特别优选1~40mS/cm的范围的料浆中使用。特别优选在含有水泥等水硬性组合物水相的电导率较高的料浆体系中使用。

[0057] 根据本发明,可以获得含有上述本发明的流变改性剂的料浆,特别是含有上述本发明的流变改性剂、水硬性粉体和水的料浆。

[0058] 本发明的流变改性剂可以优选适用于水粉体比为30~600%的料浆中,更优选适用于水粉体比为30~300%的料浆中。作为制造该料浆时的粉体,可以使用具有通过水合反应而发生硬化的物性的水硬性粉体。例如,可以列举出水泥和石膏。另外,还可以使用填料,例如碳酸钙、飞尘、高炉炉渣、硅灰、膨润土、粘土(以含水硅酸铝为主成分的天然矿物:高岭土、埃洛石等)。这些粉体可以单独使用,还可以混合使用。而且,还可以根据需要在这些粉体中添加砂、砂砾及它们的混合物作为骨料。另外,还可以适用在氧化钛等除上述以外的无机氧化物类粉体的料浆或土中。

[0059] 另外,在本发明的流变改性剂中,料浆中的有效成分浓度可以根据目标增粘程度

来适当决定,通过将本发明的流变改性剂添加到预先调制的料浆中、在制造料浆时添加等方法,可以获得含有本发明的改性剂的料浆。当为选自(1)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自阴离子性芳香族化合物的化合物(B)的组合、(2)选自阳离子性表面活性剂的化合物(A)和选自溴化化合物的化合物(B)中的组合时,化合物(A)和化合物(B)的总有效成分按照以在料浆水相中的有效成分浓度计优选为0.01~20重量%、更优选为0.1~15重量%、进一步优选为0.1~10重量%、特别优选为3~10重量%的方式使用。

[0060] 从流变改性效果的观点出发,含有本发明的流变改性剂的料浆、特别是含有水硬性粉体的水硬性料浆的粘度优选在20℃下为1000mPa·s以上、更优选为2000mPa·s以上。

[0061] 含有本发明的流变改性剂的水硬性料浆也可以含有分散剂。分散剂中,作为减水剂,可以列举出木质磺酸盐及其衍生物、氧化羧酸盐、多醇衍生物,作为高性能减水剂和高性能AE减水剂,可以列举出萘系(花王株式会社生产:マイテイ150)、蜜胺类(花王株式会社生产:マイテイ150V-2)、聚羧酸类(花王株式会社生产:マイテイ3000、NMB公司生产:レオビルドSP、日本催化剂公司生产:アクアロックFC600、アクアロックFC900),作为阳离子性表面活性剂,可以列举出聚羧酸型表面活性剂(花王株式会社生产:ポイズシリーズ)等。其中,从兼顾料浆的流动性和粘性的方面出发,优选聚羧酸类高性能减水剂和聚羧酸型表面活性剂。

[0062] 含有本发明的流变改性剂的水硬性料浆中的分散剂含量相对于水硬性粉体以有效成分计通常优选为0.01~5重量%、更优选为0.05~3重量%。

[0063] 本发明的流变改性剂除了本发明的化合物(A)、化合物(B)、二羧酸(C)和化合物(D)之外,当进一步含有一元羧酸(E)时,除了一元羧酸(E)之外,还可以使用其它已知的水溶性高分子。作为其它已知的水溶性高分子,例如可以列举出纤维素衍生物、聚丙烯酸系聚合物、聚乙二醇、聚乙烯醇、橡胶系多糖类、微生物发酵多糖类、阳离子性聚合物等。

[0064] 作为阳离子性聚合物,优选含有阳离子性氮,更优选该阳离子性聚合物的阳离子性氮上键合有选自碳原子数为1~22的烷基、含有碳原子数为2~8的氧化烯基而成的聚氧化烯基、氢原子和丙烯酰氧基烷基中的基团。作为阳离子性聚合物的具体例子,可以列举出聚烯丙基三甲基铵盐等聚烯丙基三烷基铵盐、聚(二烯丙基二甲基铵盐)、聚(甲基丙烯酰氧基乙基二甲基乙基铵盐)、聚甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵盐、阳离子化淀粉、阳离子化纤维素、阳离子化羟乙基纤维素等。其中,优选选自聚(二烯丙基二甲基铵盐)、聚甲基丙烯酰氧基乙基二甲基乙基铵盐、聚甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵盐、甲基丙烯酰氧基乙基二甲基乙基铵盐-乙烯基吡咯烷酮共聚物以及甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵盐-乙烯基吡咯烷酮共聚物中的阳离子性聚合物。另外,从流变改性效果的观点出发,优选对离子为烷基硫酸离子,更优选乙基硫酸盐、甲基硫酸盐。阳离子性聚合物的分子量优选为1000以上,更优选为100~300万。该分子量是通过凝胶渗透色谱法在以下条件下测定的重均分子量。

[0065] 色谱柱:α-M(東ソー生产)2根连接

[0066] 洗脱液:0.15mol/L硫酸钠、1%醋酸水溶液

[0067] 流速:1.0mL/min

[0068] 温度:40℃

[0069] 检测器:RI

[0070] 分子量标准使用普鲁兰多糖(pullulan)

[0071] 阳离子性聚合物的含量在本发明的流变改性剂中优选为 0.1 ~ 30 重量%、更优选为 1 ~ 20 重量%。另外,阳离子性表面活性剂和阳离子性聚合物的重量比为:优选阳离子性聚合物 / 阳离子性表面活性剂 = 1/100 ~ 200/100、更优选为 5/100 ~ 130/100。

[0072] 含有本发明的流变改性剂的水硬性料浆只要不妨碍主剂的性能,还可以含有其它成分,例如 AE 剂、延迟剂、快硬剂、促进剂、气泡剂、发泡剂、消泡剂、裂纹减少剂、膨胀剂等。

[0073] 将含有本发明的流变改性剂和水硬性粉体的料浆硬化而成的硬化组合物与使用水溶性高分子的情况相比,初期硬化物性更为优异。而且,可以在含有本发明的流变改性剂的水硬性料浆中混合骨料来调制水硬性组合物。该水硬性组合物硬化而成的硬化组合物与使用水溶性高分子的情况相比,初期硬化物性更为优异,特别适合用于结构物等中。

[0074] 在含有本发明的流变改性剂的水硬性料浆中混合的骨料可以使用细骨料或粗骨料,没有特别限定,但优选吸水率低、骨料强度高的骨料。作为粗骨料,可以列举出河川、陆地、山、海、石灰砂砾、它们的碎石、高炉炉渣粗骨料、镍铁合金炉渣粗骨料、轻质粗骨料(人工和天然)以及再生粗骨料等。作为细骨料,可以列举出河川、陆地、山、海、石灰砂、硅砂和它们的碎砂、高炉炉渣细骨料、镍铁合金炉渣细骨料、轻质细骨料(人工和天然)以及再生细骨料等。

[0075] 含有本发明的液态流变改性剂的料浆可以含有水硬性粉体,含有该流变改性剂的料浆在不会妨碍水硬性粉体的水合反应的情况下硬化。从此观点出发,可以适合用于土木和建筑用途中。

[0076] 实施例

[0077] 以下的实施例对本发明的实施进行说明。实施例是对本发明的示例进行说明,并不用于限定本发明。

[0078] < 实施例 1 >

[0079] (1) 流变改性剂的调制和粘度、回旋的测定

[0080] 以表 1 所示的组成调制液态的流变改性剂。利用恒温水槽调整到 20℃、使用 B 型粘度计(No. 3 转子、12rpm)测定粘度。另外,通过标准试验(I)的方法观察回旋。结果示于表 2 中。

[0081] 另外,对甲苯磺酸钠 0.8 重量%水溶液在 20℃下的粘度(B 型粘度计(No. 3 转子、12rpm))为 100mPa·s 以下,氯化十六烷基三甲基铵 / 氯化十八烷基三甲基铵混合物(重量比 1/1)的 1.3 重量%水溶液在 20℃下的粘度为 100mPa·s 以下。以 50/50 的重量比混合这些水溶液时的水溶液的粘度为 1100mPa·s。

[0082] (2) 水硬性料浆的流变改性评价

[0083] 利用蛋糕用手动搅拌器将普通波特兰水泥 400g、水 400g 混合 30 秒钟后,加入表 1 的液态流变改性剂(X = 3.0 重量%,但是当 X = 3.0 粘度超过 10000Pa·s 时、X = 5.0 重量%, X = 5.0 粘度超过 10000mPa·s 时、X = 10.0 重量%) 16g,再混合 60 秒钟。利用 Viscotester(リオン生产 VT-04E)测定所调制的料浆的粘度。按照料浆温度达到 20℃的方式调制材料的温度。结果示于表 2 中。

[0084] 表 1

[0085]

	种类	重量%
化合物 (A)	氯化十六烷基三甲基铵/氯化十八烷基三甲基铵 =50/50 (重量比)	14.5
化合物 (B)	对甲苯磺酸钠	10.0
二羧酸 (C)	表 2 的化合物	X*
其它	水	剩余部分
共计		100.0

[0086] \*X 是表 2 所示的重量%。

[0087]

表 2

二羧酸或一元羧酸 种类	流变改性剂的粘度 (mPa·s/20℃)			水硬性料浆粘度 (mPa·s/20℃)	标准试验 (I) 回旋的观察
	X=3 重量%	X=5 重量%	X=10 重量%		
丙二酸	超过 10000	超过 10000	4600	4800	有回旋
戊二酸	10000	2000	200	4800	有回旋
庚二酸	500	150	-	4300	有回旋
壬二酸	500	-	-	4100	有回旋
1,4-环己二酸	900	150	-	4200	有回旋
1,2-环己二酸 (四氢邻苯二甲酸)	500	-	-	4600	有回旋
4-甲基环己烷-1,2-二羧酸	350	-	-	4500	有回旋
2,4-二乙基戊二酸	200	150	-	4800	有回旋
降冰片烯二羧酸	2000	900	-	4300	有回旋
马来酸	10000	10000	900	4800	有回旋
衣康酸	8950	1100	150	4500	有回旋
柠康酸	10000	1800	100	4700	有回旋
环己烯-1,2-二羧酸	750	150	-	4300	有回旋
4-甲基环己烯-1,2-二羧酸	600	-	-	4500	有回旋
壬酸	乳化、分层	乳化、分层	乳化、分层	-	-
己酸	乳化、分层	乳化、分层	乳化、分层	-	-
无 (空白)	超过 100000	-	-	5000	有回旋

[0088] < 实施例 2 >

[0089] 按照表 3 所示的组成调制液态的流变改性剂。利用恒温水槽调整到 20℃、使用 B

型粘度计 (No. 3 转子、12rpm) 测定粘度。结果示于表 4 中。另外,表 4 的流变改性剂全部在标准试验 (I) 中观察到了回旋。

[0090] (1) 水硬性料浆的流变改性评价

[0091] 利用蛋糕用手动搅拌器将普通波特兰水泥 400g、水 400g 搅拌混合 30 秒钟后,加入表 3 的液态流变改性剂 16g 并搅拌混合 60 秒钟。目视观察该搅拌混合中的料浆,将粘度不再上升达到饱和的秒数作为到达时间记录下来。混合后,利用 Viscotester (リオン生产 VT-04E) 测定料浆的粘度。当即便搅拌混合 60 秒钟粘度上升也未达到稳定时,以 60 秒钟结束搅拌混合。按照料浆温度达到 10℃ 或 20℃ 的方式来调整材料的温度。结果示于表 4 中。

[0092] 表 3

[0093]

	种类	重量%
化合物 (A)	氯化十六烷基三甲基铵/氯化十八烷基三甲基铵 =50/50 (重量比)	14.5
化合物 (B)	对甲苯磺酸钠	10.0
二羧酸 (C)	表 4 的化合物	X*
一元羧酸 (E)	表 4 的化合物	Y*
其它	水	剩余部分
共计		100.0

[0094] \*X、Y 是表 4 所示的重量%。

[0095]

表 4

No.	二羧酸		一元羧酸		流变改性剂的 粘度 (mPa·s/20℃)	回旋		试验温度 (20℃)		试验温度 (10℃)	
	种类	X (重量%)	种类	Y (重量%)		标准试 验 (I)	标准试 验 (II)	到达时 间(秒钟)	水硬性料浆粘 度(mPa·s/20℃)	到达时 间(秒钟)	水硬性料浆粘 度(mPa·s/10℃)
2-1	戊二酸	10.0	己酸	0.00	200	有	有	30	4500	超过 60	3100
2-2	戊二酸	10.0	己酸	0.50	230	有	有	20	5200	45	3900
2-3	戊二酸	10.0	己酸	1.00	220	有	有	15	5600	30	4500
2-4	戊二酸	10.0	己酸	2.00	195	无	有	10	6000	5	6000
2-5	戊二酸	10.0	癸酸	0.00	200	有	有	30	4500	超过 60	3100
2-6	戊二酸	10.0	癸酸	0.25	350	有	有	30	4800	50	3400
2-7	戊二酸	10.0	癸酸	0.50	410	有	有	20	5200	30	3100
2-8	戊二酸	10.0	癸酸	0.75	475	有	有	10	5500	16	4700
2-9	戊二酸	10.0	癸酸	1.00	530	有	有	7	6000	7	5000
2-10	戊二酸	10.0	癸酸	1.50	550	无	有	7	5500	5	5000
2-11	戊二酸	10.0	癸酸	2.00	450	有	有	7	5200	5	5000
2-12	戊二酸	10.0	油酸	0.00	200	有	有	30	4500	超过 60	3100
2-13	戊二酸	10.0	油酸	0.50	390	有	有	20	4500	30	4800
2-14	戊二酸	10.0	油酸	1.00	500	有	有	18	4500	10	6500
2-15	戊二酸	10.0	油酸	1.50	400	无	有	6	600	10	950
2-16	壬二酸	3.0	2-乙基己酸	0.00	500	有	有	30	4700	超过 60	1300
2-17	壬二酸	3.0	2-乙基己酸	1.00	250	有	有	10	2200	25	4500
2-18	二乙基戊二酸	3.0	壬酸	0.00	200	有	有	30	4500	超过 60	1000
2-19	二乙基戊二酸	3.0	壬酸	1.00	165	有	有	10	8000	7	6000
2-20	庚二酸	5.0	庚酸	0.00	150	有	有	30	4800	超过 60	1600
2-21	庚二酸	5.0	庚酸	1.00	350	有	有	10	5500	10	4800

[0096]

2-22	1,4-环己二酸	5.0	十一烷酸	0.00	600	有	有	30	4600	超过 60	900
2-23	1,4-环己二酸	5.0	十一烷酸	1.00	205	有	有	6	9000	9	4600
2-24	甲基环己二酸	3.0	十二烷酸	0.00	350	有	有	40	4700	超过 60	1600
2-25	甲基环己二酸	3.0	十二烷酸	1.00	295	有	有	10	6200	40	3000
2-26	甲基环己二酸	3.0	十一烷酸	0.00	600	有	有	30	4500	超过 60	1500
2-27	甲基环己二酸	3.0	十一烷酸	1.00	235	有	有	10	6500	25	2000
2-28	1,2-环己二酸	3.0	辛酸	0.00	500	有	有	25	5200	60	1600
2-29	1,2-环己二酸	3.0	辛酸	1.00	200	有	有	12	6500	20	5500
2-30	环己烯-1,2-二羧酸	5.0	3,5,5-三甲基己酸	0.00	150	有	有	25	4300	超过 60	4000
2-31	环己烯-1,2-二羧酸	5.0	3,5,5-三甲基己酸	1.00	150	有	有	10	5000	15	4700
2-32	衣康酸	10.0	己酸	0.00	150	有	有	15	5800	40	3000
2-33	衣康酸	10.0	己酸	1.00	175	有	有	6	6500	7	6000
2-34	柠康酸	10.0	庚酸	0.00	100	有	有	12	6500	30	4000
2-35	柠康酸	10.0	庚酸	1.00	215	有	有	7	6000	5	6000
2-36	戊二酸	10.0	癸酸	0.00	120	有	有	10	6200	25	3900
	壬二酸	1.0									
2-37	戊二酸	10.0	癸酸	1.00	225	有	有	8	6200	7	5000
	壬二酸	1.0									

[0097] < 实施例 3 >

[0098] 按照表 5 所示的组成调制液态的流变改性剂, 与实施例 2 同样地评价。结果示于

表 6 中。另外,表 6 的流变改性剂在标准试验 (I) 和标准试验 (II) 中都观察到了回旋。

[0099] 表 5

[0100]

	种类	重量%
化合物 (A)	氯化十六烷基三甲基铵/氯化十八烷基三甲基铵 =50/50 (重量比)	14.5
化合物 (B)	间二甲苯磺酸钠	9.1
二羧酸 (C)	表 6 的化合物	X*
一元羧酸 (E)	表 6 的化合物	Y*
其它	水	剩余部分
共计		100.0

[0101] \*X、Y 是表 6 所示的重量%。

[0102] 表 6

[0103]

No.	二羧酸		一元羧酸		流变改 性剂的 粘度 (20°C)	试验温度 (20°C)		试验温度 (10°C)	
	种类	X (重量%)	种类	Y (重量%)		到达 时间 (秒钟)	水硬性 料浆粘度 (20°C)	到达 时间 (秒钟)	水硬性 料浆粘度 (10°C)
3-1	戊二酸	10.0	癸酸	1.00	470 mPa·s	10	9500 mPa·s	5	4800 mPa·s

[0104] < 实施例 4 >

[0105] 按照表 7 所示的组成调制液态的流变改性剂,与实施例 2 同样地评价。结果示于表 8 中。另外,表 8 的流变改性剂在标准试验 (I) 和标准试验 (II) 中都观察到了回旋。

[0106] 表 7

[0107]

	种类	重量%
化合物 (A)	十六烷基三甲基氯化铵/十四烷基三甲基氯化铵 =87/13 (重量比)	11.2
化合物 (B)	对甲苯磺酸钠	10.0
二羧酸 (C)	表 8 的化合物	X*
一元羧酸 (E)	表 8 的化合物	Y*
其它	水	剩余部分
共计		100.0

[0108] \*X、Y 是表 8 所示的重量%。

[0109] 表 8

[0110]

No.	二羧酸		一元羧酸		流变改 性剂的 粘度 (20℃)	试验温度 (20℃)		试验温度 (10℃)	
	种类	X (重量%)	种类	Y (重量%)		到达 时间 (秒钟)	水硬性 料浆粘度 (20℃)	到达 时间 (秒钟)	水硬性 料浆粘度 (10℃)
4-1	戊二酸	10.0	癸酸	1.00	215	7	6000	5	9000

[0111] < 实施例 5>

[0112] 按照表 9 所示的组成调制液态的流变改性剂, 与实施例 2 同样地评价。结果示于表 10 中。

[0113] 表 9

[0114]

	种类	重量%
化合物 (A)	氯化十六烷基三甲基铵/氯化十八烷基三甲基铵 =50/50 (重量比)	14.5
化合物 (B)	对甲苯磺酸钠	10.0
二羧酸 (C)	表 10 的化合物	X*
一元羧酸 (E)	表 10 的化合物	Y*
阳离子性聚合物	聚(甲基丙烯酰氧基乙基二甲基乙基硫酸乙酯铵) (重均分子量 12 万)	5.0
其它	水	剩余部分
	共计	100.0

[0115] \*X、Y 是表 10 所示的重量%。

[0116]

表 10

No.	二羧酸		一元羧酸		流变改性剂的粘度 (20℃)	回旋		试验温度 (20℃)		试验温度 (10℃)	
	种类	X (重量%)	种类	Y (重量%)		标准试验 (I)	标准试验 (II)	到达时间 (秒钟)	水硬性料浆 粘度 (20℃)	到达时间 (秒钟)	水硬性料浆 粘度 (10℃)
S-1	戊二酸	10.0	癸酸	0.00	130mPa·s	有	有	7	6300mPa·s	30	4500mPa·s
	壬二酸	1.0									
S-2	戊二酸	10.0	癸酸	1.00	235mPa·s	有	有	5	6300mPa·s	7	4500mPa·s
	壬二酸	1.0									