



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 04 B 13/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENT SCHRIFT** A5

(11)

646 673

(21) Gesuchsnummer:	508/83	(73) Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
(62) Teilgesuch von:	1150/78		
(22) Anmeldungsdatum:	02.02.1978	(72) Erfinder:	Debus, Gerhard, Assmannshausen (DE) Knittel, Volker, Dr., Wiesbaden (DE)
(30) Priorität(en):	07.02.1977 DE 2704929		
(24) Patent erteilt:	14.12.1984		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	14.12.1984	(74) Vertreter:	Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder, Zürich

(54) Zusatzmittelkombination und Verfahren zur Verflüssigung von wasserhaltigen Baustoffen.

(57) Die Zusatzmittelkombination zur Verflüssigung von wasserhaltigen, abbindenden Baustoffen, insbesondere aus Zement, basiert auf einem anionischen Polyelektrolyten und einem nichtionogenen Tensid. Als anionischen Polyelektrolyten enthält sie ein höhermolekulares Kondensationsprodukt von gegebenenfalls substituiertem Kohlenwasserstoff oder aromatischem Heterocyclus mit Aldehyd, in welches Kondensationsprodukt Gruppen, die es zu einem anionischen Polyelektrolyten machen, eingebaut sind. Als nichtionogenes Tensid enthält sie ein schwachschäumendes Tensid. Zusätzlich enthält sie eine Polyhydroxy-mono- oder -dicarbonsäure, gegebenenfalls in Salzform. Auf 0,1 bis 3,0 Gew.-Teile der ersten Komponente kommen 0,05 bis 1,0 Gew.-Teile der zweiten Komponente und 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile der dritten Komponente, gerechnet als freie Säure.

Die Zusatzmittelkombination ist dazu bestimmt, zur Verflüssigung der wasserhaltigen, abbindenden Baustoffe in solcher Menge eingesetzt zu werden, dass auf 100 Gew.-Teile Bindemittel des Baustoffes 0,1 bis 3,0 Gew.-Teile der ersten Komponente, 0,05 bis 1,0 Gew.-Teile der zweiten Komponente und 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile der dritten Komponente, berechnet als freie Säure, kommen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zusatzmittelkombination zur Verflüssigung von wasserhaltigen, abbindenden Baustoffen, insbesondere aus Zement, auf der Basis eines anionischen Polyelektrolyten und eines nichtionogenen Tensids, dadurch gekennzeichnet, dass sie

a) als anionischen Polyelektrolyten ein höhermolekulares Kondensationsprodukt von gegebenenfalls substituiertem aromatischem Kohlenwasserstoff oder aromatischem Heterocyclus mit Aldehyd, in welches Kondensationsprodukt Gruppen, die es zu einem anionischen Polyelektrolyten machen, eingebaut sind, und

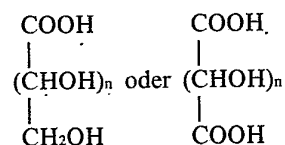
b) als nichtionogenes Tensid ein schwachschäumendes Tensid, und

c) zusätzlich eine Polyhydroxy-mono- oder -dicarbonsäure, gegebenenfalls in Salzform,

enthält, wobei auf 0,1 bis 3,0 Gew.-Teile der Komponente a) 0,05 bis 1,0 Gew.-Teile der Komponente b) und 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile der Komponente c), gerechnet als freie Säure, kommen, und die Zusatzmittelkombination dazu bestimmt ist, zur Verflüssigung der wasserhaltigen, abbindenden Baustoffe in solcher Menge eingesetzt zu werden, dass auf 100 Gew.-Teile Bindemittel des Baustoffes 0,1 bis 3,0 Gew.-Teile der Komponente a), 0,05 bis 1,0 Gew.-Teile der Komponente b) und 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile der Komponente c), berechnet als freie Säure, kommen.

2. Zusatzmittelkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente b) ein reines Blockpolymerisat aus Propylenoxid und Ethylenoxid mit hohem Propylenoxid- und niedrigem Ethylenoxidanteil, ein modifiziertes Blockpolymerisat auf der Grundlage von Ethylen- und Propylenoxid oder einen Alkylarylpolglykolether enthält.

3. Zusatzmittelkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente c) eine Verbindung der allgemeinen Formel



– gegebenenfalls in Salzform – enthält, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeutet.

4. Verfahren zur Verflüssigung von wasserhaltigen, abbindenden Baustoffen mit einer Zusatzmittelkombination auf der Basis eines anionischen Polyelektrolyten und eines nichtionogenen Tensids, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzmittelkombination eine solche nach Anspruch 1 ist und ihre Menge so bemessen wird, dass auf 100 Gew.-Teile Bindemittel des Baustoffes 0,1 bis 3,0 Gew.-Teile der Komponente a), 0,05 bis 1,0 Gew.-Teile der Komponente b) und 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile der Komponente c), gerechnet als freie Säure, kommen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Baustoffe solche mit Zement als Bindemittel sind.

Die Erfindung betrifft eine Zusatzmittelkombination zur Verflüssigung von wasserhaltigen, abbindenden Baustoffen, insbesondere aus Zement, und ein Verfahren zur Verflüssigung dieser Baustoffe.

Derartige verflüssigend wirkende Zusatzmittel werden beispielsweise für Zementmörtel oder Beton verwendet, um ent-

weder bei gleicher Menge zugegebenen Wassers bei einem Mörtel oder Beton mit Zusatz eine verbesserte Fließfähigkeit als bei einem gleichartigen ohne Zusatz zu erzielen, oder um bei gleichbleibender Konsistenz des Mörtels oder Betons bei einem solchen mit Zusatz Wasser einzusparen und so eine Steigerung in der Festigkeit zu erreichen.

Es ist deshalb bereits eine Vielzahl von chemischen Zusätzen bekannt, mit denen versucht wird, die Verarbeitungseigenschaften, z.B. das Fließverhalten, von Baustoffen zu beeinflussen; dazu zählen u.a. anionische Dispergiermittel, wie Alkylarylsulfonate, Ethylenoxid-Additionsprodukte, Alkylphenol-polyglykolether, Ligninsulfonate, insbesondere aber höhermolekulare, anionische Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Heterocyclen mit Aldehyden.

In der DE-OS 17 45 441 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen sulfitmodifizierter Melamin (= 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin)-Formaldehyd-Harze beschrieben; die Verfahrensprodukte sollen die Verarbeitungszeit, d.h. die Zeitdifferenz zwischen dem Erstarrungsbeginn und dem -ende, von Baustoffmischungen verkürzen.

Aus der DE-OS 19 41 576 ist ein Mörtel auf der Basis von Anhydrit oder Zement bekannt, der einen Zusatz von einem sulfit- oder sulfonsäuremodifizierten Melamin-Formaldehyd-Harz und einem Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd enthält. Dieser Zusatz soll die Ausbildung einer glatten, dichten und festen Oberfläche des Mörtels fördern und damit einer Blasenbildung und einer Separierung von Wasser an der Oberfläche entgegenwirken.

Das Zusatzmittel für hydraulische Zementmischungen gemäss der DE-OS 20 07 603 besteht aus einem Salz eines hochmolekularen Kondensationsprodukts von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und einem Salz der Glukonsäure. Es bezweckt die Erzielung einer leicht dispergierbaren hydraulischen Zementmischung zur Herstellung von festem, gut verarbeitbarem Zement, Mörtel, Beton oder Putzmörtel unter Verminderung der ohne Zusatz benötigten Menge des Mischwassers.

In der DE-OS 23 22 707 wird ein Mörtel beschrieben, der neben den üblichen anorganischen Bindemitteln noch Kondensationsprodukte aus Formaldehyd mit sulfonierten aromatischen Äthern und/oder Iminen und/oder Sulfonen enthält. Die zugesetzten Kondensationsprodukte üben auf den Mörtel einen Verflüssigungs- bzw. Plastifiziereffekt aus, ohne dass das derart hergestellte Material zum «Bluten», d.h. zum Absondern eines Teils des Anmachwassers neigen soll.

Aus der DE-OS 24 36 603 ist ein Zusatzmittel zum Verflüssigen von Beton und Mörtel bekannt, das aus sulfatiertem Dextrin besteht und nicht zu einer auf das Erstarren verzögernden Wirkung führt.

Das Hilfsmittel zur Verbesserung von während und/oder nach der Verarbeitung wichtigen mechanischen Kenndaten von wasserhaltigen abbindenden anorganischen Baustoffen gemäss der DE-OS 24 21 222 enthält ein Kondensationsprodukt eines zweikernigen sulfonierten Phenols mit Formaldehyd. Es verbessert insbesondere die Fließfähigkeit der Baustoffe.

In der DE-OS 26 02 408 wird ein Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten aus gehärtetem Portlandzementmörtel bei Umgebungsbedingungen relativer Feuchtigkeit beschrieben, bei welchem dem Mörtel 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Zementgewicht eines anionischen Dispergiermittels zugesetzt werden. Als anionische Dispergiermittel werden Salze von Alkylarylsulfonsäure, Lignosulfonsäure und Alkoxysulfonsäure und insbesondere das Natriumsalz eines Kondensates von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd verwendet. Dieses Verfahren soll vor allem eine ausge-

zeichnete Haftung von Schichten auf Holz bewirken und ferner auf dem Gebiet der Reparaturen und Erneuerung von Oberflächen eingesetzt werden.

Von den zum Stand der Technik gehörenden Verflüssigern für Baustoffe sind jedoch verschiedene oftmals störende Nachteile bekannt geworden. Beispielsweise zeigt sich bei den eine relativ geringe Verflüssigungswirkung aufweisenden anionischen Dispergiermitteln eine gewisse Minderung der Abbindegeschwindigkeit und eine Erhöhung des Luftporengehalts. Hingegen treten bei den eine relativ bessere Verflüssigungswirkung aufweisenden höhermolekularen, anionischen Kondensationsprodukten Sedimentationserscheinungen auf, die z.B. zum sogenannten «Ausbluten», d.h. Absondern eines Teils des Anmachwassers oder zu einem fertigen Produkt mit Abschnitten unterschiedlicher Dichte führen können.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen Zusatz für wasserhaltige, abbindende Baustoffe in Form einer Zusatzmittelkombination vorzuschlagen, die bei guter verflüssigender Wirkung keine oder nur eine geringe Sedimentation des Baustoffgemischs zur Folge hat.

Die Aufgabe wird für die Zusatzmittelkombination der eingangs genannten Art erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Zusatzmittelkombination sind in den Ansprüchen 2 und 3 angegeben.

Unter dem Begriff wasserhaltige, abbindende Baustoffe sind im allgemeinen Gemische (vor dem Abbinden) aus einem Bindemittel, Füll- und Zuschlagstoffen, Wasser und gegebenenfalls einem Hilfsmittel zu verstehen. Bindemittel sind üblicherweise Zement, Kalk, Gips, gebrannter Magnesit oder Gemische aus zwei oder mehreren von ihnen; bevorzugt wird erfindungsgemäss Zement als Bindemittel eingesetzt. Als Füll- und Zuschlagstoffe werden in der Regel körnige anorganische Substanzen verwendet, beispielsweise fein- bis grobkörniger Sand, Silicate auf der Basis von Gesteinsmehl oder Hochofenschlacken, Kalksteinmehl, Kaolin, Kieselgur, Perlit, Bimsstein oder geschäumte Kunststoffkügelchen. Zu den Hilfsmitteln zählen u.a. Luftporenbildner, Abbindeverzögerer oder -beschleuniger, Thixotropiermittel, Frostschutzmittel oder die Wasserundurchlässigkeit erhöhende Mittel; diese Hilfsmittel sind für gewisse Anwendungsgebiete (z.B. Leichtbeton oder dünne Schichten von Mörtel) der wasserhaltigen, abbindenden Baustoffe von Vorteil.

Bei einigen Anwendungsgebieten wird in der Regel auch auf den Einsatz von Füll- oder Zuschlagstoffen verzichtet, dies gilt besonders für Baustoffe aus Gips oder Anhydrit. Anionische Polyelektrolyte sind Makromoleküle mit eingebauten ionisierenden Bestandteilen, deren Ladung negativ ist. Erfindungsgemäss zählen zu den anionischen Polyelektrolyten z.B. Sulfid- oder sulfonsäuremodifizierte Melamin-Formaldehyd-Harze, sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Harze oder Kondensationsprodukte aus zweikernigen sulfonierten Phenolen mit Formaldehyd, wobei die zweikernigen Phenole entweder direkt gebunden oder überbrückt sind mit einer Sulfon-, Sulfoxid-, Sulfid-, Methylen-, Dimethyl-methylen-[Propanyl(2,2)-] oder einer Carbonylgruppe.

Von den anionischen Polyelektrolyten werden 0,1 Gew.% bis 3,0 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel des Baustoffs, zugesetzt.

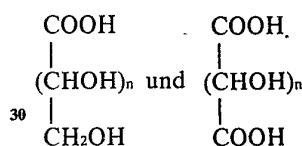
Zu den erfindungsgemäss verwendeten nichtionogenen, schwachschäumenden Tensiden gehören bevorzugt reine Blockpolymerisate aus Propylenoxid und Ethylenoxid mit hohem Propylenoxid- und niedrigem Ethylenoxidanteil, modifizierte Blockpolymerisate auf der Grundlage von Ethylen- und Propylenoxid oder Umsetzungsprodukte aus Alkylphenolen (z.B. Nonylphenol) und einer geringen

Anzahl von Ethylenoxidmolekülen (Alkylarylpolglykolether). Beispiele für die erfindungsgemäss verwendbaren nichtionogenen, schwachschäumenden Tenside sind: Blockpolymerisat aus 90% Propylenoxid und 10% Ethylenoxid (Genapol PF 10), Blockpolymerisat aus Ethylendiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid (Genapol PN 30), Blockpolymerisat aus Fettalkohol, Ethylenoxid und Propylenoxid (Genapol PL 44) und ein Nonylphenolpolyglykolether aus Nonylphenol und 4 Mol Ethylenoxid (Arkopal N-040). Die angegebenen Handelsnamen sind eingetragene Warenzeichen der Hoechst AG, ähnlich aufgebaute Blockpolymerisate sind z.B. auch unter den Handelsnamen Pluriol PE 6100, Pluronic L 61, Tetronic 701, Plurafac (der BASF), Tritron CS 76 (der Rohm and Haas, USA), ähnlich aufgebaute Alkylarylpolglykolether unter den Handelsnamen Autorax CO (der GAF, USA), Lutensol A (der BASF), Marlophen (der Chemischen Werke Hüls AG) im Handel.

Von den nichtionogenen, schwachschäumenden Tensiden werden 0,05 Gew.% bis 1,0 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel des Baustoffs, zugesetzt.

Die in der Zusatzmittelkombination zusätzlich zu den nichtionogenen, schwachschäumenden, Tensiden enthaltenen Polyhydroxymono- oder -dicarbonsäuren bzw. deren Salze sind insbesondere solche, die durch eine der beiden

Formeln



oder deren entsprechende Salze dargestellt werden, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeutet. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Tetron-, Penton-, Hexon- und Heptonsäuren bzw. die Tetrar-, Pentar-, Hexar- und Heptarsäuren und ihre entsprechenden Salze, insbesondere die Weinsäure, die Tartrate, die D-Gluconsäure, die D-Gluconate, die Heptonsäure und die Heptonate.

Von dem letztgenannten Verbindungstyp werden 0,01 Gew.% bis 0,5 Gew.%, berechnet als freie Säure, bezogen auf das Bindemittel des Baustoffs, zugesetzt. Ihr Zusatz hat eine synergistische Verflüssigungswirkung zur Folge, die wesentlich über einen rein additiven Effekt hinausgeht.

Die erfindungsgemässe Zusatzmittelkombination weist gegenüber den aus dem Stand der Technik (siehe auch die nachfolgend beschriebenen Vergleichsbeispiele) bekannten Zusätzen verschiedene Vorteile auf. Beispielsweise tritt bei Zusatz der nichtionogenen, schwachschäumenden, Tenside zu den bekannt verflüssigend wirkenden, anionischen Polyelektrolyten die bei ihrer alleinigen Benutzung zu beobachtende Sedimentationsneigung nicht mehr oder nur noch in geringerem Masse auf, ohne dass die verflüssigende Wirkung nachlässt. Darüberhinaus kann durch weiteren Zusatz von Polyhydroxy-mono- oder dicarbonsäuren bzw. deren Salze ein über eine reine Additionswirkung hinausgehender, synergistischer Verflüssigungseffekt erreicht werden. Beispielsweise wird so bei verringerter Einsatzmenge der relativ teuren anionischen Polyelektrolyte ein gleichwertiger oder sogar besserer Verflüssigungseffekt mit keiner oder nur einer geringfügig auftretenden Sedimentationsneigung bewirkt.

Wasserhaltige, abbindende Baustoffe werden mit Hilfe der erfindungsgemässen Zusatzmittelkombination verflüssigt, wie es im Anspruch 4 angegeben ist. Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist im Anspruch 5 angegeben.

Die in den Beispielen aufgeführten %-Werte sind – wenn nichts anderes angegeben ist – immer als Gew.% zu verstehen. Die in den Beispielen aufgeführten Messwerte wurden mit

den folgenden Baustoffen und nach den folgenden Messmethoden ermittelt:

Verflüssigungswirkung

Als Mass für die Verflüssigungswirkung wird das Ausbreitmass des Baustoffs – mit und ohne Zusatz – in cm auf dem Rütteltisch nach DIN 1164 (Ausgabe 1958) ermittelt.

Luftporengehalt

Der Luftporengehalt wird in Vol.% angegeben und mit dem Luftporengehalt-Prüfer (Drucktopf 1 l) der Bauart Tonindustrie bestimmt.

Biegezug- und Druckfestigkeit

Diese Werte werden nach DIN 1164 (Ausgabe 1970, Blatt 7) nach 28 Tagen Lagerzeit bestimmt und in N/cm², angegeben.

Für die beiden ersten Messungen wurde ein Baustoff der folgenden Zusammensetzung – ohne bzw. mit dem (den) in den Beispielen angegebenen Zusatz (Zusätzen) – verwendet:

50 Gew.-Teile Portlandzement 350 F
50 Gew.-Teile Normensand I
100 Gew.-Teile Normensand II
25 Gew.-Teile Wasser

Für die Ermittlung der Biegezug- und Druckfestigkeit kam der folgende Baustoff zum Einsatz:

45 Gew.-Teile Portlandzement 350 F
135 Gew.-Teile Normensandgemisch
22,5 Gew.-Teile Wasser.

In beiden Fällen betrug der Wasser/Zement-Wert 0,5, die Mischungen wurden mit dem Mischer nach DIN 1164 (Ausgabe 1970, Blatt 7) erstellt. Der Wasser/Zement-Wert von 0,5 wurde gewählt, um eine für z.B. Fließbeton oder Fliessestrich repräsentative Versuchsreihe durchführen zu können.

Die Sedimentationsneigung wurde visuell nach vergleichenden Kriterien in 3 Kategorien: mässig, mittel und stark bestimmt.

Vergleichsbeispiele V 1 bis V 5

V 1: Baustoff ohne Hilfsmittel-Zusatz (Verflüssiger)

V 2: Baustoff mit Zusatz eine sulfonierten Kondensationsproduktes aus einem Dihydroxy-diphenylsulfon und Formaldehyd

V 3: Baustoff mit Zusatz eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Melamin und Formaldehyd

V 4: Baustoff mit Zusatz eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Naphthalin und Formaldehyd, von dem mehr als 70% aus solchen Molekülen bestehen, die 7 oder mehr Naphthalin-Gruppen aufweisen.

V 5: Baustoff mit Zusatz eines Gemischs aus 50% eines Kondensationsproduktes aus Naphthalin, β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 50% Na₂SO₄.

Die ermittelten Messwerte sind aus Tabelle I zu entnehmen.

Vergleichsbeispiele V 6 bis V 9 (Tabelle II)

Es wird ein Baustoff mit einer Zusatzmittelkombination aus einem sulfonierten Kondensationsprodukt aus einem Dihydroxy-diphenylsulfon und Formaldehyd (Zusatz 1) und einem Blockpolymerisat aus Ethylendiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid (Zusatz 2) hergestellt, wobei die Zusatzmengen variiert werden. Dabei zeigt sich, dass der Zusatz 2 eine deutliche Abschwächung der Sedimentationsneigung bewirkt, ohne dass der Luftporengehalt entscheidend ansteigt. Bei geringerer Einsatzmenge von Zusatz 1 tritt mit

4

Hilfe von Zusatz 2 eine Steigerung in der Verflüssigungswirkung ein, die auch mit abnehmender Menge an Zusatz 2 in etwa konstant bleibt (siehe V 2).

Vergleichsbeispiele V 10 und V 11 (Tabelle II)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus Zusatz 1 nach den Vergleichsbeispielen V 6 bis V 9 und Na-D-Glukonat (Zusatz 2) hergestellt, wobei die Menge des Zusatzes 2 variiert wird. Dabei zeigt sich, dass der Zusatz 2 eine deutliche Abschwächung der Sedimentationsneigung bei einer Verringerung des Luftporengehalts bewirkt. Gegenüber einem Baustoff ohne Zusatz 2, aber mit Zusatz 1 tritt ausserdem eine Steigerung in der Verflüssigungswirkung ein, die mit abnehmender Menge an Zusatz 2 sich nur wenig verringert (siehe V 2).

Vergleichsbeispiel V 12 (Tabelle II)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus einem sulfonierten Kondensationsprodukt aus Melamin, und Formaldehyd (Zusatz 1) und Zusatz 2 nach V 6 bis V 9 hergestellt. Dabei zeigt es sich, dass der Zusatz 2 eine Abschwächung der Sedimentationsneigung bewirkt, ohne dass der Luftporengehalt oder die Verflüssigungswirkung sich wesentlich verändert (siehe V 3).

Vergleichsbeispiel V 13 (Tabelle II)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus einem sulfonierten Kondensationsprodukt aus Naphthalin und Formaldehyd, von dem mehr als 70% aus solchen Molekülen bestehen, die 7 oder mehr Naphthalin-Gruppen aufweisen (Zusatz 1) und Zusatz 2 nach V 6 bis V 9 hergestellt. Dabei zeigt es sich, dass der Zusatz 2 die Verflüssigungswirkung des Zusatzes 1 bei etwa gleichem Luftporengehalt steigert (siehe V 4).

Vergleichsbeispiel V 14 (Tabelle II)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus einem Gemisch aus 50% eines Kondensationsproduktes aus Naphthalin, β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 50% Wasser (Zusatz 1) und Zusatz 2 nach V 6 bis V 9 hergestellt. Dabei zeigt sich, dass der Zusatz 2 die Verflüssigungswirkung des Zusatzes 1 bei nur geringfügiger Veränderung des Luftporengehalts steigert (siehe V 5).

Beispiele 1 bis 3 (Tabelle III)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus Zusatz 1 und Zusatz 2 nach V 6 bis V 9 und Na-D-Glukonat (Beispiele 1 und 2) bzw. Weinsäure (Beispiele 3) als Zusatz 3 hergestellt. Dabei zeigt sich ein synergistischer Effekt bezüglich der Verflüssigungswirkung (siehe V 2 und V 6 bis V 11). Die Biegezugfestigkeit beträgt bei den Baustoffen nach Beispiel 1 und 2 nach 28 Tagen 748,2 N/cm² bzw. 713,9 N/cm², die Druckfestigkeit 4177,6 bzw. 5001,4 N/cm².

Beispiele 4 und 5 (Tabelle III)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus Zusatz 1 und Zusatz 2 nach V 12 und Na-D-Glukonat (Beispiel 4) bzw. Weinsäure (Beispiel 5) als Zusatz 3 hergestellt. Dabei zeigt sich erneut ein synergistischer Effekt bezüglich der Verflüssigungswirkung (siehe V 3 und V 12). Die Biegefestigkeit beträgt beim Baustoff nach Beispiel 4 nach 28 Tagen 816,9 N/cm², die Druckfestigkeit 5717,3 N/cm².

Beispiel 6 (Tabelle III)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus Zusatz 1 und Zusatz 2 nach V 13 und Na-D-Glukonat als Zusatz 3 hergestellt. Der synergistische Effekt ist erneut festzustellen (siehe V 4 und V 13).

Beispiel 7 (Tabelle III)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus Zusatz 1 und Zusatz 2 nach V 14 und Na-D-Glukonat als Zusatz 3 hergestellt. Der synergistische Effekt ist wiederum festzustellen (siehe V 5 und V 14).

Vergleichsbeispiele V 15 bis V 17 (Tabelle III)

Es wird ein Baustoff mit der Zusatzmittelkombination aus Zusatz 1 und Zusatz 2 nach V 6 bis V 9 und verschiedenen

nicht-erfindungsgemässen Polyhydroxyverbindungen aus der Zucker-Gruppe (der Glukonsäure ähnliche Verbindungen) als Zusatz 3 hergestellt. Als nicht-erfindungsgemässe Polyhydroxyverbindungen werden als Hexose: D-Glukose (V 15), als Pentose: Xylose (V 16) und als Disaccharid: Rohrzucker (V 17) verwendet; in allen Fällen tritt gegenüber einem vergleichbaren Baustoff ohne Zusatz 3 (V 9) praktisch keine oder nur eine geringfügige Veränderung in der Verflüssigungswirkung bei Steigerung des Luftporenanteils auf.

Tabelle I

Beispiel	Zusatzmenge (%), bezogen auf das Zementgewicht	Ausbreitmass (cm)	Luftporengehalt (Vol.%)	Biegezugfestigkeit (N/cm ²)	Druckfestigkeit (N/cm ²)	Sedimentationsneigung
V1	–	15,2	3,5	744	3962	mässig
V2	0,50	25,5	2,5	831	5139	stark
	0,25	16,8	3,6	–	–	stark
V3	1,00	24,6	2,1	905	6502	mittel
	0,50	16,8	3,9	–	–	mittel
V4	1,00	21,3	6,0	–	–	mässig
	0,50	20,3	4,6	–	–	mässig
V5	2,00	20,1	6,2	–	–	mässig
	1,00	18,5	5,8	–	–	mässig

Tabelle II

Beispiel	Menge des Zusatzes (%), bezogen auf das Zementgewicht		Ausbreitmass (cm)	Luftporengehalt (Vol.%)	Sedimentationsneigung
	Zusatz 1	Zusatz 2			
V 6	0,50	0,500	25,7	3,2	mässig
V 7	0,25	0,500	19,3	3,9	mässig
V 8	0,25	0,250	19,4	4,2	mässig
V 9	0,25	0,125	19,3	4,8	mässig
V10	0,25	0,500	22,0	2,8	mässig
V11	0,25	0,250	21,6	2,8	mässig
V12	0,50	0,500	17,0	3,6	mässig
V13	0,50	0,125	21,1	4,4	mässig
V14	1,0	0,125	19,4	6,5	mässig

Tabelle III

Beispiel	Menge des Zusatzes (%), bezogen auf das Zementgewicht			Ausbreitmass (cm)	Luftporengehalt (Vol.%)	Sedimentationsneigung
	Zusatz 1	Zusatz 2	Zusatz 3			
1	0,25	0,125	0,125	26,0	3,0	mässig
2	0,25	0,125	0,075	25,3	4,0	mässig
3	0,25	0,125	0,075	23,1	3,6	mässig
4	0,50	0,125	0,075	24,4	3,2	mässig
5	0,50	0,125	0,050	24,4	2,9	mässig
6	0,50	0,125	0,075	22,4	3,5	mässig
7	1,00	0,125	0,075	20,2	5,3	mässig
V15	0,25	0,125	0,060	19,7	5,9	mässig
V16	0,25	0,125	0,050	18,6	5,3	mässig
V17	0,25	0,125	0,115	19,6	5,9	mässig