



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 686 780 A5

51 Int. Cl.⁶: C 04 B 024/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02172/93

22 Anmeldungsdatum: 19.07.1993

30 Priorität: 22.07.1992 GB A9215600
18.12.1992 GB A9226411

24 Patent erteilt: 28.06.1996

45 Patentschrift
veröffentlicht: 28.06.1996

73 Inhaber:
Sandoz AG, Lichtstrasse 35, 4002 Basel (CH)

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

54 Fließfähige Zementmischungen.

57 Man erhält fließfähige Zementmischungen wie Beton oder Mörtel, die ihre Verarbeitbarkeit über eine längere Zeit beibehalten, indem man einerseits ein wasserlösliches Polyalkylenoxid und andererseits einen Verflüssiger oder Superverflüssiger vom Typ der Lignosulfonate, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensate, Polycarboxylate und insbesondere der Styrol-Maleinsäure-Copolymere einsetzt. Man kann ausserdem deren Fließfähigkeit abrupt ändern, indem man zusätzlich ein β -Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat zugibt.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zementmischungen wie Beton oder Mörtel und insbesondere Zementmischungen mit verbesserten Flieseigenschaften wie in den Patentansprüchen definiert.

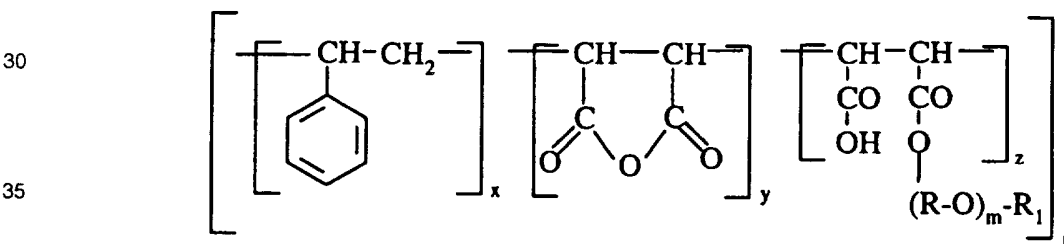
Die älteste und weit verbreitetste Methode, um die Fließfähigkeit, d.h. die Verarbeitbarkeit von Zementmischungen wie Beton oder Mörtel zu bestimmen, ist der sogenannte «Slump»-Test nach ASTM C 143. Dabei wird eine konische Kegelform mit Zementmischung gefüllt, umgekehrt auf einen Tisch gestülpt und die Form entfernt. Als «Slump» 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.

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.

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 zur Gewährleistung einer verbesserten Verarbeitbarkeit von Zementmischungen wie Beton oder Mörtel, welches 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 der Styrol-Maleinsäure-Copolymere (im folgenden SMA-Copolymere genannt) in Form der freien Säure oder in Salzform einsetzt.

Diese SMA-Copolymere können beispielsweise aus den Gruppen a) und b) ausgewählt werden:

a) solche mit den Monomereinheiten



worin

R ein C₂₋₆Alkylrest

R₁ eine C₁₋₂₀Alkyl-, C₆₋₉Cycloalkyl- 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

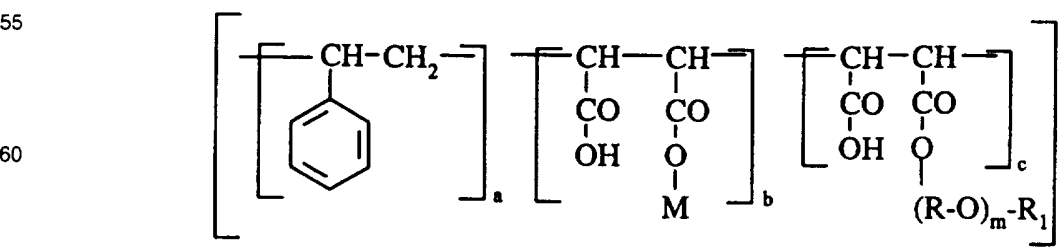
i) das Verhältnis von x zur Summe (y+z) von 1:10 bis 10:1,

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 der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans ist, R, R₁, m und n die obige Bedeutung haben und a, b und c für Zahlen von 1 bis 100 stehen,

5 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) $m + n = 15-100$.

10 Die Erfindung betrifft auch ein Zusatzmittel für Zementmischungen enthaltend ein wie oben definiertes Polyalkylenoxid und einen wie oben definierten Verflüssiger oder Superverflüssiger sowie auch die Zementmischungen, welche ein solches Zusatzmittel enthalten.

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 Härtingsreaktion von Zement möglich.

Es wurde nun gefunden, dass gemäss einer besonderen Ausführungsform der Erfindung eine Änderung der Fliessfähigkeit von Zementmischungen ohne Beeinflussung der Härtingsreaktion von Zement möglich ist. Die Erfindung betrifft also auch 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.

Die Erfindung betrifft auch 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.

Die zum Einsatz gelangenden Polyalkylenoxide sind bekannte Produkte, wobei für die Wasserlöslichkeit ein hoher Anteil an Äthylenoxid-Einheiten nötig ist. Vorteilhaft werden reine Polyäthylenoxide 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 Hydroxyalkylcellulose ersetzt. Diese (Hydroxy)Alkylcellulosen sind bekannte Produkte und Methyl-, Äthyl- und Hydroxyäthylcellulose sind im Handel erhältlich. Bevorzugt ist Hydroxyäthylcellulose.

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.

Die für die Erfindung bevorzugten Superverflüssiger sind die wie oben definierten SMA-Copolymere, die in der EP 306 449 und der DE-OS 4 142 388 beschrieben worden sind.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 Gewichtsprozenten, 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.

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.

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 324 501 beschrieben, zu erwähnen.

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.

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.

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.

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)

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-Maleinsäure-ester-Copolymer (wie im Beispiel 1 der DE 4 142 388 beschrieben) mit 1,5 Teilen Polyäthylenoxid (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.

Der anfängliche «Slump» von 25 cm kann über 1½ 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

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.

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

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

In der Düse werden 4 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht von Zement + Silica fume) der Beschleunigermischung von Beispiel 1 zugegeben.

BEISPIEL 5

Spritzbeton für dicke Schichten auf Vertikalwände

5 Eine Mischung mit «Slump» von 21 cm wird hergestellt aus

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

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

20 BEISPIEL 6

Verputzmörtel

	Rezeptur:	
25	Zement	200 kg/m ³
	Sand (0–4 mm)	1800 kg/m ³
	Kombination v.Bsp. 1	2 kg/m ³
30	Wasser/Zement	0.5

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

35 BEISPIEL 7

Reparaturmörtel

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

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

55 BEISPIEL 8

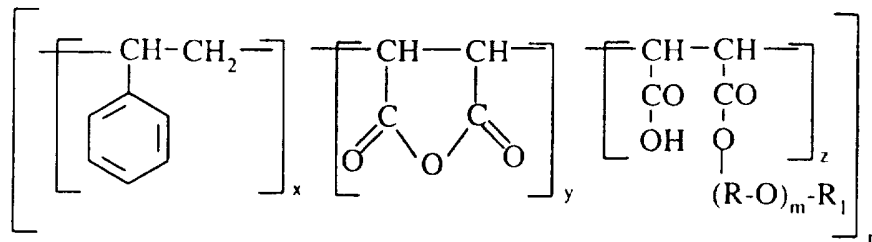
Einsatz von Hydroxyäthylcellulose

60 Beispiel 1 kann wiederholt werden, indem man statt 1,5 Teile Polyox WSR 301 0,75 Teile des Polyäthylenoxids und 0,75 Teile Hydroxyäthylcellulose einsetzt. Man erhält eine Betonmischung mit vergleichbaren Flieseigenschaften.

Patentansprüche

65 1. Verfahren zur Änderung der Fließfähigkeit von Zementmischungen durch Zugabe von Zusatzmit-

teln zu unterschiedlichen Zeiten, wobei die letzte Zugabe kurz vor der Endverarbeitung erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass eines der Zusatzmittel ein wasserlösliches Polyalkylenoxid mit Molekulargewicht von 100 000 bis 8 000 000 oder eine Mischung davon mit einer Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Cellulose und das andere ein β -Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat ist und als weiteres Zusatzmittel ein Verflüssiger oder Superverflüssiger zugegeben wird aus der Gruppe bestehend aus Lignosulfonaten, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensaten, Polycarboxylaten und Styrol-Maleinsäure-Copolymeren, die aus den Gruppen a) und b) ausgewählt sind, wobei die Gruppe a) solche mit den Monomereinheiten



worin

R ein C₂₋₆Alkylrest

R₁ eine C₁₋₂₀Alkyl-, C₆₋₉Cycloalkyl- 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

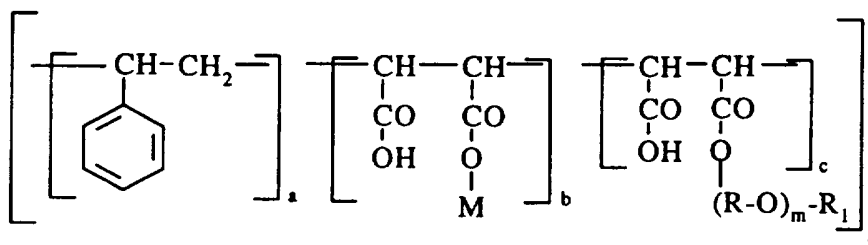
mit den Massgaben, dass

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, R₁, m und n die obige Bedeutung haben und

a, b und c für Zahlen von 1 bis 100 stehen,

mit den Massgaben, dass

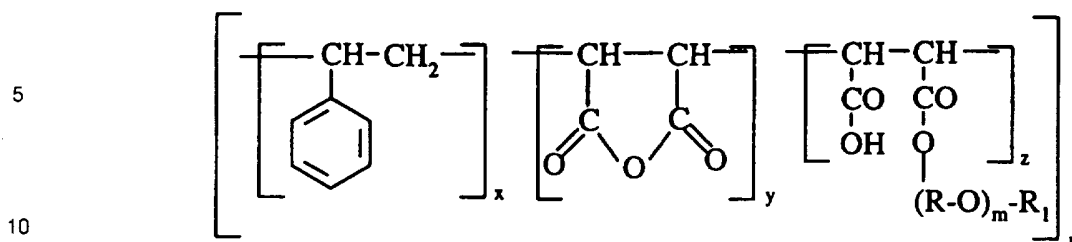
i) das Verhältnis von a zur Summe (b+c) von 1:10 bis 10:1,

ii) das Verhältnis c:b von 5:1 bis 100:1 ist, und

iii) m + n = 15-100

darstellen.

2. Verfahren zur Änderung der Fließfähigkeit von Zementmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass als Zusatzmittel sowohl ein wasserlösliches Polyalkylenoxid mit Molekulargewicht von 100 000 bis 8 000 000 als auch ein Verflüssiger oder Superverflüssiger aus der Gruppe bestehend aus Lignosulfonaten, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensaten, Polycarboxylaten und Styrol-Maleinsäure-Copolymeren, die aus den Gruppen a) und b) ausgewählt sind, eingesetzt werden, wobei die Gruppe a) solche mit den Monomereinheiten



worin

R ein C₂₋₆Alkylrest

R₁ eine C₁₋₂₀Alkyl-, C₆₋₉-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

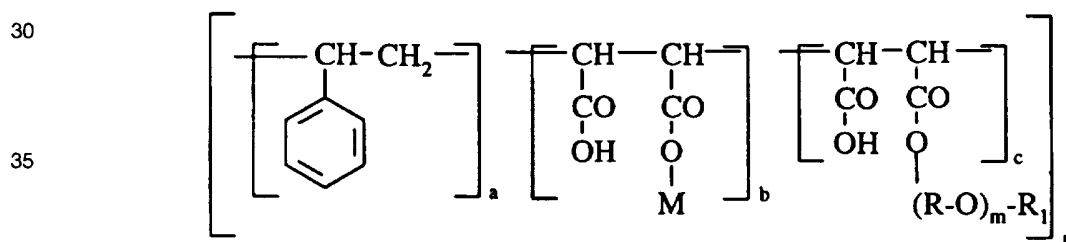
i) das Verhältnis von x zur Summe (y+z) von 1:10 bis 10:1,

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 der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans ist,

R, R₁, 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

darstellen.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst ein wasserlösliches Polyalkylenoxid in die Zementmischung gegeben und ein β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat kurz vor der Endverarbeitung der Zementmischung zugegeben wird.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass als Zementmischung Beton oder Mörtel eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass der Verflüssiger bzw. Superverflüssiger ein Styrol-Maleinsäure-Copolymer, wie in Anspruch 1 definiert, ist.

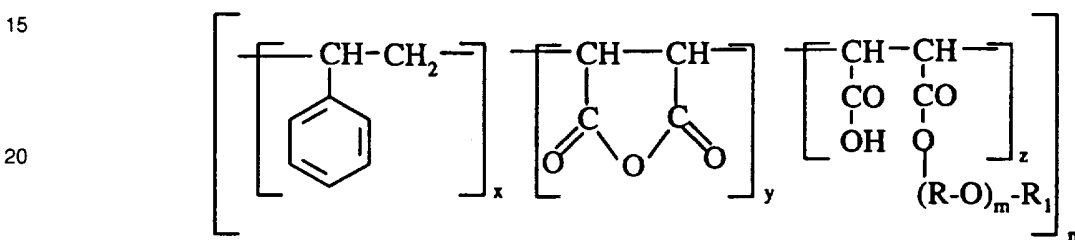
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei Spritzbeton oder Spritzmörtel das β-Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat in die Düse zugegeben wird, gegebenenfalls zusammen mit einem Beschleuniger.

7. Zusatzmittel für Zementmischungen für die Zugabe beim Anmachen der Mischungen, enthaltend ein Styrol-Maleinsäure-Copolymer wie in Anspruch 1 definiert und ein wasserlösliches Polyalkylenoxid mit einem Molekulargewicht von 2 000 000 bis 5 000 000 in einem Gewichtsverhältnis von 30:1 bis 4:1 zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 2.

8. Zusatzmittel für Zementmischungen für die Zugabe kurz vor der Endverarbeitung der Mischungen, enthaltend ein β -Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat und ein Beschleuniger in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 1:10 zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1.

9. Zementmischungen enthaltend ein Zusatzmittel wie definiert im Anspruch 7 und/oder 8, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1 oder 2.

10. Verwendung eines β -Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensats in Verbindung mit einem wasserlöslichen Polyalkylenoxid mit einem Molekulargewicht von 100 000 bis 8 000 000, oder eine Mischung davon mit einer Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose, und einem Verflüssiger oder Superverflüssiger aus der Gruppe bestehend aus Lignosulfonaten, Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensaten, Polycarboxylaten und Styrol-Maleinsäure-Copolymeren, die aus den Gruppen a) und b) ausgewählt sind, zur Änderung der Fließfähigkeit von Zementmischungen wobei die Gruppe a) solche mit den Monomereinheiten



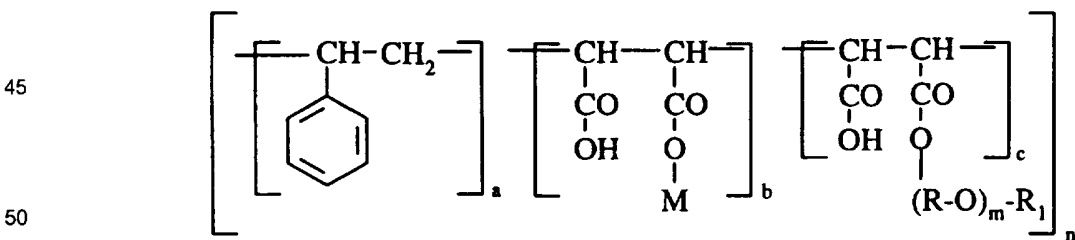
25 worin
R ein C_{2-6} Alkylrest
R₁ eine C_{1-20} Alkyl-, C_{6-9} -Cycloalkyl- oder Phenylgruppe
x, y und z Zahlen von 0,01 bis 100
m eine Zahl von 1 bis 100 und
30 n eine Zahl von 10 bis 100

mit den Massgaben, dass

i) das Verhältnis von x zur Summe (y+z) von 1:10 bis 10:1,
35 ii) das Verhältnis von z:y von 3:1 bis 100:1 ist, und
iii) $m + n = 15-100$;

und

40 b) solche mit den Monomereinheiten



55 worin
M Wasserstoff oder der Rest eines hydrophoben Polyalkylenglykols oder eines Polysiloxans ist,
R, R₁, m und n die obige Bedeutung haben und
a, b und c für Zahlen von 1 bis 100 stehen,

mit den Massgaben, dass

60 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) $m + n = 15-100$

darstellen.