



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 10 038 T2 2004.04.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 094 995 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C04B 24/12**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 10 038.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/04293**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 931 123.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/067184**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.04.2004**

(30) Unionspriorität:
19101298 23.06.1998 JP

(73) Patentinhaber:
MBT Holding AG, Zürich, CH

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**HAMABE, Kenkichi, Koza-gun, Kanagawa-ken, JP;
FURUSAWA, Takao, Chigasaki-shi,
Kanagawa-ken, JP; OZAWA, Takeo, Chigasaki-shi,
Kanagawa-ken, JP; HAGIWARA, Yuki,
Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **KORROSIONSHIBITOR FÜR ZEMENTMISCHUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Antikonosionsmittel zur Verwendung mit verstärkten zementartigen Zusammensetzungen.

[0002] Genauer bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zum Unterdrücken der Konosion von Stahnnatalien, wie beispielsweise Verstärkungsstangen, Stahlrahmen und PC-Stahlkräfte, in einer Betonstruktur. Gegenwärtig wird die Konosionsverhinderung von Verstärkungsstangen oder Stahlrahmen durch die Zugabe von Antikonosionsmittel, wie beispielsweise Nitrite (JP, B, H2-28532) oder Alkanolaminen (7P, A, H7-173650), zu Mörtel oder Beton erreicht, wobei Calciumnitrit besonders effektiv ist. Weil die zementartigen Zusammensetzungen, wie Mörtel oder Beton, Wasser enthalten, werden oft wasserlösliche Antikonosionsmittel verwendet.

[0003] Das Problem mit wasserlöslichen Materialien ist, dass, wenn ein Zementprodukt, ein Betonprodukt oder eine verstärkte Betonstruktur, die derartige Mittel enthalten, Wind und Regen ausgesetzt werden, Wasser allmählich das Material durchdringt und die hinzugefügten Antikonosionsmittel allmählich ausgelaugt werden. Als eine Folge nimmt die anfängliche Korrosionswiderstandsfähigkeit über die Zeit ab. Außerdem ist es nötig, da Nitrite das Zementabbinden beschleunigen können, dieses durch Verwenden auch eines Verzögerungsmittels, besonders bei heißem Wetter, auszugleichen.

[0004] Daher ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Antikonosionsmittel zur Verwendung mit einer verstärkten zementartigen Zusammensetzung anzugeben, das die oben erwähnten Probleme löst, ohne nachteilige Effekte auf das Zementabbinden oder die Zementstärke zu haben, und dessen Antikonosionsleistungsfähigkeit nicht vorzeitig mit der Zeit nachlässt.

[0005] Es wurde nun gefunden, dass, obwohl Alkyldiamine und Alkylamine leicht in Wasser löslich sind, sie ziemlich unerwarteterweise ausgezeichnete Antikonosionseigenschaften in einer zementartigen Zusammensetzung zeigen.

[0006] Demgemäß stellt die Erfindung ein Verfahren zum Verhindern der Konosion von Verstärkungselementen aus Stahl in zementartigen Strukturen bereit, mit der Zugabe eines Antikonosionsmittels, das aus mindestens einer Spezies ausgewählt aus einer Gruppe besteht, die aus Alkyldiaminen, die durch die allgemeine Formel $\text{RHN}(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} Atomen ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist) repräsentiert sind, und Alkylaminen, die durch die allgemeine Formel R-NH_2 (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} Atomen ist) repräsentiert sind, besteht, zu einer zementartigen Mischung, die die Struktur bilden wird.

[0007] Das Verfahren gibt nicht nur eine ausgezeichnete Antikonosionsleistungsfähigkeit, sondern führt auch zu einer geringen Toxizität und besitzt keinen nachteiligen Effekt auf das Zementabbinden oder die Zementstärke; deshalb ist es einfach zu handhaben. Außerdem laugen, da Alkyldiamine und Alkylamine im Grunde hydrophob sind, sie nicht aus, sogar wenn sie Regenschauer ausgesetzt sind, und verlieren über die Zeit nicht ihren Antikonosionseffekt in dem selben Ausmaß, wie bekannte Antikonosionsmittel.

[0008] Mit „Alkyldiaminen“ und „Alkylaminen“ sind nicht nur die Verbindungen selbst gemeint, sondern auch ihre Salze mit anorganischen oder organischen Säuren. Die anorganische Säure kann z. B. salpetrige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure oder Phosphonsäure sein. Die organische Säure kann z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Adipinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Heptonsäure, Ascorbinsäure, Sulfanilsäure oder Salicylsäure sein. Es ist möglich, sowohl Alkyldiamin/Alkylamin als auch ein Salz einer oder beider Verbindungen in demselben Antikonosionsmittel zu verwenden.

[0009] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Antikonosionsmittel können auch bekannte Antikonosionsmittel, wie beispielsweise Nitrite, Chromate, Phosphate, Benzotriazole oder Alkanolamine enthalten. Geeignete Alkanolamine umfassen N,N-Dimethylethanolamin, N-Methylethanolamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

[0010] Zementartige Zusammensetzungen, bei denen das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, umfassen Zementmilch, Vergussmörtel, Mörtel, Beton oder dergleichen, die zumindest Zement enthalten. Sie werden nicht notwendigerweise mit Wasser gemischt und können eine Trockenmischung zur Herstellung von Zementmilch, Vergussmörtel, Mörtel oder Beton sein. Geeignete Zemente umfassen normalen Zement, Zement mit hoher Anfangsfestigkeit, Zement mit moderater Abbindewärme, ultraschnell härtender Zement, Hochofenzement, Flugaschezement und dergleichen.

[0011] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann durch Zugeben des Antikonosionsmittels zu einer zementartigen Mischung, wie beispielsweise Zementmilch, Vergussmörtel, Mörtel oder Beton in einem Bereich von 0,05 bis 5,0 Gew.-% auf der Basis des Zementgewichts in der zementartigen Zusammensetzung ausgeführt werden.

[0012] Zusätzlich können die Antikonosionsmittel für die zementartigen Zusammensetzungen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung zusammen mit anderen bekannten Additiven für Mörtel oder Beton verwendet werden, einschließlich wassereduzierenden Mitteln, Luftschleppmitteln, Abbindebeschleunigern, Verzögerern, Quellmitteln, Plastikemulsionen usw.

[0013] Die Erfindung stellt ferner eine verstärkte zementartige Struktur mit einer harten zementartigen Zusammensetzung bereit, die in sich Verstärkungsmittel aus Stahl besitzt, wobei die Verstärkungsmittel vor Korrosion geschützt sind durch das Zusetzen eines Antikorrosionsmittels, das aus mindestens einer Spezies ausgewählt aus einer Gruppe besteht, die aus Alkyldiaminen, die durch die allgemeine Formel $\text{RHN}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} Atomen ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist) repräsentiert sind, und Alkylaminen, die durch die allgemeine Formel R-NH_2 (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} Atomen ist) repräsentiert sind, besteht, in die zementartige Zusammensetzung vor dem Härten.

[0014] Die Erfindung wird weiter unter Bezugnahme auf die folgenden nicht-begrenzenden Beispiele beschrieben.

1. Mörteltest

1) Mischungsverhältnis und Herstellung von Mörtel

[0015] Mörtel zum Testen wird durch Mischen eines Sand/Zement-Verhältnisses von 2,0, eines Wasser/Zement-Verhältnisses von 0,40 und eines Superweichmachers erhalten, hauptsächlich bestehend aus Formalinkondensaten von Naphthalinsulfonat, mit einer Rate von 0,5 Gew.-% Zement. In allen Mörteln mit Ausnahme des Vergleichsbeispiels 1 wird Natriumchlorid mit einer Rate von 1,5 Gew.-% Zement zugegeben, um das Rosten der Verstärkungsstangen zu beschleunigen.

2. Testverfahren

1) Abbindezeit: Gemäß JIS A 6204 Anhang 1.

2) Druckfestigkeit: Gemäß JIS R 5201.

3) Korrosionsunterdrückungstest.

Tabelle 1

Bekannte	Calciumnitrit („CN“)
Antirostmittel	Triethanolamin („TEA“)
Alkyldiamin	N-Harding-Rindertalg-alkyl-1,3-diaminpropan (hergestellt durch Lion Akzo Co., Ltd., Handelsname: DUOMEEN HAT FLAKE) („ADA1“)
	N-Kokosnuss-alkyl-1,3-diaminpropan (hergestellt durch Lion Akzo Co., Ltd., Handelsname: DUOMEEN CD) („ADA2“)
Alkylamin	Octadecylamin (Handelsname: ARMEEN 18 FLAKE) („AA1“)
	Harding-Rindertalg-alkylamin (hergestellt durch Lion Akzo Co., Ltd., Handelsname: ARMEEN HAT FLAKE) („AA2“)
Alkylaminsalz	Essigsäuresalz von Octadecylamin (Handelsname: ARMAC 18D) („ADAS“)

3. Testergebnisse

[0016] Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Vergleichsbeispiel 1 in Tabelle 2 ist der Fall, in dem kein Natriumchlorid und kein Antikorrosionsmittel vorhanden ist, Vergleichsbeispiel 2 ist ein Fall, in dem Natriumchlorid zugegeben ist und das Antikorrosionsmittel nicht zugegeben ist, Vergleichsbeispiel 3 ist ein Fall, in dem Natriumchlorid und Calciumnitrit zugegeben sind, und Beispiele 1 bis 12 sind Fälle, in denen Natriumchlorid und die Antikorrosionsmittel der vorliegenden Erfindung zugegeben sind, und die Ergebnisse dieser Fälle sind gezeigt.

1) Abbindezeit

[0017] Die Abbindezeit von Vergleichsbeispiel 2 ist schneller als jene des Vergleichsbeispiels 1. Die Abbindezeit des Vergleichsbeispiels 3 ist wieder schneller als jene des Vergleichsbeispiels 2. Die Abbindezeiten der Beispiele 1 bis 12 sind fast dieselben, wie jene des Vergleichsbeispiels 2, wobei gezeigt wird, dass die Antikorrosionsmittel der vorliegenden Erfindung keinen Effekt auf das Abbinden besitzen.

2) Druckfestigkeit

[0018] Die Druckfestigkeit in einem Alter von 3 Tagen in den Vergleichsbeispielen 2 und 3 und den Beispielen 1 bis 12 ist höher als jene im Vergleichsbeispiel 1, wegen der Anfangsfestigkeitwirkung des Natriumchlorids. Die Druckfestigkeit in einem Alter von 3 Tagen und 28 Tagen in den Beispielen 1 bis 12 ist vom selben Grad wie jene des Vergleichsbeispiels 2, wobei gezeigt wird, dass die Antikonosionsmittel für die zementartigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung keinen Effekt auf die Druckfestigkeit besitzen.

Tabelle 2

	Hinzugefügte Natriumchlorid- menge (%)	Antikorrosionsmittel		Abbindezeit (h-m)		Druckfestigkeit (N/mm²)	
		Typ	Hinzugefügte Menge (%)	Beginn	Ende	3 Tage	28 Tage
Vergleichs- beispiel 1	nicht	nicht	-	5-55	7-25	30,2	58,6
Vergleichs- beispiel 2	1,5	nicht	-	5-10	6-20	43,8	57,4
Vergleichs- beispiel 3		CN	0,50	4-50	6-00	44,5	55,8
Beispiel 1		ADA1	0,25	5-05	6-25	43,6	58,2
Beispiel 2			0,50	5-05	6-30	43,4	58,6
Beispiel 3		ADA2	0,25	5-10	6-15	43,2	57,6
Beispiel 4			0,50	5-10	6-20	43,4	57,8
Beispiel 5		AA1	0,25	5-15	6-20	44,1	57,4
Beispiel 6			0,50	5-10	6-15	44,2	57,5
Beispiel 7		AA2	0,25	5-05	6-20	43,8	58,1
Beispiel 8			0,50	5-10	6-15	43,6	58,0
Beispiel 9		ADAS	0,25	5-30	6-35	44,5	56,6
Beispiel 10			0,50	5-40	6-40	44,2	57,6
Beispiel 11		ADA1	0,25	5-30	6-35	44,2	57,3
		CN	0,25				
Beispiel 12		ADA1	0,25	5-10	6-30	44,4	58,1
	TEA	0,10					

[0019] Notiz) Die zugegebenen Mengen des Natriumchlorids und der Antikonosionsmittel sind in Gewichtsprozent Zement.

3) Konosionsunterdrückung

[0020] Die Testergebnisse sind in **Fig. 1** gezeigt. Im Vergleich zu dem Fall, in dem Natriumchlorid zugegeben ist, und das Antikonosionsmittel nicht zugegeben ist (Vergleichsbeispiel 2), zeigt der Fall, in dem Natriumchlorid und Natriumnitrit zugegeben sind (Vergleichsbeispiel 3), den größeren Elektrodenpotentialwert, und die Konosion wird unterdrückt. Beispiele 2, 4, 6, 8, 10 und 12 zeigen einen größeren Elektrodenpotentialwert als jener des Vergleichsbeispiels 2, wodurch Konosionsunterdrückung gezeigt wird.

[0021] Es ist ersichtlich, dass die Antikonosionsmittel der Erfindung nicht den nachteiligen Effekt auf die Ma-

nifestation des Zementabbindens oder der Zementstärke besitzen und den ausgezeichneten Antikonosionseffekt auf Verstärkungstangen sogar in einer Umgebung zeigen, die eine große Menge Natriumchlorid enthält.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0022] **[Fig. 1]** Das Diagramm zeigt den Grad der Konosion durch den Elektrodenpotentialwert gegen die Stromdichte.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verhindern der Konosion von Verstärkungselementen aus Stahl in zementartigen Strukturen, mit der Zugabe eines Antikonosionsmittels, das aus mindestens einer Spezies ausgewählt aus einer Gruppe besteht, die aus Alkyldiaminen, die durch die allgemeine Formel $\text{RHN}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} -Atomen ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist) repräsentiert sind, und Alkylaminen, die durch die allgemeine Formel $\text{R}-\text{NH}_2$ (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} -Atomen ist) repräsentiert sind, besteht, zu einer zementartigen Mischung, die die Struktur bilden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Alkyldiamine und Alkylamine in der Form ihrer Salze organischer oder anorganischer Säuren vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Säure aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus salpetriger Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Phosphonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Adipinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Heptonsäure, Ascorbinsäure, Sulfanilsäure und Salicylsäure besteht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Antikonosionsmittel im Verhältnis von 0,05 bis 5,0 Gew.-% des Zements in der Zusammensetzung vorhanden ist.

5. Eine verstärkte zementartige Struktur mit einer harten zementartigen Zusammensetzung, die in sich Verstärkungsmittel aus Stahl besitzt, wobei die Verstärkungsmittel vor Konosion geschützt sind durch das Zusetzen eines Antikonosionsmittels, das aus mindestens einer Spezies ausgewählt aus einer Gruppe besteht, die aus Alkyldiaminen, die durch die allgemeine Formel $\text{RHN}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} -Atomen, und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist) repräsentiert sind, und Alkylaminen, die durch die allgemeine Formel $\text{R}-\text{NH}_2$ (in der R ein Alkyl mit C_{8-22} -Atomen ist) repräsentiert sind, besteht, in die zementartige Zusammensetzung vor dem Härten.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

