(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 43 24 334 B4** 2006.01.12

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **P 43 24 334.7**
(22) Anmeldetag: **20.07.1993**
(43) Offenlegungstag: **27.01.1994**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **12.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C04B 24/28*** (2006.01)
***C04B 24/18*** (2006.01)
***C04B 24/26*** (2006.01)
***C04B 24/08*** (2006.01)
***C04B 40/00*** (2006.01)
***C04B 28/04*** (2006.01)
***C08J 3/20*** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

| | | |
|---|---|---|
| **9215600** | **22.07.1992** | **GB** |
| **9226411** | **18.12.1992** | **GB** |

(73) Patentinhaber:
**Construction Research & Technology GmbH, 83308 Trostberg, DE**

(74) Vertreter:
**Spott & Weinmiller, 80336 München**

(72) Erfinder:
**Drs, Josef Franz, Dipl.-Ing.-Chem., Wien, AT; Melbye, Tom, Zürich, CH; Tjugum, Odd Magnus, Dal, NO; Valenti, Salvatore, Dr., Binningen, CH**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
**DE 34 27 741 C2**
**DE 22 61 659 B2**
**DE-AS 12 77 097**
**DE 35 37 274 A1**
**DE 27 51 999 A1**
**JP 63-2 97 255 A**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum abrupten Herabsetzen der Fliessfähigkeit einer pumpfähigen Zement enthaltenden Mischung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum abrupten Herabsetzen der Fließfähigkeit einer pumpfähigen Zement enthaltenden Mischung,
– bei dem der Zement enthaltenden Mischung
i. entweder ein wasserlösliches Polyalkylenoxid mit einem Molekulargewicht von 100.000 bis 8.000.000 oder
ii. ein β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat als die Fließfähigkeit aufrechterhaltendes Zusatzmittel zugegeben wird,
– das jeweils andere der beiden Zusatzmittel erst nach ersterem, direkt vor dem Einsatz der Mischung zugesetzt wird, wodurch die Fließfähigkeit der Zement enthaltenden Mischung herabgesetzt wird,
– und der Zement enthaltenden Mischung zu einem beliebigen Zeitpunkt als weiteres Zusatzmittel ein Verflüssiger oder Superverflüssiger aus der Gruppe, bestehend aus Lignosulfaten, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensaten, Polycarboxylaten und Styrol-Maleinsäure-Copolymeren zugegeben wird.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Verfahren zum abrupten Herabsetzen der Fließfähigkeit einer pumpfähigen Zement enthaltenden Mischung wie Beton oder Mörtel und insbesondere Zementmischungen mit verbesserten Fließeigenschaften.

### Stand der Technik

**[0002]** Die älteste und weit verbreitetste Methode um die Fließfähigkeit, d.h. die Verarbeitbarkeit von Zementmischungen wie Beton oder Mörtel zu bestimmen, ist der sogenannte "Slump"-test nach ASTM C 143. Dabei wird eine konische Kegelform mit Zementmischung gefüllt, umgekehrt auf einen Tisch gestülpt und die Form entfernt. Als "Slump" oder Ausbreitmaß wird der Unterschied zwischen der Höhe der Kegelform und der Höhe auf die der Kegel zusammensackt, bestimmt. Je größer der "Slump", um so fließfähiger und damit um so besser verarbeitbar ist die Zementmischung.

**[0003]** Es kann nun unter bestimmten Bedingungen schwierig sein, diese Verarbeitbarkeit über eine genügend lange Periode beizubehalten, und es kommt vor, dass eine Zementmischung zu schnell ihren "Slump" verliert und ansteift, bevor die Mischung fertiggegossen und verteilt ist, mit allen unvorteilhaften Konsequenzen. Dies kann auch mit den bekannten Verflüssigern und Superverflüssigern nicht genügend behoben werden.

**[0004]** Die DE 34 27 741 C2 offenbart ein Zementadditiv, das mindestens zwei Fluidisierungsmittel enthält, von denen eines ein verseiftes Styrol/Maleinsäure-Copolymeres ist, wobei das verseifte Styrol/Maleinsäure-Copolymere ein Verseifungsprodukt eines sulfonierten Styrol/Maleinsäure-Copolymeren ist, und die anderen Fluidisierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen sind aus der Gruppe von Formalinkondensaten von Naphthalinsulfonsäuresalz, Olefin/ungesättigtes Dicarbonsäuresalz-Copolymeren, Verbindungen auf Polyoxyethylenbasis, Ligninsulfonsäuresalzen, sulfonierten Melaminsalzen, Sulfonsäuresalzen von Kreosotöl, Polyvinylalkohol, hydrierten Produkten eines Oligosaccharids und α-Olefinsulfonsäuresalzen.

**[0005]** Die DE 27 51 999 A1 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung von faserhaltigem Zementmörtel oder Beton, wobei beim Mischen der Bestandteile des faserhaltigen Zementmörtels oder Betons ein Salz eines höheren Kondensats von β-Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd zugesetzt wird, um die Verarbeitbarkeit eines frischen, faserhaltigen Zementmörtels oder Betons zu verbessern.

**[0006]** Die DE 22 61 659 A1 beschreibt ein Verfahren zum Aufrechterhalten des Fließvermögens von hydraulischen Zementmischungen unter Verwendung von wasserlöslichen Salzen von Kondensationsprodukten mit einem Molekulargewicht von mindestens 1300 oder wasserlöslichen Salzen von Sulfonaten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 12 Benzolringen, wobei diese Mittel in Proportionen in zeitlichen Abständen innerhalb einer längeren Zeitdauer zugesetzt werden.

**[0007]** Die DE 35 37 274 A1 beschreibt einen Spritzbeton mit Zusätzen von Erstarrungsbeschleunigern und an sich bekannten Betonverflüssigern, wobei der Spritzbeton als Erstarrungsbeschleuniger hochkonzentrierte, wässrig-alkalische Lösungen von Kaliumaluminat, Kalilauge und Kaliumcarbonat enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung des Spritzbetons.

**[0008]** Die DE 1 277 097 offenbart eine Leichtverputzmasse mit gebranntem oder wasserfreiem Gips als Bindemittel und einem Leichtzuschlag, wobei die Leichtverputzmasse außerdem 0,001 bis 0,2 % eines oberflächenaktiven Mittels und 0,01 bis 2,0 % eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polymeren Stoffes enthält.

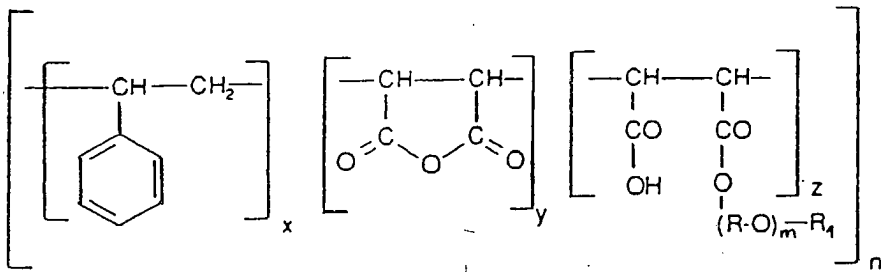
**[0009]** Die JP 63 297 255 A beschreibt ein Mittel zum Unterdrücken eines Staubens, das zusammengesetzt ist aus Polyethylenoxid und einem polymeren oberflächenaktiven Mittel vom Polycarbonsäuretyp, das wirksam ist beim Spritzen von Beton oder Mörtel mit hoher Festigkeit bei geringer Bildung von Staub.

### Aufgabenstellung

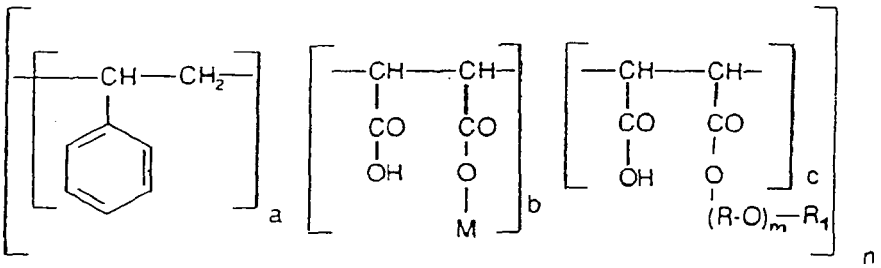
**[0010]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren bereitzustellen zum abrupten Herabsetzen der Fleißfähigkeit einer pumpfähigen Zement enthaltenden Mischung ohne Beeinflussung der Härtungsreaktion von Zement, während die Fließfähigkeit der Zement enthaltenden Mischung für einen Transport und die Verarbeitung gewährleistet bleibt.

**[0011]** Es wurde nun gefunden, dass man durch Verwendung von bestimmten Zusatzmitteln die Fließfähigkeit von Zementmischungen über eine längere Zeit beibehalten kann. Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren nach Anspruch 1, insbesondere zur Gewährleistung einer verbesserten Verarbeitbarkeit von Zementmischungen wie Beton oder Mörtel, welches insbesondere dadurch gekennzeichnet ist, dass man einerseits ein wasserlösliches Polyalkylenoxid mit Molekulargewicht von 100.000 bis 8.000.000 und andererseits einen Verflüssiger oder Superverflüssiger aus der Gruppe der Lignosulfonate, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensate, Polycarboxylate und insbesondere der Styrol-Maleinsäure-Copolymere (im Folgenden SMA-Copolymere genannt) in Form der freien Säure oder in Salzform einsetzt.

**[0012]** Diese SMA-Copolymere können beispielsweise aus den Gruppen a) und b) ausgewählt werden:
a) solche mit den Monomereinheiten



worin R ein $C_{2-6}$Alkylenrest
$R_1$ eine $C_{1-20}$Alkyl-, $C_{6-9}$-Cycloalkyl- oder Phenylgruppe
x, y und z Zahlen von 0,01 bis 100
m eine Zahl von 1 bis 100 und
n eine Zahl von 10 bis 100
mit den Maßgaben, dass
i) das Verhältnis von x zur Summe (y+z) von 1:10 bis 10:1,
ii) das Verhältnis von z:y von 3:1 bis 100:1 ist, und
iii) m + n = 15-100;
und
b) solche mit den Monomereinheiten



worin M Wasserstoff oder den Rest eine hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans ist,
R, $R_1$, m und n die obige Bedeutung haben und
a, b und c für Zahlen von 1 bis 100 stehen,
mit den Maßgaben, dass
i) das Verhältnis von a zur Summe (b+c) von 1:10 bis 10:1,
ii) das Verhältnis c:b von 5:1 bis 100:1 ist, und
iii) m + n = 15-100.

**[0013]** Die Erfindung setzt ein Zusatzmittel für Zementmischungen ein, enthaltend ein wie oben definiertes Polyalkylenoxid und einen wie oben definierten Verflüssiger oder Superverflüssiger sowie auch die Zementmischungen, welche ein solches Zusatzmittel enthalten.

**[0014]** Manchmal ist es nicht nur wichtig, die Fließfähigkeit einer Zementmischung für den Transport und die Verarbeitung zu gewährleisten, sondern auch diese Fließfähigkeit abrupt herabzusetzen. Ein klassisches Beispiel für eine solche Situation ist Spritzbeton. Für die modernen Verarbeitungsmethoden wird einerseits verlangt, dass die Betonmischung pumpfähig ist und über eine bestimmte Zeit bleibt (was einen beträchtlichen und beständigen "Slump" voraussetzt), andererseits muss die Mischung beim Spritzen auf ein Substrat sehr schnell ansteifen, d.h. sollte keinen "Slump" mehr aufweisen. Es gibt noch viele andere Applikationen, bei denen es von Vorteil wäre, die Fließfähigkeit einer Zementmischung abrupt ändern zu können. Bis jetzt war dies

jedoch nur durch Zusatz von Beschleunigern oder durch sonstige Beeinflussung der Härtungsreaktion von Zement möglich.

**[0015]** Es wurde nun gefunden, dass gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung eine Änderung der Fließfähigkeit von Zementmischungen ohne Beeinflussung der Härtungsreaktion von Zement möglich ist. Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Änderung der Fließfähigkeit einer Zementmischung wie Beton oder Mörtel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man neben dem wasserlöslichen, wie oben definierten Polyalkylenoxid und dem wie oben definierten Verflüssiger oder Superverflüssiger noch ein β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat (nachfolgend BNS genannt) zusetzt, wobei das Polyalkylenoxid und das BNS nicht gleichzeitig, sondern getrennt, d.h. eines kurz vor der Endverarbeitung zugesetzt werden.

**[0016]** Die Erfindung offenbart daher die Verwendung von BNS in Verbindung mit einem wie oben definierten Polyalkylenoxid und einem wie oben definierten Verflüssiger oder Superverflüssiger, als ein Zusatzmittel für Zementmischungen um deren Fließfähigkeit zu reduzieren.

**[0017]** Die zum Einsatz gelangenden Polyalkylenoxide sind bekannte Produkte, wobei für die Wasserlöslichkeit ein hoher Anteil an Ethylenoxid-Einheiten nötig ist. Vorteilhaft werden reine Polyethylenoxide verwendet und vorzugsweise ist ihr Molekulargewicht im Bereich von 2 Mio bis 5 Mio. Besonders geeignete Produkte für die Erfindung sind diejenigen mit dem Handelsnamen POLYOX (Warenzeichen) der Firma Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Polyalkylenoxid teilweise durch eine Alkyl- oder Nydroxyalkylcellulose ersetzt. Diese (Hydroxy)Alkylcellulosen sind bekannte Produkte und Methyl-, Ethyl- und Hydroxyethylcellulose sind im Handel erhältlich. Bevorzugt ist Hydroxyethylcellulose.

**[0018]** Die für die Erfindung notwendigen Verflüssiger oder Superverflüssiger sind die bekannten Produkte, welche es ermöglichen, den Wassergehalt von Zementmischungen (manchmal bis zu 30 %) herabzusetzen. Sie sind z.B. im "Concrete Admixtures Handbook" (Verleger Ramachandran, Noyes 1984) oder in "Concrete" (Mindess & Young, Prentice-Hall 1981) ausführlich beschrieben. Die bevorzugten Superverflüssiger sind z.B. detailliert in Ramachandran auf Seiten 211 bis 213 beschrieben.

**[0019]** Die für die Erfindung bevorzugten Superverflüssiger sind die wie oben definierten SMA-Copolymere, die in der EP 306449 und der DE-OS 4142388 beschrieben worden sind.

**[0020]** Das im Rahmen dieser Erfindung eingesetzte BNS ist das bekannte, sonst als Superverflüssiger weit verbreitete β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat, welches als Pulver oder vorzugsweise als 40%ige wässrige Lösung des Natriumsalzes zum Einsatz gelangt. Es ist ein besonderes Merkmal der Erfindung, dass dieses BNS in Anwesenheit des Polyalkylenoxides auf Zementmischungen nicht verflüssigend, sondern versteifend wirkt.

**[0021]** Durch gezielten Einsatz von BNS, Polyalkylenoxid (gegebenenfalls teilweise ersetzt durch (Hydroxy)Alkylcellulose) und einem Verflüssiger oder Superverflüssiger der oben definierten Gruppe in einer bestimmten Reihenfolge kann die Fließfähigkeit von Zementmischungen wie Beton oder Mörtel über längere Zeit hoch gehalten und abrupt herabgesetzt werden. Mit konventionellen Verflüssigern oder Superverflüssigern wie z.B. Melamin-sulfonat-Formaldehyd-Kondensat, alleine, kann zwar eine gute Fließfähigkeit erreicht werden, die aber nach einer kurzen Zeit, jedoch nicht abrupt, verloren geht.

**[0022]** Bei der Durchführung der Erfindung wird entweder BNS oder das Polyalkylenoxid zu einem geeigneten Zeitpunkt in die Zementmischung gegeben (1. Zugabe) und die andere Verbindung kurz vor der Endverarbeitung (2. Zugabe) zugesetzt. Der Zeitpunkt dieser Zugaben hängt von der jeweiligen Zementmischung und von deren Verwendung bzw. Einsatz ab, was von einem Fachmann leicht festgestellt werden kann.

**[0023]** Wenn z.B. der Beton aus einem konventionellen Mischer gegossen wird, soll die 2. Zugabe kurz vor dem Gießen erfolgen. Im Falle von Spritzbeton oder Spritzmörtel erfolgt die 2. Zugabe in der Düse.

**[0024]** Die Reihenfolge der Zugaben ist nicht kritisch und zwar kann das Polyalkylenoxid (gegebenenfalls teilweise durch (Hydroxy)Alkylcellulose) ersetzt) beispielsweise zuerst in die Mischung gegeben und das BNS bei der 2. Zugabe eingesetzt werden oder umgekehrt, wobei die erstgenannte Reihenfolge bevorzugt wird. Der Verflüssiger oder Superverflüssiger kann jederzeit zugesetzt werden, vorzugsweise zusammen mit dem Polyalkylenoxid und zwar als vorbereitete Mischung dieser zwei Zusatzmittel. Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist also der Zusatz von Polyalkylenoxid und Verflüssiger oder Superverflüssiger beim Anmachen und

von BNS am Schluss, was eine optimale Fließfähigkeit für längere Zeit gewährleistet. Beim Zusatz von BNS wird die Fließfähigkeit so abrupt herabgesetzt, dass für manche Anwendungen auf einen Beschleuniger verzichtet werden kann. Nur wenn eine schnelle Festigkeitsentwicklung nötig ist wie bei Spritzbeton, sollte in der Düse eine Mischung von BNS mit einem herkömmlichen Beschleuniger zugegeben werden.

**[0025]** Die relativen Mengen der zur Ausführung der Erfindung eingesetzten Produkte sowie ihr Verhältnis zur Menge der Zementmischung können in weiten Grenzen variieren, die von der Zusammensetzung der Zementmischung, von deren Anwendung und deren Applikationsmethode und davon abhängen, wie groß bzw. wie gering die Fließfähigkeit am Anfang und am Ende sein soll und wie schnell die Änderung der Fließfähigkeit gewünscht wird.

**[0026]** Weitere Faktoren wie die Umgebungstemperatur können ebenfalls einen Einfluss haben. Mit einigen Vorversuchen kann der Fachmann in jedem Einzelfall leicht die geeigneten Mengen bestimmen. Im Allgemeinen werden vom Polyalkylenoxid 0,001 bis 0,01 Gewichtsprozent und vom BNS (als Aktivsubstanz gerechnet) 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Zementgewicht, eingesetzt. Wenn (Hydroxy)Alkylcellulose zum Einsatz kommt, kann es bis zu 50 % des Gewichtes an Polyalkylenoxid ersetzen. Das Polyalkylenoxid (gegebenenfalls teilweise durch (Hydroxy)Alkylcellulose ersetzt) und BNS werden im Verhältnis von 1:100 bis 1:30 verwendet. Der Verflüssiger oder Superverflüssiger wird in üblichen Mengen von 0,03 bis 0,5 Gewichtsprozent (als Aktivsubstanz gerechnet), bezogen auf das Zementgewicht, eingesetzt.

**[0027]** Ein bevorzugtes Merkmal der Erfindung ist ein Zusatzmittel für die Zugabe beim Anmachen von Zementmischungen, enthaltend ein wie oben definiertes SMA-Copolymer und ein Polyäthylenoxid mit Molekulargewicht von 2 Mio bis 5 Mio in einem Verhältnis von 30:1 bis 4:1.

**[0028]** Neben den erfindungsgemäßen Zusatzmitteln können auch sonstige bekannte Zusatzmittel wie z.B. Verzögerer den Zementmischungen zugegeben werden. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang die Phosphonsäurederivate wie in EP 324501 beschrieben, zu erwähnen.

**[0029]** Wie bereits angedeutet, sind zum Ansteifen der Zementmischungen nicht immer Beschleuniger notwendig. Beim Spritzbeton ist es jedoch bevorzugt, bekannte Beschleuniger wie z.B. Silikate (vor allem Natriumsilikat = Wasserglas) und Aluminate in Mengen von 2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Zementgewicht, einzusetzen und zwar in einem Verhältnis zu BNS von 4:1 bis 10:1.

**[0030]** Ein besonderes Merkmal der Erfindung ist daher die Mischung von BNS mit Silikat und/oder Aluminat, die bei Spritzbeton in der Düse zugegeben wird. Bevorzugt wird in diesem Zusammenhang eine Mischung von 8 Teilen Natriumsilikat (30-45 %ige Lösung), 1 Teil BNS (40 %ige wässrige Lösung) und einem weiteren Teil Wasser.

**[0031]** Die Erfindung ist anwendbar bei allen Zementmischungen, egal welcher Zusammensetzung und egal wie sie verwendet werden, bei denen eine längere Verarbeitungszeit und/oder eine schnelle Änderung der Fließfähigkeit erwünscht ist. Sie ist vor allem von Bedeutung bei Spritzbeton, z.B. für Verkleidung von Tunnelwänden, auch mit Faserverstärkung, wo weniger Rückprall, bessere Orientierung der verstärkenden Faser und höhere Festigkeit festgestellt wird. Sie kommt auch zur Anwendung bei thixotropem Spritzmörtel zum Verputzen und Reparieren, in Gleitschalungsbeton und in Beton für Straßenbelag oder Bepflasterung.

## Ausführungsbeispiel

**[0032]** Die Erfindung wird weiter erläutert in den folgenden Beispielen, in denen alle Angaben in Teilen als Gewichtsteile zu verstehen sind.

### BEISPIEL 1

### Spritzbeton für Felsbefestigung (Nassmethode)

**[0033]** Eine Betonmischung wird aus 410 Teilen Zement, 25 Teilen silica fume, 1480 Teilen Sand (0-8 mm), 0,6 Gewichtsprozent (auf Zement bezogen) eines Stabilisierungsmittels (Phosphonsäurederivat), 2 Teilen einer Kombination von 20 Teilen Styrol-Maleinsäureester-Copolymer (wie im Beispiel 1 der DE 4142.388 beschrieben) mit 1,5 Teilen Polyethylenoxid (Polyox WSR 301 von Union Carbide), 1 Teil Lignosulfonat und Wasser für ein Verhältnis von 0,5 (Wasser/Zement + Silica fume) hergestellt und in üblicher Art und Weise durch einen Schlauch zur Düse gepumpt, wo eine Beschleuniger-Mischung aus 8 Teilen Natriumsilikat (36 %ige

wässrige Lösung), 1 Teil BNS (40 %ige wässrige Lösung) und 1 Teil Wasser in einer Menge von 3 % (auf das Zementgewicht bezogen) zugegeben wird.

**[0034]** Der anfängliche "Slump" von 25 cm kann über 1 1/2 Stunden unverändert gehalten werden. Trotzdem kann die Betonmischung in üblicher Weise, aber mit vermindertem Rückprall gespritzt werden und weist innerhalb von 2 Stunden eine hohe Anfangsfestigkeit auf.

BEISPIEL 2

Faserverstärkter Spritzbeton

**[0035]** Eine Betonmischung wird aus 450 Teilen Zement, 36 Teilen silica fume, 1400 Teilen Sand (0-8 mm), 8 Teilen der Kombination von Beispiel 1, 50 Teilen Fasern von 40 mm und Wasser für ein Verhältnis Wasser/Zement + Silica fume von 0,41 hergestellt und in üblicher Weise zur Düse gepumpt. Dort werden 4 Gewichtsprozent (auf Zementgewicht bezogen) der Beschleuniger-Mischung von Beispiel 1 zugegeben.

**[0036]** Mit dieser Mischung wird der hohe Rückprall der Fasern herabgesetzt und ein höherer Index I 30 erreicht.

BEISPIEL 3

Reparatur-Mörtel zum Handspritzen

| Rezeptur: | |
|---|---|
| Zement | 450 Teile |
| Silica fume (kompakt.Pulver) | 25 Teile |
| Sand ($D_{max}$ 6 mm) | 1480 Teile |
| Lignosulfonat | 3 Teile |
| Phosphonsäurederivat | 1 Teil |
| Kombination v.Bsp.1 | 4 Teile |
| Wasser/Zement + Silica fume 0,45 | |

**[0037]** Der "Slump" von 24 cm bleibt unverändert, wenn die Mischung während des Transports nachgemischt wird. Vor dem Spritzen werden 2 Gewichtsprozent (auf Zementgewicht bezogen) der Beschleuniger-Mischung von Beispiel 1 zugesetzt.

BEISPIEL 4

Spritzmörtel für eine Bobbahn

| Rezeptur: | |
|---|---|
| Zement | 400 Teile |
| Silica fume | 10 Teile |
| Sand (0-8 mm) | 1670 Teile |
| Polymeradditiv (Polyvinylacetat-Pulver) | 12,5 Teile |
| Polypropylenfasern | 1 Teil |
| | |
| Stahlfasern (18 mm) | 60 Teile |
| Kombination v.Bsp.1 | 8 Teile |
| Stabilisator (Phosphonsäurederivat) | 2,5 Teile |
| Wasser/Zement + Silica fume 0,45 | |

**[0038]** In der Düse wird 4 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht von Zement + Silica fume) der Beschleunigermischung von Beispiel 1 zugegeben.

BEISPIEL 5

Spritzbeton für dicke Schichten auf Vertikalwände

**[0039]** Eine Mischung mit "Slump" von 21 cm wird hergestellt aus

| | |
|---|---|
| Zement | 400 Teile |
| Silica fume | 30 Teile |
| Sand (0-8 mm) | 1700 Teile |
| Stabilisator (Phosphonsäurederivat) | 2,8 Teile |
| Kombination v.Bsp.1 | 5 Teile |
| Wasser/Zement + Silica fume 0,5 | |

**[0040]** In der Düse wird eine 40 %ige Lösung von β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat zugegeben (1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht Zement + Silica fume).

BEISPIEL 6

Verputzmörtel

| | |
|---|---|
| Rezeptur: | |
| Zement | 200 kg/m$^3$ |
| Sand (0-4 mm) | 1800 kg/m$^3$ |
| Kombination v.Bsp.1 | 2 kg/m$^3$ |
| Wasser/Zement | 0.5 |

**[0041]** Der Mörtel hat eine fließfähige Konsistenz und wird beim Spritzen mit 1,5 Gewichtsprozent (auf Zement bezogen) der BNS-Lösung von Beispiel 5 versetzt.

BEISPIEL 7

Reparaturmörtel

| | |
|---|---|
| Rezeptur: | |
| Zement | 45,4 Teile |
| Sand | 48,7 Teile |
| Calciumoxid | 3,2 Teile |
| Silica fume | 2 Teile |
| BNS Pulver | 0,6 Teile |
| Entschäumer | 0,1 Teile |

**[0042]** Bei einem Verhältnis Wasser/Zement + Silica fume von 0,5 erhält man ein fließfähiger Fertigmörtel, der nach Zusatz von 2 Gewichtsprozent (auf Zement bezogen) einer 1 %igen Lösung von Polyox WSR 301 in der Düse gespritzt werden kann.

BEISPIEL 8

Einsatz von Hydroxyethylcellulose

**[0043]** Beispiel 1 kann wiederholt werden, indem man statt 1,5 Teile Polyox WSR 301 0,75 Teile des Polyethylenoxids und 0,75 Teile Hydroxyethylcellulose einsetzt. Man erhält eine Betonmischung mit vergleichbaren Fließeigenschaften.

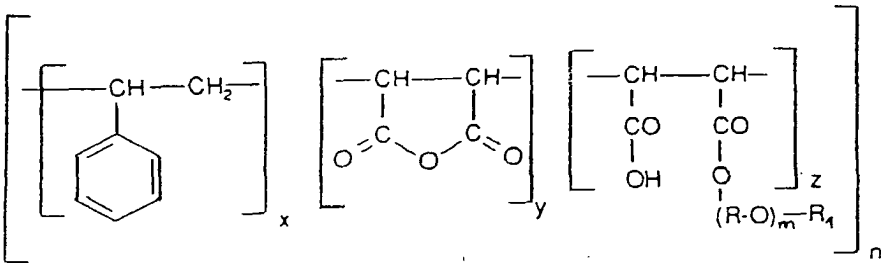
**Patentansprüche**

1. Verfahren zum abrupten Herabsetzen der Fließfähigkeit einer pumpfähigen Zement enthaltenden Mischung,
– bei dem der Zement enthaltenden Mischung
i. entweder ein wasserlösliches Polyalkylenoxid mit einem Molekulargewicht von 100.000 bis 8.000.000 oder
ii. ein β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat als die Fließfähigkeit aufrechterhaltendes Zusatzmittel zugegeben wird,
– das jeweils andere der beiden Zusatzmittel erst nach ersterem, direkt vor dem Einsatz der Mischung zugesetzt wird, wodurch die Fließfähigkeit der Zement enthaltenden Mischung herabgesetzt wird,
– und der Zement enthaltenden Mischung zu einem beliebigen Zeitpunkt als weiteres Zusatzmittel ein Verflüssiger oder Superverflüssiger aus der Gruppe, bestehend aus Lignosulfaten, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensaten, Polycarboxylaten und Styrol-Maleinsäure-Copolymeren zugegeben wird.

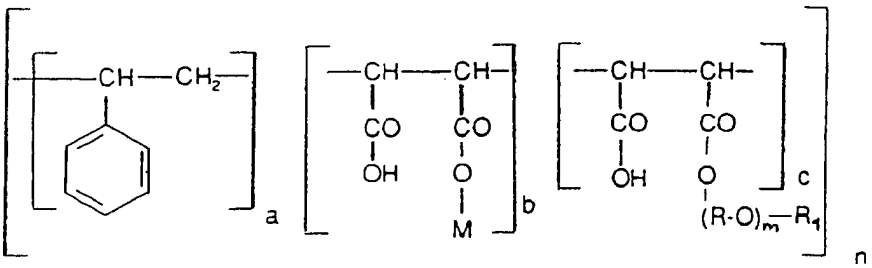
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst das wasserlösliche Polyalkylenoxid in die Zement enthaltende Mischung gegeben und das β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat direkt vor dem Einsatz der Zement enthaltenden Mischung zugegeben wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polyalkylenoxid teilweise durch eine Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose ersetzt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Verflüssiger oder Superverflüssiger ein Styrol-Maleinsäure-Copolymer aus den Gruppen a) und b) ausgewählt wird:
a) Copolymere mit den Monomereinheiten



worin R für einen $C_{2-6}$Alkylenrest steht,
$R_1$ für eine $C_{1-20}$ Alkyl-, $C_{6-9}$-Cycloalkyl- oder Phenylgruppe steht,
x, y und z für Zahlen von 0,01 bis 100 stehen,
m für eine Zahl von 1 bis 100 steht, und
n für eine Zahl von 10 bis 100 steht,
mit den Maßgaben, dass
i) das Verhältnis von x zur Summe (y+z) von 1:10 bis 10:1 beträgt,
ii) das Verhältnis z:y von 3:1 bis 100:1 ist, und
iii) m + n = 15-100;
und
b) Copolymere mit den Monomereinheiten



worin M Wasserstoff oder den Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans ist,
R, $R_1$, m und n die obige Bedeutung haben, und
a, b und c für Zahlen von 1 bis 100 stehen,
mit den Maßgaben, dass
i) das Verhältnis von a zur Summe (b+c) von 1:10 bis 10:1 beträgt,
ii) das Verhältnis c:b von 5:1 bis 100:1 ist, und
iii) m + n = 15-100.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei Spritzbeton oder Spritzmörtel als Zement enthaltende Mischung das β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat in die Düse zugegeben wird, gegebenenfalls zusammen mit einem Beschleuniger.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger aus Silikaten oder Aluminaten ausgewählt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger in einer Menge von 2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Zementgewicht, zugegeben wird, vorzugsweise in einem Verhältnis zu β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat von 4:1 bis 10:1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen