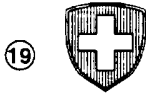




CH 690 549 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 690 549 A5**

⑤ Int. Cl. 7: **C 04 B 024/22**
C 04 B 024/24
B 29 C 039/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 00659/96</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 13.03.1996</p> <p>③① Priorität: 16.03.1995 GB 9505259.3</p> <p>㉔ Patent erteilt: 13.10.2000</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 13.10.2000</p>	<p>⑦③ Inhaber: MBT HOLDING AG, Vulkanstrasse 110, 8068 Zürich (CH)</p> <p>⑦② Erfinder: Bernhard Leikauf, Dorfstrasse 26, 5224 Linn (CH) Josef Franz Drs, Albertgasse 47/24, 1080 Wien (AT) Dr. Max Oppliger, Burgfelder mattweg 59, 4123 Allschwil (CH)</p> <p>⑦④ Vertreter: Patentanwälte Schaad, Balass, Menzl & Partner AG, Dufourstrasse 101, 8034 Zürich (CH)</p>
---	--

⑤④ **Zementspritzmischung.**

⑤⑦ Ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats durch Spritzen mit einer zementartigen Zusammensetzung umfasst die Zugabe eines β -Naphthalinsulfonat-formaldehydkondensats und eines wasserlöslichen Poly(alkylenoxids) mit einem Molekulargewicht von 100.000 bis 8.000.000 zu der anfänglichen zementartigen Mischung, wobei die andere Komponente an der Spritzdüse zugegeben wird, wobei zusätzlich an der Düse (bevorzugt als einzelne Komponente mit dem anderen an der Düse zugegebenen Material) ein Beschleuniger, ausgewählt aus Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat zugegeben wird. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das an der Düse zugegebene Material auch einen Superverflüssiger.



CH 690 549 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft das Spritzen von zementartigen Zusammensetzungen und Mischungen, die dafür verwendet werden.

Die älteste und am meisten verwendete Auswertung der Verarbeitbarkeit von Zement oder Mörtel ist der Test des Setzmasses, auch als Slumptest oder Kegelprüfverfahren bezeichnet, der in ASTM C143 definiert ist. Auf einem Tisch wird ein kegelstumpfförmiger Messkegel aus Beton geformt und die Form dann entfernt, wobei das Setzmass der Unterschied in der Höhe zwischen Tisch und Spitze des ursprünglichen Kegels und dem Pegel, bis zu dem sie fällt, ist. Je grösser das Setzmass, desto besser ist die Verarbeitbarkeit.

Im Fall von gespritztem Beton, der manchmal auch als «Spritzbeton» bezeichnet wird, ist es höchst wünschenswert, dass ein Beton pumpbar ist (ein Zustand, der ein erhebliches Setzmass erfordert), aber dann, wenn er auf ein Substrat gespritzt wird, sehr schnell steif wird (ein Zustand, der praktisch kein Setzmass zulässt). Ein System, um dieses Ziel zu erreichen, wird in der veröffentlichten PCT-Anmeldung WO 94/02 428 beschrieben, worin eine Zweikomponentenmischung verwendet wird, wobei eine Komponente während der Mischstufe zugegeben wird und die zweite direkt vor der endgültigen Verwendung. Im Fall von Spritzbeton wird die zweite Komponente an der Düse, aus der der Beton gespritzt wird, zugegeben. Im Fall von Spritzbeton wird auch ein Beschleuniger verwendet, wobei der Beschleuniger üblicherweise (an der Düse) zugegeben wird und aus üblichen Beschleunigern ausgewählt wird.

Es wurde nun gefunden, dass eine Kombination der oben beschriebenen Zweikomponentenmischung mit einem speziellen Beschleuniger unerwartet gute Ergebnisse liefert. Es wird daher erfindungsgemäss ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats mit einer zementartigen Zusammensetzung bereitgestellt, das die Herstellung einer hydraulischen zementartigen Mischung und das Auftragen auf das Substrat durch Verspritzen durch eine Düse umfasst, wobei zu der Mischung eine Komponente einer Zweikomponentenmischung zugegeben wird, während die andere Komponente an der Düse zugegeben wird, wobei die Komponenten ein β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat («BNS») und ein wasserlösliches Poly(alkylenoxid) mit einem (gewichtsmittleren) Molekulargewicht von 100.000–8.000.000 («PAO») sind, wobei zusätzlich an der Düse ein Beschleuniger zugegeben wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat («aluminiumhaltige Verbindung»).

In einer weiteren Ausführungsform bildet die aluminiumhaltige Verbindung einen Teil der an der Düse zugegebenen Komponente.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Zweikomponentenmischung für eine spritzbare Betonmischung bereitgestellt, die so ausgebildet ist, dass sie auf ein Substrat mit einer Spritzdüse aufgebracht werden kann, wobei eine der Komponenten in der Mischstufe der Betonmischung eingearbeitet wird und die andere an der Düse zugegeben wird, wobei eine Komponente ein β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat und die andere Komponente ein wasserlösliches Poly(alkylenoxid) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 100.000–8.000.000 umfasst, wobei zusätzlich in der Komponente, die an der Düse zugegeben wird, eine Aluminiumverbindung vorhanden ist, ausgewählt aus Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat.

Die Erfindung liefert auch eine Zweikomponentenmischung zur Verwendung mit einer spritzbaren zementartigen Zusammensetzung der hier beschriebenen Art, wobei eine Komponente der Mischung BNS umfasst und die andere Komponente PAO und eine aluminiumhaltige Verbindung umfasst.

Die Erfindung liefert weiterhin eine Zweikomponentenmischung zur Verwendung für eine spritzbare zementartige Zusammensetzung der oben beschriebenen Art, wobei eine Komponente der Mischung BNS und eine aluminiumhaltige Verbindung und die andere Komponente PAO umfasst.

Für die Zwecke der Erfindung ist dann, wenn auf ein einzelnes Material Bezug genommen wird, die Möglichkeit der Verwendung von zwei oder mehr solcher Materialien auch umfasst. Unter «zementartige Zusammensetzung» wird jede zementartige Zusammensetzung verstanden, zum Beispiel Mörtel und Mörtelschlamm. Jedoch ist die Hauptverwendung auf dem Gebiet von «Spritzbeton» (spritzbarer Beton).

Für die Zwecke der Erfindung bezieht sich der Ausdruck «Zweikomponentenmischung» auf eine Mischung, deren zwei Komponenten miteinander eine Wechselwirkung eingehen, um ein Ergebnis zu erzielen, das durch die Zugabe der einzelnen Komponenten alleine nicht erreicht wird, und die daher funktionell eine einzelne Mischung ist. In diesem speziellen Fall werden die einzelnen Komponenten nicht vor der Zugabe zu der zementartigen Zusammensetzung vermischt (dürfen tatsächlich nicht vermischt werden), sondern werden getrennt zugegeben, die zweite Komponente an der Düse.

Das zur Verwendung in dieser Erfindung geeignete PAO kann ausgewählt werden aus allen solchen geeigneten Materialien, die im Stand der Technik bekannt sind. Das Erfordernis, dass das Material wasserlöslich ist, bedeutet, dass das Material zumindest einen hohen Anteil an Oxyethyleneinheiten aufweisen muss. Es ist bevorzugt, dass das Material reines Poly(ethylenoxid) ist. Es ist auch bevorzugt, dass das Molekulargewicht im Bereich von 2.000.000–5.000.000 liegt. Typische handelsübliche Produkte, die für die Durchführung der Erfindung geeignet sind, finden sich zum Beispiel bei den mit «Polyox» (Warenzeichen) bezeichneten von Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc.

Das zur Verwendung für die Erfindung geeignete BNS ist ein leicht verfügbares Material, das häufig als Superverflüssiger in der Zementindustrie verwendet wird. Es kann als Pulver verwendet werden,

aber bevorzugt wird es als wässrige Lösung verwendet, die ungefähr 40% aktive Substanz in Form des Natriumsalzes enthält.

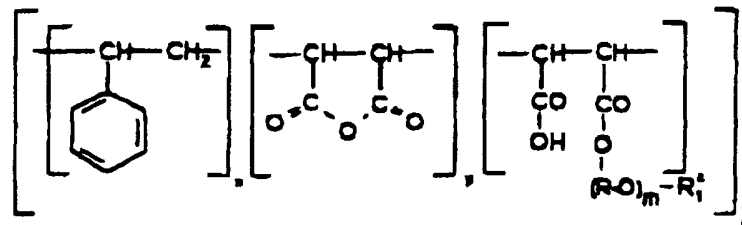
In letzter Zeit hat sich ein Interesse an Beschleunigern entwickelt, die amorphes Aluminiumhydroxid umfassen, vor allem weil ihre geringe Alkalinität die Bedingungen an den Spritzstellen besser tolerierbar macht. Beispiele für Beschleuniger auf Basis von amorphen Aluminiumhydroxid schlossen Mischungen mit verschiedenen wasserlöslichen Salzen ein. Es wurde jedoch gefunden, dass dann, wenn die oben beschriebenen aluminiumhaltigen Verbindungen zusammen mit Poly(alkylenoxid) und BNS, wie oben beschrieben, verwendet werden, die Ergebnisse besonders und überraschend gut sind. Es wurde zum Beispiel gefunden, dass man relativ leicht dicke gespritzte Schichten auf Wänden und Decken erreichen kann.

Unter den besonderen Umständen der Erfindung ist Aluminiumhydroxysulfat oft ein besserer Beschleuniger, als Aluminiumhydroxid, und ist daher bevorzugt. Es ist möglich, eine Mischung von Aluminiumhydroxysulfat mit Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumsulfat zu verwenden, aber es ist bevorzugt, Hydroxysulfat alleine zu verwenden. Ein typisches, im Handel erhältliches Aluminiumhydroxysulfat ist «Gecedral» (Warenzeichen) L (von Guilini Chemie GmbH, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland).

Es ist möglich, die eine Komponente der Mischung zuzugeben und die andere an der Düse zuzugeben. Die Komponente, die an der Düse zugegeben wird, enthält die aluminiumhaltige Verbindung. Die Komponenten und die aluminiumhaltige Verbindung werden bevorzugt in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen zugegeben. Obwohl es möglich ist, dass die aluminiumhaltige Verbindung getrennt von der Komponente an der Düse zugegeben wird, wurde gefunden, dass bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn die aluminiumhaltige Verbindung mit der Komponente vereinigt wird. In diesem Fall werden beide zusammen in einem einzigen wässrigen Additiv zugegeben. Dies hat den zusätzlichen Nutzen, dass die Kompliziertheit der Ausstattung und die Anzahl der Materialien, die gehandhabt werden müssen, vermindert wird.

Es ist bevorzugt, das BNS der Mischung zuzugeben und das PAO an der Düse. Somit ist das an der Düse zugegebene Material bevorzugt eine wässrige Lösung oder Dispersion von PAO und einer aluminiumhaltigen Verbindung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zusätzlich an der Düse in Kombination mit der aluminiumhaltigen Verbindung ein Superverflüssiger zugegeben, der ausgewählt wird aus Lignosulfonaten, Melaminsulfonatformaldehydcondensaten und Superverflüssigern auf Basis von Styrolmaleinsäureanhydrid-(«SMA»)-copolymer. Superverflüssiger auf SNA-Basis sind bevorzugt und eine besonders bevorzugte Art solcher Weichmacher wird in US-Patent Nr. 5 158 916 und der veröffentlichten französischen Anmeldung 2 671 090 beschrieben, deren Inhalt hier durch Bezugnahme eingeschlossen wird. Es sind von Styrolmaleinsäureanhydrid abgeleitete Polymere in Form der freien Säure oder in Form des Salzes und sie sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus solchen mit den folgenden Arten und Anzahlen von Monomereinheiten:



worin

R ein C₂₋₆Alkylrest ist

R₁ eine C₁₋₂₀Alkyl-, C₆₋₉Cycloalkyl- oder Phenylgruppe ist,

x, y und z Zahlen von 0,01 bis 100 sind,

m eine Zahl von 1 bis 100 ist und

n eine Zahl von 10 bis 100 ist,

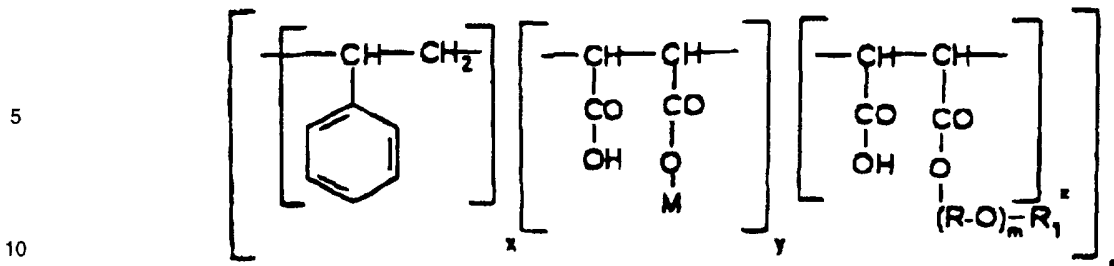
mit den Vorbehalten, dass

i) das Verhältnis von x:(y + z) 1:10 bis einschliesslich 10:1 ist,

ii) das Verhältnis von z:y 3:1 bis 100:1 ist und

iii) m + n = 15-100 ist

und solche mit den folgenden Arten und Anzahlen von Monomereinheiten:



worin

M Wasserstoff oder der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglycols oder Polysiloxans ist, R₁, m und n wie oben definiert sind,

x, y und z Zahlen von 1 bis 100 sind, mit den Vorbehalten, dass

- i) das Verhältnis von x:(y + z) 1:10 bis einschliesslich 10:1 ist,
- ii) das Verhältnis von z:y 5:1 bis 100:1 ist und
- iii) m + n = 15-100 ist.

Obwohl die Zugabe eines Superverflüssigers zu einem Zeitpunkt, wo weniger Fliesen notwendig ist statt mehr, nicht normal ist, wurde gefunden, dass die Ausführung der Erfindung durch die Zugabe verbessert wird. Wenn die aluminiumhaltige Verbindung und die Komponente, die an der Düse zugegeben wird, in einem einzigen wässrigen Additiv enthalten sind, ist der Superverflüssiger auch in der Komponente enthalten. Dies bringt auch den Vorteil, dass weniger Wasser notwendig ist und das wässrige Additiv konzentrierter sein kann. Die Erfindung liefert daher ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, wie oben beschrieben, wobei an der Düse mit der aluminiumhaltigen Verbindung ein Superverflüssiger, wie oben beschrieben, zugegeben wird. Es wird auch eine Zweikomponentenmischung, wie oben beschrieben, bereitgestellt, wobei die an der Düse zugegebene Komponente zusätzlich einen Superverflüssiger, wie oben definiert, umfasst. Diese Komponente umfasst bevorzugt PAO.

Die Art der erfindungsgemässen Verwendung ist so, dass eine Komponente mit der Betonmischung vermischt wird, wenn diese hergestellt wird (vor dem Pumpen) und die andere Komponente der Mischung an der Düse zugegeben wird. Die an der Düse injizierten Substanzen können getrennt injiziert werden oder bevorzugt wie oben beschrieben, vorgemischt und in einer einzigen Zugabe zugegeben werden.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Mischung ergibt eine zementartige Zusammensetzung, die leicht gepumpt werden kann, die aber, wenn sie auf ein Substrat gespritzt wird, eine Beschichtung mit wenig Rückprall bildet, schnell die Festigkeit entwickelt und eine gute Endfestigkeit hat.

Die relativen Mengen der bei der Ausführung der Erfindung zu verwendenden Substanzen und ihr Anteil an der Menge der Betonmischung können über weite Grenzen variieren, hauptsächlich abhängig von der Zusammensetzung der Mischung, der gewünschten Geschwindigkeit, mit der sich die Setzmasseigenschaften verändern sollen, und des gewünschten Anfangs- und Endsetzmasses. Andere Faktoren, wie Umgebungstemperatur, können auf die benötigten Anteile einen Einfluss haben.

Der Fachmann kann mit nur wenigen Versuchen leicht die geeigneten Anteile in jedem gegebenen Fall bestimmen. Als allgemeine Richtlinie werden Mengen von 0,001 bis 0,01 Gewichtsprozent Poly(alkylenoxid) und 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent BNS (berechnet als aktive Substanz), bezogen auf das Gewicht des Zements, verwendet. Das Verhältnis von Poly(alkylenoxid) zu BNS ist 1:100 bis 1:30. Wenn ein Superverflüssiger verwendet wird, ist er in einem Anteil von 10 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 15 bis 25 Gewichtsprozent der aluminiumhaltigen Verbindung (bezogen auf Feststoffgewicht) vorhanden. Die aluminiumhaltige Verbindung ist in einem Anteil von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent Zement vorhanden.

Die Erfindung ist allgemein anwendbar auf alle spritzbaren Betonmischungen, bei denen eine relativ schnelle Umwandlung von einem anfangs hohen Setzmass zu einem endgültig geringen Setzmass erforderlich ist. Sie ist besonders wertvoll zur Erzeugung von dauerhaften Auskleidungen, einschliesslich Faserspritzbeton. Sie ist jedoch auch anwendbar für spritzbaren thixotropen Gipsmörtel.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele weiter ausgeführt.

Beispiel 1

Eine spritzbare Betonmischung wird hergestellt, indem die folgenden Komponenten gründlich vermischt werden:

Portland-Zement	450kg
Zuschlag (zerkleinerter Stein max. Durchm. 8 mm)	1700kg
Wasser	200 kg
BNS (40%ige wässrige Lösung)	1,1 kg

Die Mischung wird einer Spritzdüse zugeführt. An der Düse wird in die Mischung eine wässrige Dispersion injiziert mit der folgenden Zusammensetzung, bezogen auf Gewicht:

5	Wasser	69,1 Teile
	Polyalkylenoxid ¹	0,025 Teile
	Aluminiumhydroxysulfat ²	25,5 Teile
	Superverflüssiger ³ auf SMA-Basis	5,375 Teile
10	¹ «Polyox» WSR 301 von Union Carbide Chemicals	
	² «Gecedral» L von Giulini Chemie GmbH	
	³ «Rheobuild» 3520 von MBT	

15 so dass 0,02 kg Polyalkylenoxid und 6,9 kg Aluminiumhydroxysulfat pro m³ Beton injiziert werden. Der Beton wird auf einen Felsen in einem einzigen Durchgang gespritzt, was eine Schichtdicke von 30 bis 40 cm ergibt. Diese Schicht wird dem Test gemäss den Richtlinien für Spritzbeton, die von der österreichischen Betongesellschaft veröffentlicht wurden, einer in der Industrie wohlbekannten Veröffentlichung, unterzogen. Die Erstarrung wird bestimmt mit den wohlbekannten Vicat-Nadeln und die Festigkeit wird bestimmt, indem Bohrkerne mit einem Penetrometer getestet werden. Die Ergebnisse sind wie folgt:

20	Erstarrungsbeginn	2 Minuten	
	Erstarrungsende	2 Minuten 40 Sekunden	
25	Festigkeitsentwicklung	1 Tag	12 N/mm ²
		7 Tage	41 N/mm ²

30 Die Druckfestigkeit nach 28 Tagen verglichen mit nicht beschleunigtem Beton wird um 12% verringert, eine bemerkenswerte Verbesserung gegenüber Spritzbeton, der mit im Stand der Technik anerkannten Methoden beschleunigt ist, wo der Festigkeitsverlust im Bereich von 20 bis 50% liegt.

Beispiel 2

35 Beispiel 1 wird wiederholt, wobei die folgende injizierte wässrige Dispersion an der Düse verwendet wird (die verwendeten Materialien und Anteile sind ansonsten die gleichen)

40	Wasser	72,5 Teile
	Polyalkylenoxid ¹	0,4 Teile
	Aluminiumhydroxysulfat ²	22,5 Teile
	Superverflüssiger ³ auf SMA-Basis	0,5 Teile

45 Die Druckfestigkeit zeigt die gleiche ausgezeichnete Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik.

Beispiel 3

50 Beispiel 1 wird wiederholt, wobei die folgende Betonmischung verwendet wird:

55	Portland-Zement	350kg
	Flugasche	60kg
	Zuschlagstoffe	1690kg
	BNS	1,5 kg

60 wobei ausreichend Wasser zugegeben wird, dass sich ein Verhältnis von Wasser/Zement (im folgenden W/C-Verhältnis genannt) von 0,5 ergibt.

An der Düse wird die in Beispiel 2 beschriebene wässrige Dispersion so zugegeben, dass 0,11 kg Polyalkylenoxid und 5,54 kg Aluminiumhydroxysulfat pro m³ injiziert werden. Die Testergebnisse sind wie folgt:

65

	Erstarrungsbeginn	1 Minute	20 Sekunden
	Erstarrungsende	2 Minuten	00 Sekunden
5	Festigkeitsentwicklung	6 Minuten	0,35 N/mm ²
		1 Tag	18,1 N/mm ²
		7 Tage	27,9 N/mm ²

10 Der Verlust der Druckfestigkeit im Vergleich mit nicht beschleunigtem Spritzbeton ist 6%.

Beispiel 4

15 Die folgende Spritzbetonzusammensetzung auf Gewichtsbasis wird hergestellt:

Zement	425 kg/m ³
BNS (40%ige wässrige Lösung)	1,5%

20 Die Mischung hat ein W/C-Verhältnis von 0,48 und ein Setzmass von 22 cm und ein Ausbreitmass von 53,5 cm.

Die Mischung wird gespritzt, wobei an der Düse die wässrige Dispersion von Beispiel 2 zugegeben wird. Diese wird in einem Anteil von 5 Gewichtsprozent Feststoff, bezogen auf Zement, zugegeben.

25 Die Druckfestigkeit wird mit der Zeit gemessen und ist wie folgt:

2 Stunden	0,9 MPa ¹
4 Stunden	1,3 MPa ²
1 Tag	15,0 MPa ²
7 Tage	25 MPa ³

¹ Messung mit der Vicat-Nadel

² Messung gemäss Hilti & Co (FL)

35 ³ Messung mit Bohrkern

Beispiel 5

40 Eine Spritzbetonmischung wird wie folgt hergestellt:

Zement	425 kg
Zuschlagsstoffe (0–8 mm)	1,713 kg
BNS	1,5 Gewichtsprozent

45 Das Verhältnis W/C ist 0,47, das Setzmass ist 20 cm und das Ausbreitmass ist 51 cm.

50 Einzelnen Proben der Mischung werden 4 Gewichtsprozent beziehungsweise 5 Gewichtsprozent der wässrigen Dispersion von Beispiel 2, bezogen auf Feststoffgehalt und Zement, zugesetzt und die Druckfestigkeiten werden mit der Eindringnadel gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

Dosierung Beschleuniger	Festigkeit (MPa) gemessen bei						
	15 m.	30 m.	1 h.	4 h.	6 h.	12 h.	24 h.
4%	0,5	0,5	0,6	1,0	7,0	14,0	24,1
5%	0,5	0,5	0,6	1,0	7,0	15,0	29,5

60 Patentansprüche

65 1. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats mit einer zementartigen Zusammensetzung umfassend, dass man eine hydraulische zementartige Mischung herstellt und auf das Substrat durch Spritzen durch eine Düse aufbringt, wobei zu der Mischung eine Komponente einer Zweikomponentenmischung zugegeben wird, wobei die andere Komponente an der Düse zugegeben wird, wobei die Komponenten

ein β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat und ein wasserlösliches Poly(alkylenoxid) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 100.000–8.000.000 sind, wobei zusätzlich an der Düse ein Beschleuniger zugegeben wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat.

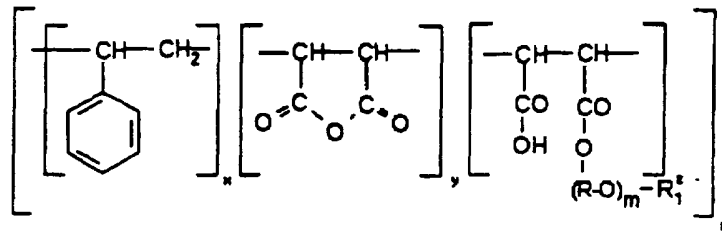
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Beschleuniger einen Teil der an der Düse zugegebenen Komponente bildet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat zu der Mischung zugegeben wird und das wasserlösliche Poly(alkylenoxid) an der Düse zugegeben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Beschleuniger Aluminiumhydroxysulfat ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin zusätzlich an der Düse zusammen mit dem Beschleuniger ein Superverflüssiger zugegeben wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lignosulfonaten, Melaminsulfonatformaldehydkondensaten und Superverflüssigern auf Basis von Styrolmaleinsäureanhydridcopolymer.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Superverflüssiger ein Superverflüssiger auf Basis eines Styrolmaleinsäureanhydridcopolymeren ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus solchen mit den folgenden Arten und Anzahlen von Monomereinheiten:



worin

R ein C_{2–6}Alkylenrest ist

R₁ eine C_{1–20}Alkyl-, C_{6–9}Cycloalkyl- oder Phenylgruppe ist,

x, y und z Zahlen von 0,01 bis 100 sind,

m eine Zahl von 1 bis 100 ist und

n eine Zahl von 10 bis 100 ist,

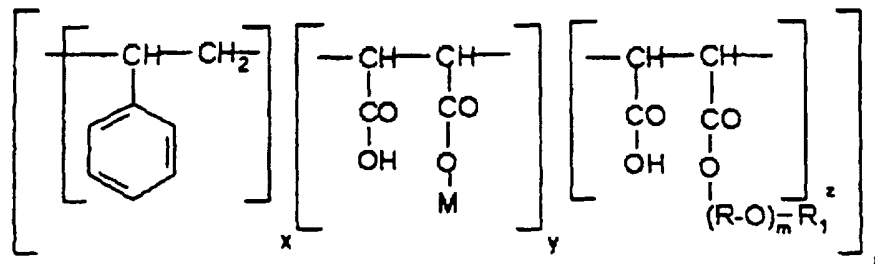
mit den Vorbehalten, dass

i) das Verhältnis von x:(y + z) 1:10 bis einschliesslich 10:1 ist,

ii) das Verhältnis von z:y 3:1 bis 100:1 ist und

iii) m + n = 15–100 ist

und solche mit den folgenden Arten und Anzahlen von Monomereinheiten:



worin

M Wasserstoff oder der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglycols oder Polysiloxans ist,

R₁, m und n wie oben definiert sind,

x, y und z Zahlen von 1 bis 100 sind,

mit den Vorbehalten, dass

i) das Verhältnis von x:(y + z) 1:10 bis einschliesslich 10:1 ist,

ii) das Verhältnis von z:y 5:1 bis 100:1 ist und

iii) m + n = 15–100 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die relativen Gewichtsanteile von β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat und wasserlöslichem Poly(alkylenoxid) 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent beziehungsweise 0,001 bis 0,01 Gewichtsprozent aktive Bestandteile, bezogen auf das Gewicht des Zements, sind, wobei das Gewichtsverhältnis von Poly(alkylenoxid) zu β -Naphthalinsulfonatformaldehyd-

kondensat 1:100 bis 1:30 ist und der Beschleuniger in einem Anteil von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf Zement, vorhanden ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, worin dann, wenn ein Superverflüssiger verwendet wird, dieser in einem Anteil von 10 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf den Beschleuniger, vorhanden ist.

9. Zweikomponentenmischung zur Verwendung für eine spritzbare Betonmischung, die so ausgebildet ist, dass sie auf ein Substrat mit einer Spritzdüse aufgetragen werden kann, wobei eine der Komponenten während der Mischstufe der Betonmischung eingearbeitet wird und die andere an der Düse zugegeben wird, wobei eine Komponente ein β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat umfasst und die andere Komponente ein wasserlösliches Poly(alkylenoxid) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 100.000 bis 8.000.000 umfasst, wobei zusätzlich in der Komponente, die an der Düse zugegeben wird, eine aluminiumhaltige Verbindung vorhanden ist, ausgewählt aus Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat.

10. Zweikomponentenmischung nach Anspruch 9, worin eine Komponente der Mischung ein β -Naphthalinsulfonatformaldehydkondensat umfasst und die andere ein wasserlösliches Poly(alkylenoxid) und eine aluminiumhaltige Verbindung ausgewählt aus Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat umfasst.