

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Februar 2006 (09.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/012660 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23F 13/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2005/000304

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2005 (02.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1344/2004 4. August 2004 (04.08.2004) AT

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: SCHWARZ, Wolfgang [AT/AT]; Josefstädter-
straße 65/6, A-1080 Wien (AT).

(74) Anwalt: SONN & PARTNER PATENTANWÄLTE;
Riemergasse 14, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GALVANIC ANODE SYSTEM FOR CORROSION PROTECTION OF STEEL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: GALVANISCHES ANODEN-SYSTEM FÜR DEN KORROSIONSSCHUTZ VON STAHL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a galvanic anode system for corrosion protection of steel, comprising a solid electrolyte and galvanic anode material stuck to or embedded in the solid electrolyte, preferably zinc and the alloys thereof. The solid electrolyte is characterised by a high ionic conductivity and preferably contains at least one anionic and/or cationic polyelectrolyte and/or preferably at least one compound which forms complexes with the anode material, preferably with zinc. The solid electrolyte is produced by the application of a coating agent, preferably as an aqueous dispersion or suspension, to the steel or the mineral base which is preferably concrete. The anode material is characterised in forming a galvanic element with the solid electrolyte and the steel for protection, in which steel forms the cathode. Said galvanic anode system is further characterised in that the anode material is preferably applied as a film, net or mesh to the surface of the solid electrolyte, preferably by gluing and/or is embedded in the solid electrolyte.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein galvanisches Anodensystem für den Korrosionsschutz von Stahl, bestehend aus einem Festelektrolyten und einem auf den Festelektrolyten aufgeklebten oder in den Festelektrolyten eingebetteten galvanischen Anodematerial, vorzugsweise Zink und dessen Legierungen. Der Festelektrolyt ist gekennzeichnet durch eine hohe Ionenleitfähigkeit und enthält vorzugsweise mindestens einen anionischen und/oder kationischen Polyelektrolyten und/oder vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, Komplexverbindungen bildet. Der Festelektrolyt wird durch das Auftragen eines Beschichtungsmittels, vorzugsweise als wässrige Dispersion oder Suspension, auf den Stahl und/oder auf den mineralischen Untergrund, vorzugsweise auf Beton hergestellt. Das Anodenmaterial ist dadurch gekennzeichnet, dass es in Verbindung mit dem Festelektrolyten und dem zu schützenden Stahl ein galvanisches Element bildet, in dem der Stahl die Kathode bildet. Das erfindungsgemäße galvanische Anodensystem ist weiter dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial als Folie, Netz oder Gitter auf der Oberfläche des Festelektrolyten, vorzugsweise durch Aufkleben, aufgebracht wird und/oder in den Festelektrolyten eingebettet wird.

WO 2006/012660 A2

Galvanisches Anoden-System für den Korrosionsschutz von Stahl
und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Anodensystem für den Korrosionsschutz von Stahl, bestehend aus einem Festelektrolyten und einem auf den Festelektrolyten aufgeklebten oder in den Festelektrolyten eingebetteten galvanischen Anodenmaterial, vorzugsweise Zink und dessen Legierungen. Der Festelektrolyt ist gekennzeichnet durch eine hohe Ionenleitfähigkeit und enthält vorzugsweise mindestens einen anionischen und/oder kationischen Polyelektrolyten und/oder vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, Komplexverbindungen bildet. Der Festelektrolyt wird durch das Auftragen eines Beschichtungsmittels, vorzugsweise als wässrige Dispersion oder Suspension, auf den Stahl und/oder auf den mineralischen Untergrund, vorzugsweise auf Beton hergestellt. Das Anodenmaterial ist dadurch gekennzeichnet, dass es in Verbindung mit dem Festelektrolyten und dem zu schützenden Stahl ein galvanisches Element bildet, in dem der Stahl die Kathode bildet. Das erfindungsgemäße galvanische Anodensystem ist weiter dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial als Folie, Netz oder Gitter auf der Oberfläche des Festelektrolyten, vorzugsweise durch Aufkleben, aufgebracht wird und/oder in den Festelektrolyten eingebettet wird. Das Anodenmaterial kann auch durch thermisches Spritzen auf den Festelektrolyten aufgetragen oder in Pulverform, gegebenenfalls in Verbindung mit elektrisch leitfähigen Pigmenten und/oder Fasern in den Festelektrolyten eingebettet werden.

Korrosion der Stahlbewehrung ist eine der wesentlichsten Ursachen für erhöhte Unterhalts- und Reparaturkosten und in weiterer Folge für die Verkürzung der Nutzungsdauer von Betonbauten. Korrosion der Stahlbewehrung wird durch das Eindringen von Chloriden in die Betonüberdeckung und/oder durch Karbonatisierung der Betonüberdeckung verursacht. Kathodischer Korrosionsschutz

(KKS) hat sich als kosteneffektive, verlässliche und akzeptierte Methode für die Verhinderung der Korrosion der Stahlbewehrung etabliert. Grundsätzlich wird zwischen zwei KKS-Systemen unterschieden: (1) KKS mit Fremdstrom, bei dem von einer Stromversorgungseinheit, kontrolliert von einer Steuerungselektronik, das KKS-System, bestehend aus einer auf der Betonoberfläche oder im Betonbauteil installierten Anode und der Stahlbewehrung als Kathode, mit Gleichstrom versorgt wird. (2) Galvanischer KKS ohne Fremdstrom, bei dem die Anode mit der Stahlbewehrung ein galvanisches Element bildet, das den für den Korrosionsschutz der Stahlbewehrung erforderlichen Strom liefert.

Beim galvanischen KKS fungiert die Anode als Opferanode und wird langsam verbraucht. Als Anodematerial wird üblicherweise Zink und seine Legierungen verwendet. In EP 1 135 538 und in US 4 506 485 wird eine Methode beschrieben, bei der das Anodenmaterial mittels Flammensprays oder Lichtbogensprays auf die Betonoberfläche aufgetragen wird. In EP 668 373 A1 wird eine Methode beschrieben, bei der eine Zinkfolie, beschichtet mit einem ionenleitenden Gel, auf die Betonoberfläche aufgeklebt wird. Da die Anode während des Betriebes der KKS Anlage verbraucht wird, haben galvanische KKS-Systeme eine beschränkte Lebensdauer. Die Lebensdauer solcher galvanischer KKS-Anlagen liegt im Bereich von 10 bis 20 Jahren, abhängig von der auf die Betonoberfläche aufgetragenen Menge Zink und den lokal fließenden galvanischen Strömen.

Im Unterschied zu den galvanischen KKS-Systemen wird die Lebensdauer von KKS-Systemen mit Fremdstromversorgung nur durch die Beständigkeit der Anode gegenüber Verwitterung und gegenüber der Säureentwicklung an der Grenzfläche Anode/Beton bestimmt. Ein solches System ist zum Beispiel in EP 1 068 164 B1 beschrieben. KKS-Systeme mit Fremdstrom weisen gegenüber galvanischen KKS-Systemen den Vorteil auf, dass der für den Korrosionsschutz der Stahlbewehrung erforderliche Strom und die angelegte Spannung

über die Stromversorgungs- und elektronischen Kontrolleinheit nahezu beliebig den Bedürfnissen des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung angepasst werden kann. Die Stromversorgungs- und elektronischen Kontrolleinheiten und die Elektroinstallation (elektrische Anschlüsse zu den Anoden, zur Stahlbewehrung und den Überwachungssensoren) sind jedoch kostspielig, Fremdstrom KKS-Systeme erfordern eine permanente Überwachung und Wartung.

Im Unterschied zu Fremdstrom-KKS-Systemen ist bei galvanischen KKS-Systemen die zwischen Anode und Kathode angelegte Spannung durch das galvanische Element, z.B. Zink/Bewehrungsstahl, vorgegeben. Der zwischen Anode und Kathode fließende Strom wird durch den elektrolytischen Widerstand zwischen Anode und Kathode bestimmt und kann extern nicht reguliert werden. Galvanische KKS-Systeme benötigen daher im Unterschied zu Fremdstrom-KKS-Systemen keine externe Stromversorgung und der Aufwand für die Elektroinstallation, für elektronische Kontrolleinheiten, Wartung und Überwachung ist im Vergleich zu Fremdstrom-KKS-Systemen vernachlässigbar gering.

Der elektrolytische Widerstand zwischen Anode und Kathode setzt sich aus dem Übergangswiderstand Anode/Beton, dem elektrolytischen Widerstand des Betons und dem Übergangswiderstand Beton/Bewehrungsstahl zusammen. Wie allgemein bekannt, hängt der elektrolytische Widerstand des Betons sehr stark von der Betonfeuchte und in geringerem Masse vom Chloridgehalt des Betons ab. Charakteristisch für galvanische KKS-Systeme ist, dass sich an der Grenzfläche Anode/Beton Produkte der galvanischen Oxidation (anodischen Oxidation) bilden, z.B. Zinkoxide und Zinkhydroxide bei galvanischen Zinkanoden. Diese Produkte erhöhen den elektrolytischen Widerstand zwischen Anode und Kathode im Verlauf des Betriebes des galvanischen KKS (Passivierung des Zinks), vor allem in trockener Umgebung. Dies bedeutet, dass galvanische KKS-Systeme eine ausreichende Betonfeuchte erfordern. Dies trifft insbesondere auf galvanischen KKS-Systeme

zu, bei denen die Anode mittels Flammenspraysen oder Plasmaspraysen, wie zum Beispiel in EP 1 135 538 oder US 4 506 485 beschrieben, auf die Betonoberfläche aufgetragen wird.

Mittels thermischem Spraysen auf die Betonoberfläche aufgetragene Beschichtungen aus Zink oder seinen Legierungen werden seit längerer Zeit erfolgreich für den kathodischen Korrosionsschutz von Betonkonstruktionen im Meerwasser, wie zum Beispiel Brückenbauteilen, eingesetzt. Die Betonbauteile enthalten auf Grund der Nähe zum Meerwasser genügend Feuchte um einen für den Korrosionsschutz der Stahlbewehrung ausreichenden Stromfluss zu gewährleisten.

In US 6 471 851 und WO 98/16670 wird die Imprägnierung der Betonoberfläche mit Feuchte-Retentionsmitteln vor oder nach dem Auftragen des Zinks mittels thermischen Spraysens vorgeschlagen. Die Feuchte-Retentionsmittel verhindern jedoch nicht die Bildung von passivierenden, den Stromfluss zur Stahlbewehrung vermindernenden Zinkoxiden und Zinkhydroxiden. Wie die Erfahrung zeigt, müssen daher die Feuchte-Retentionsmittel wiederholt aufgetragen werden. Dies ist vor allem bei schwer zugänglichen Bauteilen mit erheblichen Kosten verbunden.

In US 6 022 469 wird ein galvanisches Anodensystem beschrieben, in dem die Bildung eines passivierenden Films durch die Verwendung eines alkalischen Elektrolyten zwischen Anode und Beton verhindert werden soll. Der Elektrolyt enthält Alkalihydroxide, mit dem der pH-Wert des Elektrolyten mindestens um 0,2 Einheiten oberhalb des pH-Wertes, bei dem Passivierung der Anode erfolgt, eingestellt wird. Wie dem Fachmann bekannt ist, bildet sich während des Betriebes der galvanischen Opferanode neben den passivierenden anodischen Oxidationsprodukten (Zinkoxid, Zinkhydroxide) eine dem Stromfluss äquivalente Menge Säure. Diese Säure neutralisiert die Alkalihydroxide im Elektrolyten, sodass die Verwendung von Alkalihydroxiden keine Lösung für einen dau-

erhaften Korrosionsschutz der Stahlbewehrung mittels galvanischem kathodischen Korrosionsschutz darstellt.

In EP 0 668 373 wird ein galvanisches Anodensystem beschrieben, das aus einer Zinkfolie besteht, die mit einem ionenleitfähigen elastischen druckempfindlichen Hydrogel beschichtet ist. Das Hydrogel enthält einen polymeren Klebstoff, einen Elektrolyten, z.B. Natriumchlorid gelöst in Wasser, und hydrophile Polymere. Die mit dem Hydrogel beschichtete Zinkfolie wird auf den Beton aufgeklebt und mit der Stahlbewehrung elektrisch kontaktiert. Dieses galvanische Anodensystem löst das Problem der variablen Betonfeuchte durch die Anordnung eines ionenleitfähigen Hydrogel-Elektrolyten mit hohem Wassergehalt (60 - 95%) zwischen der galvanischen Zinkanode und der Betonoberfläche. Dieses System hat jedoch den Nachteil, dass die Adhäsion der Anode zur Betonoberfläche nur schwach ausgeprägt ist. Bei eindringender Feuchte vom Beton her oder von den Seiten der Anode her nimmt das Hydrogel Wasser auf und die Adhäsion der Zinkfolie zum Hydrogel und die Adhäsion des Hydrogels zur Betonoberfläche geht verloren. Das galvanische Zink-Hydrogel-Anodensystem kann daher nur auf Bauteilen eingesetzt werden, die nicht permanenter Feuchte oder durchdringender Feuchte ausgesetzt sind. Die Herstellung des Hydrogels und die Herstellung des Zinkfolie/Hydrogel-Verbundmaterials ist sehr aufwendig und kostenintensiv. Die Erfahrung zeigt, dass die Zink-Hydrogel-Anode nur eine sehr beschränkte Lagerfähigkeit hat und nach wenigen Monaten Lagerung nur mehr beschränkt oder gar nicht mehr für den kathodischen Korrosionsschutz der Stahlbewehrung eingesetzt werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Schaffung eines galvanischen Anodensystems, das sowohl in trockener als auch in feuchter Umgebung für den verlässlichen und dauerhaften Korrosionsschutz der Stahlbewehrung eingesetzt werden kann. Da im Bauwesen der Kostenfaktor für den Einsatz neuer Technologien entscheidend ist, sollte das erfindungsgemäße galvanische An-

odensystem kostengünstig herstellbar und anwendbar sein und eine nahezu unbeschränkte Lagerfähigkeit aufweisen.

Es zeigte sich überraschenderweise, dass durch die Beschichtung des Betons mit einer ionenleitfähigen Beschichtung und durch Einbettung eines geeigneten galvanischen Anodenmaterials, vorzugsweise Zink oder Legierungen des Zinks, in die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung oder durch Anbringen des Anodenmaterials auf der Oberfläche der ionenleitfähigen Beschichtung und elektrische Kontaktierung des Anodenmaterials mit der Stahlbewehrung die gestellte Aufgabe gelöst werden konnte:

Die erfindungsgemäße galvanische Anode für den kathodischen Korrosionsschutz der Stahlbewehrung besteht aus einer auf der Betonoberfläche aufgetragenen ionenleitfähigen Beschichtung, in die ein geeignetes Anodenmaterial eingebettet wird oder auf der ein geeignetes Anodenmaterial aufgebracht wird. Die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung wirkt als elektrolytische Brücke zwischen der Anode und dem zu schützenden Stahl oder dem Material, zum Beispiel Beton, in dem der zu schützende Stahl eingebettet ist. Im Unterschied zu Elektrolytlösungen oder Elektrolytgelen wirkt die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung als Festelektrolyt, wobei der Festelektrolyt auch elastisch sein kann.

Als Anodenmaterial sind Materialien geeignet, die, aufgebracht auf der erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtung und elektrisch verbunden mit der Stahlbewehrung, ein galvanisches Element bilden, derart dass die Stahlbewehrung die Kathode bildet, wobei bei Unterbrechung der elektrischen Verbindung zwischen dem Bewehrungsstahl und dem Anodenmaterial ein Potentialunterschied von mindestens 0,2 Volt, vorzugsweise von mindestens 0,4 Volt gemessen wird. Als Anodenmaterialien sind z.B. Zink, Aluminium, Magnesium, und deren Legierungen geeignet. Mit Zink

und Zinklegierungen, zum Beispiel Zink/Aluminiumlegierungen als Anodenmaterial wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung ist durch eine hohe dauerhafte Ionenleitfähigkeit gekennzeichnet, wobei die Ionenleitfähigkeit mindestens 0,01 Milli-Siemens, vorzugsweise 0,1 bis 10 Milli-Siemens beträgt. Die hohe Ionenleitfähigkeit wird vorzugsweise durch die Beimengung von Polyelektrolyten erzielt. Als Polyelektrolyten sind Verbindungen geeignet die elektrostatisch Kationen und/oder Anionen binden können. Als elektrostatische Bindung wird eine Ionenbindung bezeichnet, wie sie zum Beispiel für Salze charakteristisch ist. Besonders geeignet sind Polyelektrolyte die als Ionentauscher wirken, für Kationen anionische Polyelektrolyte wie zum Beispiel Polysulfonsäuren, Polycarboxylsäuren, Polyphosphonsäuren, Polyphosphorsäuren, Alumo-Silikate, und für Anionen kationische Polyelektrolyten wie zum Beispiel Polyimine, Polyamine, Polyammoniumverbindungen. Die Polyelektrolyte sind in dem erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtungsmittel vorzugsweise gelöst. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn der ionenleitfähigen Beschichtung sowohl anionische als auch kationische Polyelektrolyte beigemischt wurden oder wenn sogenannte amphotere Polyelektrolyte verwendet wurden. Amphotere Polyelektrolyte enthalten sowohl anionische als auch kationische funktionelle Gruppen und können daher sowohl Anionen als auch Kationen ionisch binden.

Die Ionenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtung kann durch Beimengung von Salzen, wie zum Beispiel Alkalisalze und/oder Erdalkalisalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und durch Beimengung von Alkalihydroxiden erhöht werden.

Überraschenerweise zeigte sich, dass die Dauerhaftigkeit und Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes mittels der er-

findungsgemäßen galvanischen Anode deutlich verbesserte, wenn der ionenleitfähigen Beschichtung Verbindungen beigemischt wurden, die mit dem Anodenmaterial Komplexverbindungen (auch als Chelate bezeichnet) bilden, wie zum Beispiel Ethylendiamminetraessigsäure (EDTA), Imminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Polyacrylsäuren, Aminophosphonsäuren, und deren Salze, vorzugsweise deren Alkalisalze, Hydroxychinolin und dessen Derivate, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Guanidine und dessen Salze, Benzimidazol, Aminoalkohole, Polyethyleneimine, Polyvinylpyrrolidone.

Eine besondere erfindungsgemäße Ausführung der ionenleitfähigen Beschichtung enthält Polyelektrolyte, die das Anodenmaterial komplexierende funktionelle Gruppen enthalten. Wenn Zink als Anodenmaterial verwendet wurde, wurden zum Beispiel besonders gute Ergebnisse durch Beimischung von Polyelektrolyten, die zum Beispiel Phosphonsäure-, Aminophosphonsäure-, Ammonium-, Amin-, Imin-Gruppen enthalten, erzielt.

Dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können zur Verbesserung der Stabilität und Konsistenz Dispergiermittel, Netzmittel, Haftvermittler, Wasserretentionsmittel, Gelbildner, Verdickungsmittel, Füllstoffe wie zum Beispiel Quarzsand, feingemahlene Schlacke, Steinmehl, Flugasche, Mikrokugeln aus Glas, etc. beigemischt werden. Dem erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtungsmittel können zur Verbesserung der Stabilität, Konsistenz und Haftung auf dem Untergrund und zur Verbesserung der Haftung des Anodenmaterials Kunstharzdispersionen wie zum Beispiel Polyacrylate, Polystyrol, Butadien-Styrolcopolymer, Polyether, Polyketone, Latex, carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymer, Phenolharze, Epoxyharze, Chloropren etc. beigemischt werden.

Eine besondere erfindungsgemäße Ausführung des Beschichtungs-

mittels enthält für die Verbesserung der Haftung auf Beton In-Situ gebildete Alumo-Silikate wie sie in EP 1 068 164 beschrieben werden, wobei die Alumo-Silikate nicht nur die Haftung auf Beton oder Stahl sondern auch die Ionenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtung als anionische Polyelektrolyten erhöhen.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel wird vorzugsweise als wässrige Dispersion durch Vermischen der Komponenten hergestellt und mittels üblicher Beschichtungstechniken wie zum Beispiel Rollen, Spritzen, Spachteln auf den Untergrund, zum Beispiel auf die Betonoberfläche, aufgetragen. Der Untergrund wird vor dem Auftragen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels gereinigt und gegebenenfalls aufgeraut, vorzugsweise durch Sand-, Schlacken-, Feuchtschlacken, Hochdruckwasser-Strahlen.

Das erfindungsgemäße galvanische Anodensystem wird durch das Einbetten oder Aufbringen eines geeigneten Anodenmaterials auf die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung hergestellt.

Das Einbetten des Anodenmaterials in die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung erfolgt zum Beispiel durch das Befestigen des Anodenmaterials als Netz oder Gitter auf dem Untergrund und durch das Auftragen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels durch Aufspritzen. Das Anodennetze oder Anodengitter kann auch durch Aufspachteln oder Aufrollen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingebettet werden. Eine weitere Ausführung der Herstellung des erfindungsgemäßen galvanischen Anodensystems besteht zum Beispiel darin, dass zuerst eine Lage des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels aufgetragen wird, darauf das Anodenmaterial aufgetragen wird und das Anodenmaterial in eine zweite Lage des erfindungsgemäßen Bindemittels eingebettet wird. Für die letztere Ausführung des Einbettens eignet sich zum Beispiel auch gelochte Anodenfolien (Figur 1a) oder gestreckte gelochte Folien (Figur 1b).

Überraschenderweise zeigte sich, dass durch das Einmischen von faserförmigem Anodenmaterial, vorzugsweise Fasern aus Zink und/oder seinen Legierungen, in die erfindungsgemäße Bindemitteldispersion und das Auftragen der die Zinkfasern enthaltenden erfindungsgemäßen Bindemitteldispersion durch Aufrollen, Spachteln, vorzugsweise durch Aufspritzen auf den Untergrund, zum Beispiel auf Beton, sehr gute Resultate erzielt wurden. Zum Beispiel wurden Zinkfasern, die aus Zinkdrähten mit einem Durchmesser von 0,1 mm durch Abschneiden auf eine Länge von 0,5 bis 2 mm hergestellt wurden, in die erfindungsgemäße Bindemitteldispersion mittels Einrühren eingemischt und auf einen Betonuntergrund mittels Airless Spraysen auf eine Schichtdicke 2 mm aufgetragen. Nach dem Trocknen und Aushärten der Beschichtung sollte der elektrische Schichtwiderstand maximal 500 Ohm, vorzugsweise maximal 100 Ohm betragen.

Das Einmischen von pulverförmigen galvanischen Anodenmaterials in das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ergab ebenfalls zufriedenstellende Ergebnisse. Überraschenderweise zeigte sich jedoch, dass pulverförmiges galvanischen Anodenmaterial in Verbindung mit einem pulverförmigen elektrisch leitfähigen Material, wie zum Beispiel Graphitpulver, Kohlenstoffruß, Nickelpulver und/oder in Verbindung mit einem inerten faserförmigen Material, zum Beispiel Kohlefasern, Graphitfasern, mit Nickel beschichteten Kohlefasern, mit Nickel beschichtete Graphitfasern, eingemischt in das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel, sehr gute Resultate in Bezug auf einen dauerhaften galvanischen Korrosionsschutz von Stahl ergab. Nach dem Trocknen und Aushärten der Beschichtung sollte der elektrische Schichtwiderstand maximal 500 Ohm, vorzugsweise maximal 100 Ohm betragen. Eine galvanische Korrosion des Stahls nach dem Verbrauch des galvanischen Anodenmaterials sollte durch das Anlegen einer Spannung von mindestens 0,2 Volt, vorzugsweise von mindestens 0,5 Volt zwischen Anode und dem Stahl verhindert werden.

Die elektrische Kontaktierung der erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtung, faserförmiges und/oder pulverförmiges Anodenmaterial enthaltend, zum Bewehrungsstahl wird wie für leitfähige Beschichtungen üblich (EP 1 068 164) hergestellt, zum Beispiel mittels in die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung eingebettete mit Niobium ummantelte und mit Platin beschichtete 0,8 mm starke Drähte, es können zum Beispiel auch Drähte oder Bänder aus Zink, Titan, mit Metallen oder Metalloxiden beschichtetes Titan, Bänder oder Filamente aus Kohle- oder Graphitfasern verwendet werden. Die elektrische Verbindung zum Stahl kann zum Beispiel auch durch eine ausreichend Anzahl von Metallstiften hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße galvanische Anodensystem kann, wie oben beschrieben, auch durch das Aufbringen des Anodenmaterials, vorzugsweise in Form einer Folie, einer gelochten Folie (Figur 1a) oder einer mit Löchern versehenen und gestreckten Folie (Figur 1b) auf dem erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtung hergestellt werden. Um eine ausreichende und dauerhafte Haftung der Folie auf der erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtung herzustellen, werden dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel geeignete Haftvermittler, wie zum Beispiel Polyalkylacrylsäure, deren Salze und/oder Ester, Polyalkylacrylcyanate, dispergierbare Epoxidharze, Polyimine, Methylcellulose und deren Derivate, zugemischt.

Eine weitere erfindungsgemäße Ausführung besteht darin, dass vor dem Anbringen des Anodenmaterials auf der erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtung eine Dispersion oder Lösung, zumindest einen der oben beschriebenen Haftvermittler enthaltend, aufgebracht wird.

Das auf der erfindungsgemäßen ionenleitfähigen Beschichtung angebrachte Anodenmaterial kann mittels geeigneter Dübel, Nägel,

Schrauben, aus Kunststoff oder Metall zusätzlich mechanisch fixiert werden, wobei über eine metallische Fixierung eine direkte elektrische Verbindung zum vor Korrosion zu schützenden Stahl hergestellt werden kann.

Eine weitere Ausführung der Herstellung der erfindungsgemäßen galvanischen Anode besteht in dem Auftragen eines Filmes, bestehend aus dem Anodenmaterial, vorzugsweise Zink oder seine Legierungen, mittels thermischem Spraying, zum Beispiel Flammenspraying oder Plasmaspraying.

Es zeigte sich überraschenderweise, dass sich die Dauerhaftigkeit und die Wirksamkeit von galvanischen Zinkanoden, die mittels thermischem Aufspritzen von Zink auf die Betonoberfläche hergestellt werden, wie zum Beispiel in EP 1 135 538 oder US 4 506 485 beschrieben, durch die Imprägnierung der Betonoberfläche vor dem Aufspritzen des Zinks mittels einer Lösung, die mindestens eine Verbindung enthält, die mit Zink wasserlösliche Chelate bildet, zum Beispiel Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Imminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Polyacrylsäuren, Aminophosphonsäuren, und deren Salze, vorzugsweise deren Alkalisalze, Hydroxychinolin und dessen Derivate, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Guanidine und dessen Salze, Benzimidazol, Aminoalkohole, Polyethylenimine, Polyvinylpyrrolidone, sehr stark verbessern lässt. Durch die Bildung von löslichen Zinkchelaten wird die Bildung einer Passivschicht an der Grenzfläche der Zinkanode zum Beton verhindert. In US 6 022 469 wird für die Verhinderung der Bildung einer die Funktionsweise der galvanischen Anode beeinträchtigenden Passivschicht mittels eines Elektrolyten beschrieben, dessen pH-Wert um mindestens 0,2 Einheiten oberhalb des pH-Wertes liegt, bei dem Passivierung erfolgt. Der pH-Wert des Elektrolyten liegt zum Beispiel für Zink bei $> 13,3$.

Wird die Betonoberfläche jedoch mit einer Verbindung imprä-

gniert, die mit Zink in Wasser lösliche Chelate bildet, so wird auch bei deutlich niedrigeren pH-Werten, z.B. bei pH 12,6 (dem pH-Wert der Porenlösung von nicht-karbonatisiertem Beton) die Bildung einer Passivschicht verhindert. Vorzugsweise werden in Wasser lösliche Polyelektrolyte, die mit dem Anodenmaterial Chelate bilden, zum Beispiel Polyaminophosphonsäuren, und deren Salze, Polyamine und oder Polyimine, eingesetzt. Eine weitere Verbesserung der Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von auf die Betonoberfläche aufgesprayten Anoden wird durch eine zusätzliche Imprägnierung des Betons mittels in Wasser löslicher In-Situ gebildeter Alumo-Silikate erzielt, wie sie in EP 1 068 164 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäße galvanische Anode kann auch direkt auf dem zu schützenden Stahl appliziert werden. Dies hat insbesondere den Vorteil, dass Stahlkonstruktionen auch in einem Umfeld, in dem kein offenes Feuer verwendet werden kann und nachträgliches Feuerverzinken mittels thermischen Sprayens ausgeschlossen ist, wie zum Beispiel in Raffinerien oder Pipelines, verlässlich und dauerhaft vor Korrosion geschützt werden können.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen galvanischen Anodensystems besteht darin, dass die Wirkungskdauer des Anodensystems zum Beispiel durch erneutes Aufkleben von Anodenmaterial oder durch thermisches Aufsprayen des Anodenmaterials auf den erfindungsgemäßen Festelektrolyten beliebig oft verlängert werden kann.

BEISPIEL 1

Es wurden 2 Mörtelprüfplatten (20*20*2 cm, 320 kg Portlandzement/m³, Flusssand 0/5mm, w/c=0,56, 3 % Chlorid pro Zementgewicht, zugemischt als im Anmachwasser gelöstes Natriumchlorid), die in der Mitte ein Gitter aus Bewehrungsstahl (Maschenweite 1 cm, 3 mm Durchmesser der Stahlstäbe) enthielten, hergestellt.

Die Mörtelprismen wurden 28 Tage bei 95% rel. Feuchte gelagert und dann weitere 2 Monate der Witterung ausgesetzt.

<u>Tabelle 1: Komponente A: Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichts-Teile</u>
Polybutylacrylat-Acrylsäure-Copolymer, Natriumsalz	65,8
Polyethylenimin	95,6
Poly-Styrol-Butylacrylat-Acrylsäure Copolymer	77,5
Methylcellulose	6,5
Polyoxyethylensulfonat, Natriumsalz	4,5
Lithiumchlorid	22,5
Metakaolin	62,2
Quarzmehl (0-0,25 mm)	432,8
<u>Deonisiertes Wasser</u>	<u>232,6</u>
<u>Summe</u>	<u>1000</u>

Für die Herstellung des ionenleitfähigen Beschichtungsmittels wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Komponenten in einem Zwangsmischer durch Rühren vermischt. 1000 Teile der derart hergestellte Dispersion (Komponente A) wurden mit 160 Teilen Kaliwasserglas K35 (Komponente B), 26% SiO₂ und 17% K₂O enthaltend, vermischt.

100 g des so hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels wurden mittels Roller auf eine Mörtelprüfplatte aufgetragen. Nach ca. 2 Stunden, nachdem die Dispersion auf den Mörtelprüfplatten steif wurde und zu erhärten begann, wurde eine Zinkfolie (Durchmesser 0,25 mm) aufgeklebt und mit einem Tape-tenroller auf die Beschichtung aufgepresst.

Nach dem Aushärten des Beschichtungsmittels nach ca. 12 Stunden wurde eine Kupferlitze an die Zinkfolie angelötet. Der Spannungsunterschied zwischen Zinkfolie und dem in der Mörtelprüfplatte eingebetteten Stahlgitter betrug anfänglich 0,87 Volt und stabilisierte sich nach ca. 12 Stunden bei ca. 0,67 Volt. Der Kupferlitzendraht wurde über einen 1 Ohm Widerstand mit dem

Stahlnetz elektrisch verbunden. Über den gemessenen Spannungsabfall am 1 Ohm Widerstand wurde der zwischen der Zinkfolie und dem Stahlnetzgitter fließende Strom gemessen. Der Stromfluss betrug anfänglich 0,56 mA (14 mA/m^2) und stabilisierte sich nach ca. 12 Stunden bei 0,30 mA ($7,5 \text{ mA/m}^2$). An der der Zinkfolie gegenüberliegenden Seite der Mörtelprüfplatte wurde das Potential des Stahlnetzes gegen eine aufgedruckte Kupfer/Kupfersulfat-Elektrode (CSE) gemessen. Das Potential des Stahlnetzes vor der Herstellung der elektrischen Verbindung betrug -397 mV , nach der Herstellung der elektrischen Verbindung stabilisierte sich das Potential der Stahlbewehrung bei ca. -760 mV .

Die Prüfplatten wurden in einer klimatisierten Kammer bei 75% relativer Feuchte und Umgebungstemperatur (ca. 22°C) gelagert. Der Stromfluss zwischen Zinkfolie (Zinkanode) und dem Stahlnetz (Kathode) wurde in Abständen von 1 Stunde elektronisch aufgezeichnet und auf einem PC gespeichert.

Die Prüf- und Messanordnung ist in Figur 2 schematisch dargestellt: Auf der Mörtelprüfplatte (A), in die das Stahlgitter (B) eingebettet ist, ist die erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtung (C) aufgetragen, auf der die Zinkfolie (D) aufgeklebt ist. Die Zinkanode (D) ist mit dem Bewehrungsnetz (B) über einen 1 Ohm Widerstand (E) über Kupferlitzendrähte verbunden. Die elektrische Verbindung kann über einen Schalter (G) unterbrochen werden. Der Potentialunterschied zwischen der Zinkanode (D) und dem Stahlnetz (B) wird mit einer Datenerfassungsanlage (I) aufgezeichnet. Der Potentialunterschied entspricht gemäß dem Ohmschen Gesetz dem zwischen Zinkanode (D) und Stahlnetz (B) fließenden elektrischen Strom. Das elektrochemische Potential der Stahlbewehrung wird gegenüber einer CSE-Elektrode (J) mit einem Voltmeter (G) mit 10 MOhm Eingangsimpedanz gemessen.

Die über einen Zeitraum von einem Jahr gemessenen Werte des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz sind in Tabelle 2

zusammengefasst.

Tabelle 2

Zeit in Tagen	gemessener Stromfluss [mA]	Stromfluss/m ² Anode [mA/m ²]
0	0,56	14,0
1	0,28	7,0
10	0,25	6,3
30	0,20	5,0
60	0,19	4,8
90	0,20	5,0
180	0,18	4,5
360	0,20	5,0

Der Stromfluss zwischen Zinkanode und Stahlnetzkatode stabilisiert sich nach ca. 30 Tagen und bleibt über den Messzeitraum nahezu konstant. Eine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes auf Grund der Passivierung der Zinkanode findet somit nicht statt. Nach 30, 90 und 270 Tagen wurde der Potentialabfall der Stahlbewehrung gegenüber einer CSE-Elektrode nach der Unterbrechung des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz nach EN 12696 bestimmt. Die 24 Stunden nach der Unterbrechung des Stromflusses gemessenen Werte lagen mit 170 mV, 145 mV und 149 mV deutlich oberhalb des in der EN 12696 vorgegebenen Kriteriums von 100 mV. Das Stahlgitter war somit deutlich vor Korrosion geschützt.

Die unbeschichtete und unbehandelte Referenz-Mörtelprüfplatte zeigte nach einem Jahr deutliche Schäden (Rissbildung im Mörtel, Bildung von Rostfahnen) auf Grund der durch das Chlorid im Mörtel hervorgerufenen Stahlkorrosion.

BEISPIEL 2

Es wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, zwei Mörtelprüfplatten hergestellt. Das ionenleitfähigen Beschichtungsmittels wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, durch Vermischen der Komponente A, bestehend aus der in Tabelle 3 aufgelisteten Komponenten, mit Kaliwasserglas K35 im Verhältnis von 1000/165 Teilen hergestellt.

Auf der Oberfläche der Mörtelprüfkörper wurde mit Polypropylenklammern ein Zinknetz (Maschenweite 4 mm, Drahtstärke 0,8 mm) fixiert. Das Zinknetz wurde durch Auftragen von je 150 g des durch Vermischen von Komponente A mit Komponente B hergestellten Beschichtungsmittels mittels Airless Spray Verfahren eingebettet.

Nach dem Aushärten des Beschichtungsmittels nach ca. 12 Stunden wurde eine Kupferlitze an das Zinknetz angelötet. Der Spannungsunterschied zwischen dem Zinknetz und dem in den beiden Mörtelprüfplatte eingebetteten Stahlnetz betrug anfänglich 0,84 Volt in Platte 1, 0,87 Volt in Platte 2 und stabilisierte sich nach ca. 12 Stunden bei ca. 0,65 Volt (Platte 1) und bei ca. 0,63 Volt (Platte 2). Der Kupferlitzendraht wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, über einen 1 Ohm Widerstand mit dem Stahlnetz elektrisch verbunden und der zwischen dem Zinknetz und dem Stahlgitter fließende Strom gemessen. Der Stromfluss betrug anfänglich 0,60 mA (15 mA/m² Betonoberfläche) in Platte 1 und 0,62 mA (15,5 mA/m² Betonoberfläche) und stabilisierte sich nach ca. 12 Stunden bei 0,32 mA (8 mA/m²) in Platte 1 und bei 0,34 mA (8,6 mA/m²) in Platte 2. Das Potential des Stahlnetzes vor der Herstellung der elektrischen Verbindung betrug - 384 mV vs. CSE in Platte 1 und - 392 mV vs. CSE in Platte 2, nach der Herstellung der elektrischen Verbindung stabilisierte sich das Potential der Stahlbewehrung bei ca. - 778 mV in Platte 1 und bei - 785

mv in Platte 2.

Die Prüfplatten wurden in einer klimatisierten Kammer bei 75% relativer Feuchte und Umgebungstemperatur (ca. 22°C) gelagert. Der Stromfluss zwischen Zinkfolie (Zinkanode) und dem Stahlnetz (Kathode) wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen und aufgezeichnet. Nach einem Messzeitraum von 30 Tagen wurde die Platte 2 in der Klimakammer in einem Becken auf der der galvanischen Anode abgewandten Seite ca. 5 mm in stehendes Wasser getaucht. Nach ca. 1 Woche wurde das Wasser bis zur Grenzfläche Mörtelplatte/galvanische Anode hochgesaugt.

Die über einen Zeitraum von einem halben Jahr gemessenen Werte des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

<u>Tabelle 3: Komponente A: Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichts-Teile</u>
Aminomethylenpolyphosphonsäure, Natriumsalz	112,7
Poly-Butylacrylat	100,0
Methylcellulose	10,1
Polyoxyethylenglykoläther	13,6
Lithiumnitrat	28,2
Metakaolin	64,5
Quarzmehl (0-0,25 mm)	427,3
Deonisiertes Wasser	243,6
<u>Summe</u>	<u>1000</u>

Tabelle 4

Zeit in Tagen	Platte 1		Platte 2	
	gemessener Stromfluss [mA]	Stromfluss/m ² [mA/m ²]	gemessener Stromfluss [mA]	Stromfluss/m ² [mA/m ²]
0	0,60	15,0	0,62	15,5
1	0,34	9,0	0,34	8,8
10	0,25	7,2	0,25	7,0
30	0,20	6,0	0,2	6,3
60	0,19	5,5	0,19	9,0
90	0,20	5,3	0,2	8,8
180	0,18	5,4	0,18	8,9

Der Stromfluss zwischen Zinkanode und Stahlnetzkatode stabilisiert sich analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen auf die ionenleitfähige Beschichtung aufgeklebten Zinkanode nach ca. 30 Tagen und bleibt in der Mörtelprüfplatte 1 über den Messzeitraum von einem halben Jahr nahezu konstant. Die Durchfeuchtung der Mörtelprüfplatte 2 bewirkt eine deutliche Erhöhung des Stromflusses: Die Durchfeuchtung des Mörtels erniedrigt den Betonwiderstand und erhöht damit den Stromfluss.

Wie in Beispiel 1 wurde keine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes auf Grund der Passivierung der Zinkanode beobachtet. Nach 30, 90 und 180 Tagen wurde der Potentialabfall der Stahlbewehrung gegenüber einer CSE-Elektrode nach der Unterbrechung des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz nach EN 12696 bestimmt. Die 24 Stunden nach der Unterbrechung des Stromflusses gemessenen Werte lagen für Platte 1 mit 185 mV, 156 mV und 152 mV und für Platte 2 mit 147 mV, 129 mV und 127 mV deutlich oberhalb des in der EN 12696 vorgegebenen Kriteriums von 100 mV. Das Stahlgitter war somit deutlich vor Korrosion ge-

schützt. Das Beispiel zeigt, dass mit der erfindungsgemäßen galvanischen Anode die Stahlbewehrung auch in stark durchfeuchtete Bauteilen vor Korrosion geschützt werden kann, im Unterschied zu dem galvanischen Anodensystem, bei dem die Zinkfolie, versehen mit einer klebenden Hydrogelschicht (EP 0 668 373), sich von dem Betonuntergrund infolge der Wasseraufnahme durch das Hydrogel lösen würde.

BEISPIEL 3

Es wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, zwei Mörtelprüfplatten hergestellt. Das ionenleitfähige Beschichtungsmittel wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, durch Vermischen der Komponente A, bestehend aus den in Tabelle 5 aufgelisteten Komponenten, mit Kaliwasserglas K35 im Verhältnis von 1000/120 Teilen hergestellt.

Auf der Oberfläche der Mörtelprüfkörper wurde mit Polypropylenklammern ein Zinknetz (Maschenweite 4 mm, Drahtstärke 0,8 mm) fixiert. Das Zinknetz wurde durch Auftragen von je 200 g des durch Vermischen von Komponente A mit Komponente B hergestellten Beschichtungsmittels mittels Airless Spray Verfahren eingebettet.

Nach dem Aushärten des Beschichtungsmittels nach ca. 24 Stunden wurde eine Kupferlitze an das Zinknetz angelötet. Der Spannungsunterschied zwischen dem Zinknetz und dem in den beiden Mörtelprüfplatten eingebetteten Stahlnetz betrug anfänglich 0,82 Volt in Platte 1, 0,85 Volt in Platte 2 und stabilisierte sich nach ca. 12 Stunden bei ca. 0,63 Volt (Platte 1) und bei ca. 0,61 Volt (Platte 2). Der Kupferlitzendraht wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, über einen 1 Ohm Widerstand mit dem Stahlnetz elektrisch verbunden und der zwischen dem Zinknetz und dem Stahlgitter fließende Strom gemessen. Der Stromfluss betrug anfänglich 0,75 mA (19 mA/m² Betonoberfläche) in Platte 1 und

0,72 mA (18 mA/m² Betonoberfläche) und stabilisierte sich nach ca. 12 Stunden bei 0,43 mA (11 mA/m²) in Platte 1 und bei 0,38 mA (9,5 mA/m²) in Platte 2. Das Potential des Stahlnetzes vor der Herstellung der elektrischen Verbindung betrug -397 mV vs. CSE in Platte 1 und -405 mV vs. CSE in Platte 2, nach der Herstellung der elektrischen Verbindung stabilisierte sich das Potential der Stahlbewehrung bei ca. -783 mV in Platte 1 und bei -765 mV in Platte 2.

Die Prüfplatten wurden in einer klimatisierten Kammer bei 75% relativer Feuchte und Umgebungstemperatur (ca. 22°C) gelagert. Der Stromfluss zwischen Zinkfolie (Zinkanode) und dem Stahlnetz (Kathode) wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen und aufgezeichnet.

Die über einen Zeitraum von einem halben Jahr gemessenen Werte des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

<u>Tabelle 5: Komponente A: Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichts-Teile</u>
Poly-Butyl-Styrolacrylat	270
Isotridecanoethoxylate	1,7
Dodecanoethoxylate	1,7
Poly-Ethyleneimine 50% Lösung	70
Polystyrolsulfonsäure 50% Lösung	70
Butylglykol	30
Polyglykol MW 600	13,6
Deionisiertes Wasser	73
Polyvinylpyrrolidon 20% Lösung	70
Metakaolin	100
Kalksteinmehl < 30 µm	300
<u>Summe</u>	<u>1000</u>

Tabelle 6

Zeit in Tagen	Platte 1		Platte 2	
	gemessener Stromfluss [mA]	Stromfluss/m ² [mA/m ²]	gemessener Stromfluss [mA]	Strom- fluss/m ² [mA/m ²]
0	0,75	18,75	0,72	18,00
1	0,40	10,00	0,37	9,25
10	0,31	7,75	0,29	7,25
30	0,26	6,5	0,24	6,00
60	0,24	6,00	0,23	5,75
90	0,23	5,75	0,22	5,50

Der Stromfluss zwischen Zinkanode und Stahlnetzkatode stabilisiert sich analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen auf die ionenleitfähige Beschichtung aufgeklebten Zinkanode nach ca. 30 Tagen. Wie in Beispiel 1 wurde keine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes auf Grund der Passivierung der Zinkanode beobachtet. Nach 30 und 90 Tagen wurde der Potentialabfall der Stahlbewehrung gegenüber einer CSE-Elektrode nach der Unterbrechung des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz nach EN 12696 bestimmt. Die 24 Stunden nach der Unterbrechung des Stromflusses gemessenen Werte lagen für Platte 1 mit 195 mV und 162 mV und für Platte 2 mit 157 mV und 136 mV deutlich oberhalb des in der EN 12696 vorgegebenen Kriteriums von 100 mV. Das Stahlgitter war somit deutlich vor Korrosion geschützt. Das Beispiel zeigt, dass mit der erfindungsgemäßen galvanischen Anode die Stahlbewehrung auch in stark durchfeuchteten Bauteilen vor Korrosion geschützt werden kann, im Unterschied zu dem galvanischen Anodensystem, bei dem die Zinkfolie, versehen mit einer klebenden Hydrogelschicht (EP 0 668 373), sich von dem Betonuntergrund infolge der Wasseraufnahme durch das Hydrogel lösen würde.

BEISPIEL 4

Es wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, eine Mörtelprüfplatte hergestellt.

Für die Herstellung des ionenleitfähigen Beschichtungsmittels wurden die in Tabelle 7 aufgelisteten Komponenten in einem Zwangsmischer durch Rühren vermischt.

100 g des so hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels wurden mittels Roller auf die Mörtelprüfplatte aufgetragen. Nach ca. 2 Stunden, nachdem die Dispersion auf den Mörtelprüfplatten steif wurde und zu erhärten begann, wurde eine Zinkfolie (Durchmesser 0,25 mm) aufgeklebt und mit einem Tape-roller auf die Beschichtung aufgepresst.

Spannungs-, Strommessung und Lagerung der Prüfkörper erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die über einen Zeitraum von 90 Tagen gemessenen Werte des Stromflusses zwischen Zinkanode und Stahlnetz sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 7:	Gewichts-Teile
Poly-Butyl-Methylmetacrylat	550
Isotridecanoethoxylat	6
Natriumpolyacrylat	11
Lithiumchlorid	10
8-Hydroxychinolin	20
Glyzerin	60
Polyglykol MW 600	30
Kalksteinmehl < 30 µm	265
Aerosil	15
Deonisiertes Wasser	13
<u>Polyacrylsäure-Polyamid-Copolymer</u>	<u>20</u>
<u>Summe</u>	<u>1000</u>

Tabelle 8

Zeit in Tagen	gemessener Stromfluss [mA]	Stromfluss/m ² [mA/m ²]
0	0,69	17,25
1	0,45	11,25
10	0,39	9,75
30	0,28	7,00
60	0,26	6,50
90	0,25	6,25

Die Beispiele zeigen, dass mit der erfindungsgemäßen galvanischen Anode die Stahlbewehrung in Betonbauteilen verlässlich und dauerhaft vor Korrosion geschützt werden kann. Im Unterschied zu der mit einer Hydrogelschicht versehenen Zinkfolie (EP 0 668 373) ist das erfindungsgemäße ionenleitfähige Beschichtungsmittel kostengünstig und einfach herzustellen und anwendbar und vor allem nahezu unbegrenzt lagerfähig. Zudem können mit dem erfindungsgemäßen galvanischen Anodensystem die Stahlbewehrung auch in stark durchfeuchteten Bauteilen verlässlich und dauerhaft vor Korrosion geschützt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Galvanisches Anodensystem für den Korrosionsschutz von Stahl, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem auf dem zu schützenden Stahl und/oder auf einer mineralischen Oberfläche, vorzugsweise Beton, aufgetragenen Festelektrolyten und einem auf dem Festelektrolyten angebrachten und/oder im Festelektrolyten eingebetteten galvanischen Anodenmaterial besteht, wobei das Anodenmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es mit dem zu schützenden Stahl ein galvanisches Element bildet, in dem der zu schützende Stahl die Kathode ist.
2. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt eine elektrolytische Leitfähigkeit von mindestens 0,01 Milli-Siemens, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Milli-Siemens aufweist.
3. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt durch einen Gehalt an mindestens einem kationischen und/oder anionischen Polyelektrolyten und/oder amphotere Polyelektrolyten gekennzeichnet ist.
4. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyelektrolyten um organische Polymere handelt, die mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Ammonium-, Amino-, Imino-, Sulfonsäure-, Carboxylsäure-, Pyrrolidon-, Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, Aminophosphonsäure-Gruppen enthalten.
5. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyelektrolyten um Alumosilikate handelt mit einem Aluminium/Silizium-Verhältnis zwischen 1/1 und 1/50, vorzugsweise zwischen 1/2 und 1/20.

6. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt mindestens eine chemische Verbindung enthält, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, Komplexverbindungen bildet.

7. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt mindestens eine chemische Verbindung enthält, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, lösliche Komplexverbindungen bildet, die vorzugsweise in der wässrigen Phase des Festelektrolyten löslich sind.

8. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt mindestens einen Polyelektrolyten enthält, der funktionelle Gruppen enthält, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, Komplexverbindungen bilden.

9. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt durch das Auftragen eines Beschichtungsmittels auf den zu schützenden Stahl und/oder auf eine mineralische Oberfläche, vorzugsweise Beton, hergestellt wird.

10. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt durch Imprägnierung der Oberfläche des mineralischen Untergrundes, vorzugsweise des Betons, mittels eines flüssigen und/oder gelartigen Mittels, das mindestens eine Verbindung ausgewählt aus kationischen, anionischen oder amphoteren Polyelektrolyten, chemischen Verbindungen, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, Komplexverbindungen bilden, die vorzugsweise in der wässrigen Phase des Festelektrolyten löslich sind oder Polyelektrolyten, die funktionelle Gruppen enthalten, die mit dem Anodenmaterial, vorzugsweise mit Zink, Komplexverbindungen

bilden, enthält.

11. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel durch Vermischen der Komponenten als streich- und/oder spritzfähige Dispersion und/oder Suspension, vorzugsweise Wasser enthaltend, hergestellt wird.

12. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel oder Beschichtungsmittel durch einen Gehalt an in Wasser gelöstem und/oder dispergierten Alumino-Silikat-Gel der Summenformel $aM_2O \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2$ und gegebenenfalls Mikrosilika, reaktiven Aluminosilikaten, Kieselsol, löslichen Alkalilikaten, wobei insgesamt das Verhältnis $40 \geq c/b \geq 1$ und das Verhältnis $25 \geq a/b \geq 1$ ist, mit $M=Li, Na, K$ gekennzeichnet ist.

13. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel oder Beschichtungsmittel eine Kunstharzdispersion enthält.

14. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunstharzdispersion aus in Wasser dispergierbaren Polymeren besteht, ausgewählt aus Epoxy Harze, Phenol-Harze, Polyether-Polyimide, Polyether, Polyketone, Polyimide-Polyether, Polysulfone, Siloxane und Silicone, Olefin Homo- und Copolymere, Polystyrol, Polycarbonate, Polyester, Polyurethane, Polyacrylharze, Butadien-Styrol-Copolymere, chlorierte Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Chloroprene ausgewählt sind, vorzugsweise Styrol-Butadien-Copolymere, carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Acrylharz-Copolymere.

15. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel oder Beschichtungsmittel

gegebenenfalls Dispergiermittel, Verdickungsmittel, Wasser-rückhaltemittel, Filmbildner, Füllstoffe, Zuschlagstoffe, Faserstoffe, Pigmente enthält.

16. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel oder Beschichtungsmittel einen Klebstoff enthält, der vorzugsweise eine klebende Wirkung auf Metallfolien ausübt.

17. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel oder Beschichtungsmittel einen Klebstoff enthält, der vorzugsweise eine klebende Wirkung auf Metallfolien, vorzugsweise auf Zink und/oder seine Legierungen, und eine klebende Wirkung auf den Festelektrolyten ausübt.

18. Galvanisches Anodensystem für den Korrosionsschutz von Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial ausgewählt aus Zink, Aluminium, Magnesium und/oder deren Legierungen besteht.

19. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial aus einer Folie mit einer Schichtdicke von 0,01 bis 2 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 mm besteht.

20. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial aus einem Netz oder Gitter besteht.

21. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial durch thermisches Spraysen, vorzugsweise durch Plasmaspraysen, auf den Festelektrolyten aufgetragen wird.

22. Galvanisches Anodensystem nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial in Pulverform und/oder faserförmig in ein Beschichtungsmittel eingemischt wird.
23. Galvanisches Anodensystem nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel oder Beschichtungsmittel Anodenmaterial, das in Pulverform und/oder faserförmig in das Beschichtungsmittel oder Mittel eingemischt wird, enthält und weiter dadurch gekennzeichnet, dass es pulver- und/oder faserförmige elektrisch leitende Materialien enthält, die vorzugsweise aus Kohlenstoff, Graphit, Nickel, bestehen.
24. Verwendung von einem Galvanischen Anodensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 23 für den Korrosionsschutz von Stahl.
25. Verwendung nach Anspruch 24 dadurch gekennzeichnet, dass der Stahl in einer mineralischen Umgebung, vorzugsweise Beton, vorkommt.
26. Verfahren zur Herstellung eines Galvanischen Anodensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 23 dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt auf dem zu schützenden Stahl und/oder auf einer mineralischen Oberfläche, vorzugsweise Beton, aufgebracht wird und ein galvanisches Anodenmaterial am Festelektrolyten angebracht oder im Festelektrolyten eingebettet wird.
27. Verfahren nach Anspruch 26 dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial ausgewählt aus Zink, Aluminium, Magnesium und/oder deren Legierungen besteht.
28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27 dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt Polyelektrolyten enthält, vorzugsweise Polyelektrolyten, die mit dem Anodenmaterial Komplexverbindungen bilden, enthält.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28 dadurch gekennzeichnet, dass der Polyelektrolyt aus EDTA, Imminodiessigsäure, Aminophosphonsäuren, Hydroxychinolin oder deren Salze, vorzugsweise Alkalisalze, ausgewählt ist.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Festelektrolyt durch das Auftragen eines Beschichtungsmittels auf den zu schützenden Stahl und/oder auf eine mineralische Oberfläche, vorzugsweise Beton, hergestellt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30 dadurch gekennzeichnet, dass dem Beschichtungsmittel Kunstharzdispersionen, vorzugsweise ausgewählt aus Polyacrylate, Polystyrol, Butadien-Styrolcopolymeren, Polyether, Polyketone, Latex carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymeren, Phenolharze, Epoxyharze oder Chloropren, beigemischt werden.

32. Verfahren nach Anspruch 30 oder 31 dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel durch Rollen, Spritzen, Spachteln auf einen Untergrund, vorzugsweise die Betonoberfläche, aufgetragen wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32 dadurch gekennzeichnet, dass vor aufbringen des Beschichtungsmittels auf einen Untergrund, der Untergrund, vorzugsweise durch Sand-, Schlacken-, Feuchtschlacken- oder Hochdruck-Strahlen, aufgeraut wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33 dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial beim Auftragen des Beschichtungsmittels aufgetragen oder eingebettet wird.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 34 dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial in eine zweite Schicht des

Beschichtungsmittels aufgetragen oder eingebettet wird.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 35 dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial auf dem Beschichtungsmittel mechanisch fixiert wird.

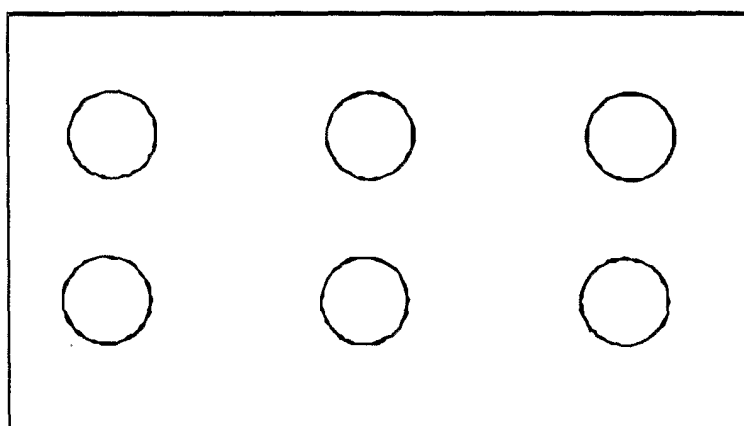
37. Verfahren nach Anspruch 36 dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Fixierung durch Dübel, Nägel oder Schrauben vermittelt wird.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 35 dadurch gekennzeichnet, dass das Anodenmaterial durch thermisches Spritzen, vorzugsweise Flammenspritzen oder Plasmaspritzen, aufgetragen wird.

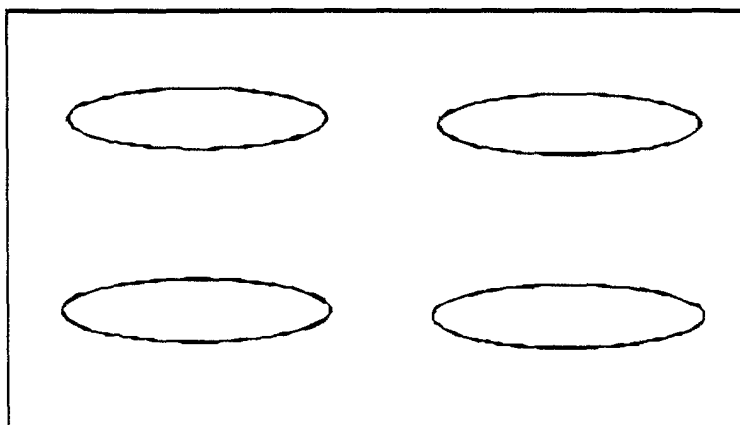
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 38 dadurch gekennzeichnet, dass die mineralische Oberfläche, vorzugsweise die Betonoberfläche, mit einer Verbindung, die mit dem Anodenmaterial Komplexe bildet, oder mit wasserlöslichen Alumo-Silikaten imprägniert wird.

1/2

Figur 1 A



Figur 1 B



2/2

Figur 2

