



CH 683 258 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 683 258 A5

(51) Int. Cl.⁵: C 04 B 24/24
C 04 B 28/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3211/91

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 04.11.1991

(30) Priorität(en): 06.11.1990 JP 2-298960
06.11.1990 JP 2-298961

(24) Patent erteilt: 15.02.1994

(72) Erfinder:
Ogawa, Hideo, Ebina-shi/Kanagawa-ken (JP)
Tanaka, Yoshio, Komae-shi/Tokyo (JP)
Tsuchitani, Tadashi, Chigasaki-shi/Kanagawa-ken (JP)

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1994

(54) Zusatzmittel zur Verhinderung des Verlustes an Fließfähigkeit von Zementmischungen.

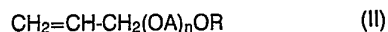
(57) Die Fließfähigkeit von Zementmischungen, z.B. Zementpaste, Grout, Mörtel und Beton, bleibt besser erhalten, wenn ein Zusatzmittel zugegeben wird, welches eine polymere Verbindung oder ein Salz davon enthält, welche ein Copolymer ist von

a) einem Halbester der Maleinsäure und einer Verbindung der Formel I



worin R eine C₁₋₂₀-Alkylgruppe, A eine C₂₋₄-Alkylengruppe und m eine Zahl von 2 bis 16 bedeuten, und

b) einem Monomer der Formel II



worin R eine C₁₋₂₀-Alkylgruppe, A eine C₂₋₄-Alkylengruppe und n eine Zahl von 1 bis 90 bedeuten.

Durch Zusatz von Polycarboxylatsalzen aus der Gruppe der Polymere resp. Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäuremonoester kann diese Wirkung noch verbessert werden. Das Setzmass von solchen Zementmischungen bleibt über einer Stunde, sogar nach 1 1/2 Stunden weitgehend erhalten.



CH 683 258 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Zusatzmittel für Zementmischungen, das deren Verlust an Fließfähigkeit verhindern soll.

5 Der Ausdruck «Zementmischungen» soll alle Typen von Produkten umfassen, die durch Vermischen von Wasser mit Zement, gegebenenfalls Aggregat und sonstigen Zusatzmitteln hergestellt werden. Beispiele sind Zementpaste, Grout, Mörtel und Beton.

In solchen Zementmischungen werden häufig Wasser reduzierende Mittel (normalerweise eines mit Luftporen bildende Eigenschaft) eingesetzt und insbesondere Superverflüssiger werden laufend benutzt.
10 Ein Nachteil dieser Zusatzmittel ist jedoch, dass mit der Zeit ein Verlust an Fließfähigkeit festzustellen ist, das in der Fachsprache als «slump loss» bezeichnet wird. «Slump» wird im folgenden als Setzmass übersetzt und bezieht sich auf die bekannte Methode zur Messung der Fließfähigkeit von Zementmischungen.

Bei den meisten Bauprojekten wird der Beton heutzutage als sog. «readymixed concrete», d.h. als Fertigbeton angeliefert. Um den erwähnten Verlust an Fließfähigkeit zu verhindern, wird der Superverflüssiger auf dem Bauplatz kurz vor dem Giessen zugegeben. Diese Methode bedingt jedoch eine zusätzliche Einrichtung und Personal, was die Verarbeitung kompliziert macht und verteuert. Es wurden auch schon Zusatzmittel vorgeschlagen, um dieses Problem zu lösen, die jedoch alle mit gewissen Nachteilen verbunden sind.

20 Es wurde nun gefunden, dass durch Zusatz von bestimmten Polymeren und deren Mischungen mit gewissen Salzen das Problem des Verlustes an Fließfähigkeit behoben werden kann. Die Erfindung betrifft also ein polymeres Zusatzmittel für Zementmischungen, das zumindest eine polymere Verbindung oder ein Salz davon enthält, welche ein Copolymer ist von

25 a) einem Halbester der Maleinsäure und einer Verbindung der Formel I



worin

30 R eine C₁₋₂₀-Alkylgruppe,
A eine C₂₋₄-Alkylengruppe und
m eine Zahl von 2 bis 16 bedeuten, und

b) einem Monomer der Formel II

35 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OA})_n\text{OR (II)}$

worin

40 R eine C₁₋₂₀-Alkylgruppe,
A eine C₂₋₄-Alkylengruppe und
n eine Zahl von 1 bis 90 bedeuten.

Die bevorzugten Polymere haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 5000 bis 500 000, ausgedrückt in Äquivalenten Polyäthylenglykol. Nach dieser Methode wird das Molekulargewicht mit gel-
45 chromatographischer Analyse bestimmt und ein Polyäthylenglykol als Standard benutzt. Beispiele dieser Polymere sind die Copolymere von Hexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Butyltetraäthylen-tetrapropylenglykol, Hexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyltetraäthylenglykol, Dodecaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyl-
50 octaäthylenglykol, Hexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyl-octaäthylenglykol, Poly(n=22)äthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyl-dodecaäthylenglykol, Poly(n=45)äthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyl-dodecaäthylenglykol, Poly(n=18)äthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyl-dodecaäthylenglykol sowie deren Salze.

Bevorzugte Salze sind die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze sowie die Salze von Aminen oder
55 Hydroxyalkylaminen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erhält man ein besonders wirksames Zusatzmittel zur Verhinderung des Verlustes an Fließfähigkeit, wenn diese Polymere mit gewissen Polycarboxylatsalzen kombiniert werden. Die Erfindung betrifft also auch ein Zusatzmittel für Zementmischungen, das neben den erwähnten Polymeren auch zumindest ein Polycarboxylatsalz aus der Gruppe der
60 Polymere resp. Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoester enthält. Pro Gewichtsteil Polycarboxylatsalz enthält das Zusatzmittel 0,1 bis 10 Teile des Polymeres.

Vorzugsweise enthält das Polycarboxylatsalz nur Monomereinheiten aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Maleinsäuremonoester. Es können aber auch andere Monomereinheiten
65 enthalten sein, z.B. Alkylacrylat resp. -methacrylat und Styrol. Beispiele von geeigneten Polycarboxylat-

salzen sind Copolymersalze von Methacrylsäure und Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure und Hydroxyäthylacrylat, Methacrylsäure und Methyldecaäthylenglykol-methacrylat, Styrol und Methyldecaäthylenglykolmaleat, Styrol und Butylmaleat, Methylhexaäthylenglykolallyläther und Maleinsäure, Vinylacetat und Maleinsäure, Methylvinyläther und Maleinsäure.

5 Bevorzugte Salze sind die gleichen wie für die Polymere oben angegeben.

Die erfindungsgemässen Polymere adsorbieren viel langsamer auf die Zementpartikel als normale Dispergiermittel. Unmittelbar nach Zugabe findet praktisch keine Adsorption statt und verbleiben die Polymermoleküle in der Flüssigphase, üben also keine Dispergierwirkung auf die Zementpartikel aus. Mit der Zeit, meistens nach 30 bis 60 Minuten, adsorbiert das Polymer langsam auf die Zementpartikel und bewirkt damit, dass sie dispergiert werden. Die Fließfähigkeit der entsprechenden Zementmischungen wird auf diese Weise über längere Zeit erhalten, was in einem konstanten Setzmass zum Ausdruck kommt. Wenn ein Polycarboxylatsalz zugesetzt wird, adsorbiert dieses vor dem Polymer auf die Zementpartikel. Nach etwa 30 bis 60 Minuten lässt die Dispergierwirkung dieses Polycarboxylatsalzes nach und das Polymer kann dann langsam adsorbieren und damit die Zementpartikel dispergieren sowie die Fließfähigkeit fördern.

15 Weil in den letzten Jahren die Transportzeiten für Fertigbeton zugenommen haben, wird das Problem des Verlustes an Fließfähigkeit akuter. Die Zugabe eines erfindungsgemässen Zusatzmittels verhindert diesen Verlust.

Die Dosierung des Zusatzmittels hängt sehr stark vom Verlust an Setzmass ab. Dieses variiert je nach Zusammensetzung der Zementmischung, Temperatur, usw. so dass keine konkreten Angaben gemacht werden können. Der Fachmann wird jedoch leicht bestimmen können, welche Menge an Zusatzmittel nötig ist, um ein bestimmtes Setzmass während dem Giessen zu erhalten. Bei einer Betontemperatur von 20°C wird die Dosierung des Polymeres, ohne Zusatz von Polycarboxylatsalz, von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent betragen, bezogen auf das Zementgewicht. Wenn das Zusatzmittel auch ein Polycarboxylatsalz enthält, ist die entsprechende Dosierung von 0,05 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf Zementgewicht.

Die Zugabe des erfindungsgemässen Zusatzmittels erfolgt vorteilhaft beim Mischen in der Betonfabrik. Es kann aber auch später zugegeben werden. Wenn das Zusatzmittel zu Fertigbeton gegeben wird, der ein Wasser reduzierendes Mittel, insbesondere einen Superverflüssiger enthält, erhält man eine hohe Fließfähigkeit, die über längere Zeit erhalten bleibt, was eine effizientere Arbeit auf dem Bauplatz erlaubt und schliesslich eine bessere Qualität des erhaltenen Betonproduktes ergibt, weil die während dem Aushärten entstehenden Defekte verhindert werden.

Die Zementmischungen, welche die erfindungsgemässen Zusatzmittel enthalten, können ausserdem irgendeines bekannten Wasser reduzierendes Mittel, z.B. Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensat, Ligninsulfonat, Polycarboxylatsalz, Hydroxycarboxylat, Glucosaccharid, Copolymere von geradkettigen oder cyclischen Olefinen mit 4-6 Kohlenstoffatomen und ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, enthalten.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozent. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

40 BEISPIEL 1

Es werden verschiedene Polymere mit den Bezeichnungen FLPA-1 bis FLPA-7 eingesetzt, deren Struktur im folgenden angegeben wird. Das Molekulargewicht (Mw) wurde durch gelchromatographische Analyse bestimmt.

45 FLPA-1: Hexaäthylenglykol allyl methyläther – Maleinsäure butyltetraäthylen-tetrapropylenglykol monoester, Mw = 15.000

FLPA-2: Hexaäthylenglykol allyl methyläther – Maleinsäure-methyltetraäthylenglykol monoester, Mw = 8.000

50 FLPA-3: Dodecaäthylenglykol allyl methyläther – Maleinsäure-methyloctaäthylenglykolmonoester, Mw = 15.000

FLPA-4: Hexaäthylenglykol allyl methyläther – Maleinsäure-methyloctaäthylenglykol monoester, Mw = 12.000

FLPA-5: Polyäthylenglykol (n=22) allyl methyläther – Maleinsäure-methyldodecaäthylenglykol monoester, Mw = 15.000

55 FLPA-6: Polyäthylenglykol (n=45) allyl methyläther – Maleinsäure-methyldodecaäthylenglykol monoester, Mw = 20.000

FLPA-7: Polyäthylenglykol (n=18) allyl methyläther – Maleinsäure-methyldodecaäthylenglykol monoester, Mw = 40.000

60 Diese Polymere werden zu Zementmischungen gegeben, die entsprechend den Mengenverhältnissen I und II der nachstehenden Tabelle hergestellt werden.

Mengenverhältnisse

	Wasser/Zement		Sand/Aggregat		Gehalt in kg/m ³	
	%		%		Zement	Wasser
I	63.4		49		320	203
II	51.9		47		320	166

Die eingesetzten Materialien sind normaler Portland Zement (3 Arten in gleichen Mengen, spez.Gew. 3.16).

Feinaggregat: Mischung von Oi Flusssand und Kisarazu land Sand (spez.Gew. 2.62, FM 2.71)

Grobaggregat: Tokyo Ome hard crushed Sandstein (spez.Gew. 2.64, MS 20 mm).

Es werden auch drei Vergleichsmischungen hergestellt, eine ohne Zusatz (Mengenverhältnis I) und zwei mit Superverflüssiger (Mengenverhältnis II). Die zum Vergleich eingesetzten Superverflüssiger sind: BNSF: Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensationsprodukt

MSF: Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensationsprodukt:

Der Luftporengehalt wird sofort nach dem Mischvorgang in einem Zwangsmischer auf 4,5 + 0,5% (Volumen) eingestellt, indem ein Mittel zur Regelung des Luftporengehaltes und/oder ein Schaumverhütungsmittel zugegeben wird.

Die Eigenschaften des erhaltenen Betons werden nach JIS A 6204 geprüft. Die Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 zu finden.

Tabelle 1 – Prüfungsergebnisse (Teil 1)

25	Zusatzmittel				Setzmass in cm [Luft %] ² nach			
		Typ	Dosierung ¹	0 min.	30 min.	60 min.	90 min.	
30	Vergleichs- beispiele	1	ohne	–	19.0 [2.0]	17.0 [2.0]	15.5 [1.8]	12.5 [1.7]
		2	BNSF	0.50	18.0 [4.4]	10.5 [4.1]	6.5 [3.8]	4.0 [3.3]
		3	MSF	0.60	18.5 [4.2]	9.5 [4.0]	6.5 [3.9]	4.0 [3.1]
35	Beispiele gemäss Erfindung	1	FLPA-1	0.30	10.0 [4.0]	20.0 [4.2]	20.0 [4.3]	19.5 [4.9]
		2	FLPA-1	0.40	13.0 [4.6]	20.5 [4.2]	21.0 [4.6]	20.0 [4.8]
		3	FLPA-2	0.20	14.0 [4.5]	24.0 [4.5]	23.0 [4.2]	22.5 [4.0]
		4	FLPA-2	0.30	15.5 [4.7]	24.0 [4.0]	24.0 [3.9]	23.0 [4.0]
40		5	FLPA-3	0.30	10.0 [4.4]	20.0 [4.0]	19.5 [4.3]	19.0 [5.0]
		6	FLPA-3	0.40	12.0 [4.3]	22.5 [4.0]	21.0 [4.8]	21.0 [4.3]
		7	FLPA-4	0.30	8.0 [4.5]	17.0 [4.3]	20.0 [4.3]	19.0 [4.5]
45		8	FLPA-4	0.40	9.0 [4.8]	19.0 [4.0]	22.0 [4.3]	21.5 [4.9]
		9	FLPA-5	0.30	11.0 [4.8]	19.5 [4.3]	19.0 [4.0]	18.0 [4.0]
		10	FLPA-5	0.40	13.0 [4.4]	22.0 [4.0]	20.0 [4.2]	20.5 [4.3]
50		11	FLPA-6	0.30	12.0 [4.9]	19.0 [4.7]	20.0 [4.6]	18.0 [4.7]
		12	FLPA-6	0.40	11.0 [4.5]	21.0 [4.3]	20.0 [4.0]	20.0 [4.6]
		13	FLPA-7	0.40	5.0 [4.0]	8.0 [4.0]	10.0 [4.0]	12.0 [4.3]
55		14	FLPA-7	0.50	8.0 [4.0]	8.0 [4.0]	13.0 [4.2]	12.0 [4.2]

1. Gewichtsprozent auf Zement bezogen

2. Luftporengehalt wird bestimmt mit Hilfe eines Kippmischers bei 2 U/min.

Tabelle 2 – Prüfungsergebnisse (Teil 2)

		Zusatzmittel		Setzmass Luft		Abbindezeit (h-min.)		Druckfestigkeit nach 28 Tagen (kgf/cm ²)	
		Typ	Dosierung	(cm)	(%)	Anfang	Schluss		
5	Vergleichs- beispiele	1	ohne	—	19.0	2.0	5-40	7-50	329
10		2	BNSF	0.50	18.0	4.4	5-30	7-30	407
		3	MSF	0.60	18.5	4.2	5-30	7-40	410
15	Beispiele gemäss Erfindung	1	FLPA-1	0.30	10.0	4.0	10-00	12-30	489
		2	FLPA-1	0.40	13.0	4.6	13-30	15-30	490
		3	FLPA-2	0.20	14.0	4.5	15-30	18-50	482
		4	FLPA-2	0.30	15.5	4.7	17-30	20-30	463
20		5	FLPA-3	0.03	10.0	4.4	9-00	11-30	475
		6	FLPA-3	0.40	12.0	4.3	12-00	14-00	495
		7	FLPA-4	0.30	8.0	4.5	10-00	13-00	494
25		8	FLPA-4	0.40	9.0	4.8	12-30	15-00	475
		9	FLPA-5	0.30	11.0	4.8	8-30	10-00	485
		10	FLPA-5	0.40	13.0	4.4	10-00	13-00	475
30		11	FLPA-6	0.30	12.0	4.9	7-30	9-30	494
		12	FLPA-6	0.40	11.0	4.5	9-00	11-00	515
		13	FLPA-7	0.40	5.0	4.0	5-30	7-00	505
		14	FLPA-7	0.50	8.0	4.0	6-00	8-00	488

Aus der Tabelle 1 kann man entnehmen, dass die Werte für das Setzmass in den Vergleichsbeispielen 2 und 3 mit der Zeit abnehmen, während für die Beispiele der Erfindung diese Werte unmittelbar nach dem Mischen eher niedrig (8–15 cm), nach 30 min. viel höher (19–24 cm) sind und sogar nach 90 min. nicht abnehmen, d.h. das Setzmass bleibt voll erhalten. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind also geeignet, um die Fließfähigkeit von Betonmischungen zu erhalten.

BEISPIEL 2

In diesem Beispiel werden verschiedene Polycarboxylatsalze zusammen mit Polymeren von Beispiel 1 eingesetzt. Diese Salze haben die Bezeichnungen PCAS-1 bis PCAS-8 und ihre Struktur ist wie folgt (das mittlere Molekulargewicht wird als Polyäthylenglykoläquivalent ausgedrückt und mit gelochromatographischer Analyse bestimmt):

- PCAS-1: Copolymersalz von Methacrylsäure – Hydroxypropylmethacrylat, Mw = 8.000
- PCAS-2: Copolymersalz von Acrylsäure – Hydroxypropylacrylate, Mw = 6.000
- PCAS-3: Copolymersalz von Methacrylsäure – Methyl decaäthylenglykol methacrylat, Mw = 20.000
- PAS-4: Copolymersalz von Styrol-Methyldecaäthylenglykol maleat, Mw = 15.000
- PCAS-5: Copolymersalz von Styrol – Butyl maleat, Mw = 10.000
- PCAS-6: Copolymersalz von Methylhexaäthylenglykol aliyläther – Maleinsäure, Mw = 10.000
- PCAS-7: Copolymersalz von Vinylacetat – Maleinsäure, Mw = 7.000
- PCAS-8: Copolymersalz von Methylvinyläther – Maleinsäure, Mw = 7.000

Herstellung der Mischungen:

Zu 100 Teilen einer 40%-igen wässrigen Lösung des Polycarboxylatsalzes werden unter Rühren bei 20° 50 Teilen einer 40%-igen wässrigen Lösung des Polymers gegeben. Die Mischung wird während 5 Stunden weiter gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Der pH wird mit einer wässrigen Soda-lösung auf 7,0 eingestellt und die Lösung während 24 Stunden stehen gelassen. Es resultiert eine erfindungsgemässe Lösung als 40%-ige wässrige Lösung.

Nach diesem Verfahren werden die in Tabelle 3 angegebenen Mischungen hergestellt.

Prüfung der erhaltenen Betonmischungen:

5 Die Mischungen FLCD-1 bis FLCD-15 werden im Mischungsverhältnis II gemäss Beispiel 1 mit Zement, Sand, Kies und Wasser vermischt und die Betonmischungen, vor allem im Hinblick auf Erhaltung des Setzmasses geprüft. Für das Vergleichsbeispiel 1 wird das Mischungsverhältnis I gemäss Beispiel 1 angewandt, während die Vergleichsbeispiele 2–5 im Mischungsverhältnis II hergestellt werden. Die eingesetzten Materialien sind diejenigen von Beispiel 1.

10 Der Beton wird gemäss JIS A 6204 geprüft. Die Resultate gehen aus den Tabellen 4 und 5 hervor. Der Luftporengehalt wird sofort nach dem Vermischen auf 4,5 + 0,5% (Volumen) eingestellt, indem ein Luftporenverhinderer, ein Luftporenbildner und/oder ein Schaumverhinderungsmittel zugegeben wird, soweit notwendig.

15 Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Werte für das Setzmass in den Vergleichsbeispielen mit der Zeit etwa 2–4% abnehmen, während das Setzmass im Vergleichsbeispiel 5 unmittelbar nach dem Mischen niedrig ist und nach

Tabelle 3

Mischung	Polycarboxylatsalz resp. Polymer	Mischungsverhältnis (auf Gewicht)	Viscosität einer 40%-igen Lösung in cps ¹
FLCD-1	PCAS-1:FLPA-1	1:1	380
-2	PCAS-2:FLPA-2	1:1	360
25 -3	PCAS-3:FLPA-3	1:0.3	470
-4	PCAS-3:FLPA-2	1:0.5	510
-5	PCAS-3:FLPA-3	1:1.5	470
30 -6	PCAS-4:FLPA-3	1:0.8	320
-7	PCAS-4:FLPA-4	1:1	420
-8	PCAS-4:FLPA-3	1:0.5	390
-9	PCAS-4:FLPA-5	1:0.5	530
35 -10	PCAS-4:FLPA-6	1:1	420
-11	PCAS-4:FLPA-7	1:2	630
-12	PCAS-5:FLPA-1	1:1	400
40 -13	PCAS-6:FLPA-3	1:1	300
-14	PCAS-7:FLPA-1	1:0.4	350
-15	PCAS-8:FLPA-4	1:0.5	360

45 ¹ Die Viskosität wird 24 Stunden nach dem Mischen mit einem B-Typ Viskosimeter bei 60 U/min. bei 20° gemessen.

30 min. stark zunimmt, wobei das Setzmass über eine lange Periode erhalten bleibt. In den Beispielen gemäss Erfindung bleibt das Setzmass über eine lange Periode erhalten, mit praktisch keinem Verlust, sogar nach 90 min.

50 Aus Tabelle 5 geht hervor, dass Betonmischungen mit den erfindungsgemässen, die Fließfähigkeit erhaltenden Zusatzmitteln vergleichbare Eigenschaften zu normalen Betonmischungen aufweisen.

55

60

65

Tabelle 4 – Prüfungsergebnisse (Teil 1)¹

5		Zusatzmittel		0 min	Setzmass in cm [Luft (%)] ³ nach		
		Typ	Dosierung ²		30 min	60 min	90 min
10	Vergleichs- beispiele	1	ohne	–	19.0 [2.0]	17.0 [2.0]	15.5 [1.8]
		2	BNSF	0.50	18.0 [4.4]	10.5 [4.1]	6.5 [3.8]
		3	MSF	0.60	18.5 [4.2]	9.5 [4.0]	6.5 [3.9]
		4	PCAS–1	0.25	18.5 [4.0]	15.0 [4.0]	12.5 [4.0]
		5	FLPA–1	0.30	10.0 [4.0]	20.0 [4.2]	20.0 [4.3]
15	Beispiele gemäss Erfindung	1	FLCD–1	0.35	18.0 [4.4]	19.0 [4.0]	19.0 [4.2]
		2	FLCD–2	0.20	19.0 [4.6]	19.5 [4.5]	18.5 [4.0]
		3	FLCD–3	0.25	18.0 [4.7]	21.0 [4.7]	20.0 [4.5]
		4	FLCD–4	0.20	18.5 [4.7]	20.0 [4.3]	20.0 [4.2]
		5	FLCD–5	0.30	19.0 [5.0]	20.5 [4.2]	18.5 [4.4]
20		6	FLCD–6	0.30	19.0 [4.9]	20.5 [4.3]	20.0 [4.7]
		7	FLCD–7	0.30	18.0 [4.5]	20.0 [4.0]	19.0 [4.0]
		8	FLCD–8	0.30	17.0 [4.0]	19.5 [4.0]	19.0 [4.0]
		9	FLCD–9	0.30	18.0 [4.5]	19.5 [4.2]	19.0 [4.0]
		10	FLCD–10	0.30	18.0 [4.4]	20.0 [4.2]	20.0 [4.0]
25		11	FLCD–11	0.55	18.0 [4.6]	19.0 [4.7]	21.0 [4.9]
		12	FLCD–12	0.30	17.0 [4.0]	20.0 [4.0]	19.0 [4.2]
		13	FLCD–13	0.30	17.0 [4.5]	21.0 [4.2]	20.0 [4.1]
		14	FLCD–14	0.30	19.0 [4.3]	19.0 [4.0]	18.0 [4.2]
		15	FLCD–15	0.30	19.0 [4.4]	20.0 [4.3]	18.5 [4.8]

¹ Es wird in einem Zwangsmischer gemischt² In Gewichtsprozent bezogen auf Zement³ Luftporengehalt wird in einem Kippmischer bei 2 U/min. bestimmt

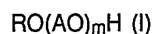
Tabelle 5 – Prüfungsergebnisse (Teil 2)

5	Zusatzmittel				Setzmass (cm)	Luft (%)	Abbindezeit (h-min)		Druckfestigkeit nach 28 Tagen (kgf/cm ²)
	Typ	Dosierung	Anfang	Schluss					
10	Vergleichs- beispiele	1	ohne	—	19.0	2.0	5–40	7–50	329
		2	BNSF	0.50	18.0	4.4	5–30	7–30	407
		3	MSF	0.60	18.5	4.2	5–30	7–40	410
		4	PCAS–1	0.25	18.0	4.0	6–10	8–30	467
		5	FLPA–1	0.30	10.0	4.0	10–00	12–30	489
15	Beispiele gemäss Erfindung	1	FLCD–1	0.35	18.0	4.4	6–30	8–30	460
		2	FLCD–2	0.20	19.0	4.6	6–50	9–50	470
		3	FLCD–3	0.25	18.0	4.2	6–30	8–40	463
20		4	FLCD–4	0.20	18.5	4.7	6–55	9–30	486
		5	FLCD–5	0.30	19.0	5.0	6–10	8–30	450
		6	FLCD–6	0.30	19.0	4.9	7–00	9–10	460
25		7	FLCD–7	0.30	18.0	4.6	7–00	9–00	472
		8	FLCD–8	0.30	17.0	4.0	6–30	8–40	453
		9	FLCD–9	0.30	18.0	4.5	6–30	8–15	465
30		10	FLCD–10	0.30	18.0	4.4	7–00	9–00	475
		11	FLCD–11	0.55	18.0	4.6	6–50	9–50	494
		12	FLCD–12	0.30	17.0	4.0	6–00	8–10	455
35		13	FLCD–13	0.30	17.5	4.5	6–00	8–00	460
		14	FLCD–14	0.30	19.0	4.3	6–30	8–20	445
		15	FLCD–15	0.30	18.0	4.6	6–40	9–00	470

40 **Patentansprüche**

1. Zusatzmittel für Zementmischungen, enthaltend zumindest eine polymere Verbindung oder ein Salz davon, welche ein Copolymer ist von

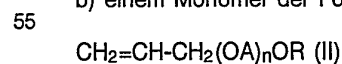
45 a) einem Halbester der Maleinsäure und einer Verbindung der Formel I



worin

50 R eine C_{1–20}-Alkylgruppe,
A eine C_{2–4}-Alkylengruppe und
m eine Zahl von 2 bis 16 bedeuten, und

b) einem Monomer der Formel II



worin

60 R eine C_{1–20}-Alkylgruppe,
A eine C_{2–4}-Alkylengruppe und
n eine Zahl von 1 bis 90 bedeuten.

2. Zusatzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Verbindung ein durchschnittliches Molekulargewicht Mw von 5000 bis 500 000 aufweist, ausgedrückt in Äquivalenten Polyäthylenglykol und durch gelchromatographische Analyse bestimmt.

65

3. Zusatzmittel gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Verbindung ein Copolymer von Hexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Butyltetraäthylentetrapropylenglykol, Hexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyltetraäthylenglykol, Dodecaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyloctaäthylenglykol, Hexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäuremonoester von Methyloctaäthylenglykol, Polyäthylenglykolallylmethyläther mit 22 Äthylenglykoleinheiten und Maleinsäuremonoester von Methylododecaäthylenglykol, Polyäthylenglykolallylmethyläther mit 45 Äthylenglykoleinheiten und Maleinsäuremonoester von Methylododecaäthylenglykol oder ein Salz davon ist.

4. Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass neben der polymeren Verbindung zumindest ein Polycarboxylatsalz aus der Gruppe der Polymere resp. Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäuremonoester enthalten ist.

5. Zusatzmittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass pro Gewichtsteil Polycarboxylatsalz 0,1 bis 10 Teile des Polymeres enthalten sind.

6. Zusatzmittel gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarboxylatsalz ein Copolymersalz von Methacrylsäure und Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure und Hydroxyäthylacrylat, Methacrylsäure und Methylododecaäthylenglykolmethacrylat, Styrol und Methyldecaäthylenglykolmaleat, Styrol und Butylmaleat, Methylhexaäthylenglykolallylmethyläther und Maleinsäure, Vinylacetat und Maleinsäure, Methylvinyläther und Maleinsäure ist.

7. Zusatzmittel gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymersalz resp. Polycarboxylatsalz ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz bzw. ein Salz von Aminen oder Hydroxyalkylaminen ist.

8. Verwendung eines Zusatzmittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Verhinderung des Verlustes an Fließfähigkeit von Zementmischungen, die aus Wasser, Zement und weiteren Zusatzmitteln bestehen.

9. Zementmischungen, die aus Wasser, Zement und weiteren Zusatzmitteln bestehen, und ein Zusatzmittel gemäss einem der Ansprüche 1–7 enthalten.

10. Zementmischungen gemäss Anspruch 9, die Aggregat enthalten.