

(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
31. Mai 2007 (31.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/060204 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/068840

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. November 2006 (23.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
05111175.5 23. November 2005 (23.11.2005) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HONERT, Dieter**
[DE/DE]; Lanfriedstrasse 12, 69234 Dielheim (DE).
KNAUBER, Hans [DE/DE]; Peter-Böhm-Str. 29, 69214
Eppelheim (DE).

(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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

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: CORROSION-REDUCING COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR VERMINDERUNG VON KORROSION

(57) Abstract: The invention relates to a composition which comprises at least one liquefying agent for a hydraulic composition and at least one aminoalcohol, selected from the group consisting of 2-amino-2-methyl-1-propanol and N-aminopropyl-monomethyl ethanolamine. The invention also relates to the use of said composition for reducing corrosion, especially on steel formwork in precast components or on concrete steel of concrete constructions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend mindestens einen Verflüssiger für eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung und mindestens einen Aminoalkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol und N-Aminopropyl-monomethylethanolamin, sowie die Verwendung dieser Zusammensetzung zur Verminderung von Korrosion an Stahl, insbesondere an Stahlschalungen in Fertigteilelementen oder an Armierungsstahl von Betonkonstruktionen.



WO 2007/060204 A2

5

ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR VERMINDERUNG VON KORROSION

Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft das Gebiet der Korrosionsinhibitoren an Stahl, insbesondere an Stahlschalungen in Fertigteilelementen oder an Armierungsstahl von Betonkonstruktionen. Die Erfindung betrifft insbesondere eine Zusammensetzung umfassend mindestens einen Verflüssiger für eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung und mindestens einen

15 Aminoalkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol und N-Aminopropyl-monomethylethanolamin.

Stand der Technik

Stahlschalungen sind Formen zum Giessen von Beton, in welche

20 Frischbeton zur Herstellung von Betonbauteilen, auch Fertigteilelemente genannt, eingebracht werden. Nach dem Erhärten des Betons werden die Stahlschalungen im Regelfall wieder entfernt. Die Korrosion von Stahlschalungen ist ein grosses Problem und kann zur Verminderung der Betonqualität, insbesondere der Betonoberflächenqualität, führen und z.B. auf

25 Sichtbeton unerwünschte Rostspuren hinterlassen. Zur Rostunterdrückung wird in der Regel vor der Verwendung der Stahlschalungen ein Betontrennmittel, auch Schalöle genannt, aufgetragen. Diese Schalöle haben den Nachteil, dass sie nur begrenzt die Korrosion und somit die Rostbildung unterdrücken können, und dass sie zudem auf jede Stahlschalung einzeln

30 aufgetragen werden müssen bei jeder Verwendung, was sowohl unökonomisch ist als auch die Umwelt belastet.

Stahl als Verstärkungsmittel in Bauwerken ist weit verbreitet. Von besonderer Wichtigkeit ist Betonstahl. Der Stahl wird in ein hydraulisch

abbindendes Material eingebracht und verstärkt dieses. Der Stahl kommt insbesondere strangförmig, insbesondere als Stangen oder Gitter, zum Einsatz, und wird vom Fachmann vielfach auch als Bewehrung oder Armierungseisen bezeichnet. Die Korrosion von Stahl, welcher in hydraulisch abgebundenen Materialien vorhanden ist, ist von grosser wirtschaftlicher Bedeutung. Durch die Korrosion der Stahleinlage wird deren Festigkeit und somit die Festigkeit des Betons vermindert. Darüber hinaus weisen die Korrosionsprodukte wie beispielsweise Eisenoxide oder Eisenoxidhydrate ein grösseres Volumen auf, als der unkorrodierte Stahl selbst. Als Folge daraus entstehen Spannungen im Beton, die zu Rissen oder zum Abplatzen von ganzen Stücken führen können.

Es ist bekannt, dem Frischbeton Korrosionsinhibitoren, wie beispielsweise Nitrite, Amine, Alkanolamine, deren Mischungen mit anorganischen oder organischen Säuren oder Phosphorsäureestern, zuzusetzen oder Oberflächen von ausgehärtetem Stahlbeton mit einem penetrierenden Korrosionsinhibitor zu behandeln. Um ihre Wirkung entfalten zu können, müssen die Korrosionsinhibitoren jedoch in grossen Mengen eingesetzt werden, was sowohl ökonomisch wie auch ökologisch ein Nachteil sein kann.

20

Der Einsatz von so genannten Beton-Verflüssigern ist seit langem bekannt. Beispielsweise ist aus EP 1 138 697 B1 oder EP 1 061 089 B1 bekannt, dass (Meth)acrylat-Polymere mit Ester- und gegebenenfalls Amid-Seitenketten als Beton-Verflüssiger geeignet sind. Hierbei wird dieser Beton-Verflüssiger dem Zement als Zusatzmittel zugegeben oder dem Zement vor dem Mahlen zugesetzt, und führt zu einer starken Verflüssigung, beziehungsweise Reduktion des Wasserbedarfs, des daraus hergestellten Betons oder Mörtels.

25

30 **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Zusammensetzungen für die Verminderung der Korrosion, insbesondere an Stahlschalungen oder an Bewehrungsstahl, zur Verfügung zu stellen, welche

die Nachteile des Standes der Technik überwinden. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine Zusammensetzung umfassend mindestens einen Verflüssiger für eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung und mindestens einen Aminoalkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol und N-Aminopropyl-monomethylethanolamin hervorragend geeignet ist, um Korrosion an Stahlschalungen oder an Armierungsstahl zu verhindern oder zu vermindern. Zudem weisen derartige Zusammensetzungen eine hervorragende Verarbeitbarkeit und eine hohe Stabilität auf.

10

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend oder bestehend aus mindestens einem Verflüssiger für eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung und mindestens einem Aminoalkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol und N-Aminopropyl-monomethylethanolamin. Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung umfassend oder bestehend aus mindestens einem Verflüssiger und 2-Amino-2-methyl-1-propanol. Das N-Aminopropyl-monomethylethanolamin wird auch als 2-[(3-aminopropyl)methylamino]ethanol (CAS Nr. 41999-70-6) bezeichnet.

15
20

Der mindestens eine Aminoalkohol der erfindungsgemässen Zusammensetzung ist 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder N-Aminopropyl-monomethylethanolamin oder ein Gemisch von 2-Amino-2-methyl-1-propanol und N-Aminopropyl-monomethylethanolamin.

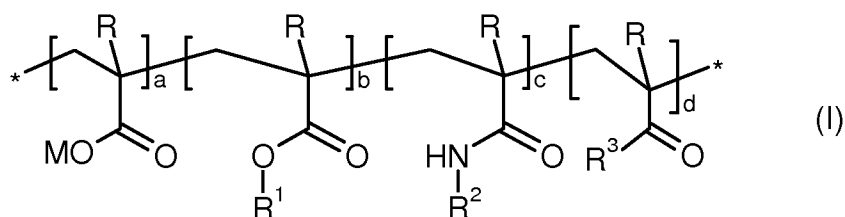
25

Als Verflüssiger kommen diejenigen in Frage, welche geeignet sind, eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung zu verflüssigen oder deren Wasserbedarf zu reduzieren. Unter ‚Verflüssiger‘ versteht man im Sinne der Erfindung auch einen Superverflüssiger, der vielfach auch als Fließmittel bezeichnet wird.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält oder besteht der Verflüssiger aus Polycarboxylat, vorzugsweise aus Polycarboxylatether (PCE).

Vorzugsweise enthält oder besteht das Polycarboxylat aus mindestens einem Polymer **A** der Formel (I).



Hierbei stellen M unabhängig voneinander H^+ , Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion, oder
 5 organische Ammoniumgruppe dar. Der Term „unabhängig voneinander“ bedeutet hier und im Folgenden jeweils, dass ein Substituent unterschiedliche zur Verfügung stehenden Bedeutungen in demselben Molekül aufweisen kann. So kann beispielsweise im Polymer **A** der Formel (I) gleichzeitig Carbonsäuregruppen und Natriumcarboxylatgruppen aufweisen, das heisst, dass für R_1 in
 10 diesem Falle H^+ und Na^+ unabhängig voneinander bedeuten.

Dem Fachmann ist klar, dass es sich einerseits um ein Carboxylat handelt, an welches das Ion M gebunden ist, und dass andererseits bei mehrwertigen Ionen M die Ladung durch Gegenionen ausgeglichen sein muss.

Weiterhin stellen die Substituenten R unabhängig voneinander
 15 Wasserstoff oder Methyl dar. Das heisst es handelt sich beim Polymeren **A** um ein substituiertes Poly(acrylat), Poly(methacrylat) oder um ein Poly((meth)-acrylat).

Des Weiteren stellen die Substituenten R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl oder $-\text{[AO]}_n-\text{R}^4$ dar. Hierbei
 20 stellt A eine C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe dar und R^4 eine C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Alkylarylgruppe dar, während n einen Wert von 2 bis 250, insbesondere von 8 bis 200, besonders bevorzugt von 11 bis 150, darstellt.

Des Weiteren stellt der Substituenten R^3 unabhängig voneinander $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{OR}^7\text{NR}^8\text{R}^9$ dar. Hierbei stehen R^5 und R^6 unabhängig
 25 voneinander für H oder für eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl- oder Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Acetoxyethyl- ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) oder eine Hydroxy-isopropyl- ($\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$) oder eine Acetoxyisopropylgruppe ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$) oder R^5 und R^6 bilden

zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff des $-NR^5R^6$ ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen. Weiterhin stellen hierbei die Substituenten R^8 und R^9 unabhängig voneinander eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl-, Aryl- oder eine Hydroxyalkylgruppe und R^7 eine lineare oder verzweigte C_2 - C_4 - Alkylengruppe, insbesondere Isomere der C_2 - C_4 - Alkylene, vorzugsweise ein Ethylen, Propylen, Isopropylen oder $-C(CH_3)_2-CH_2-$, dar.

Schliesslich stellen die Indizes a, b, c und d Molverhältnisse dieser Strukturelemente im Polymer **A** der Formel (I) dar. Diese Strukturelemente stehen in einem Verhältnis von

$$a/b/c/d = (0.05 - 0.9) / (0.05 - 0.9) / (0 - 0.8) / (0 - 0.5),$$

$$\text{insbesondere } a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.5) / (0 - 0.1),$$

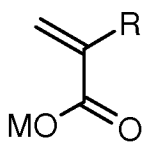
$$\text{bevorzugt } a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.3) / (0 - 0.06),$$

zueinander, während die Summe $a + b + c + d = 1$ ist. Die Summe $c + d$ ist bevorzugt grösser als 0.

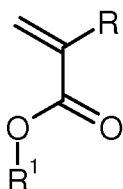
Typischerweise beträgt der Anteil des Polymeren **A** der Formel (I) 10 bis 100 Gewichts-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Verflüssigers.

20

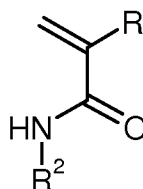
Die Herstellung des Polymeren **A** kann durch radikalische Polymerisation der jeweiligen Monomere



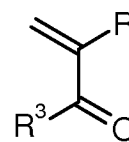
(II_a)



(II_b)



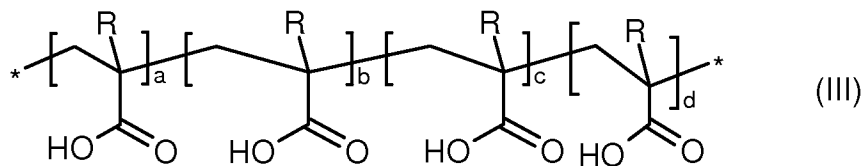
(II_c)



(II_d)

oder durch eine sogenannte polymer-analoge Umsetzung eine Polycarbonsäure der Formel (III) erfolgen

25



In der polymer-analoge Umsetzung wird die Polycarbonsäure mit den korrespondierenden Alkoholen, Aminen verestert oder amidiert. Details zur polymer-analogen Umsetzung sind offenbart beispielsweise in EP 1 138 697 B1 auf Seite 7 Zeile 20 bis Seite 8 Zeile 50, sowie in dessen Beispielen oder in EP 1 061 089 B1 auf Seite 4, Zeile 54 bis Seite 5 Zeile 38 sowie in dessen den Beispielen. In einer Variante davon, wie sie in EP 1 348 729 A1 auf Seite 3 bis Seite 5 sowie in dessen Beispielen beschrieben sind, kann das Polymer **A** in festem Aggregatzustand hergestellt werden.

Es hat sich erwiesen, dass eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Polymeren diejenigen sind, in welchen $c+d > 0$, insbesondere $d > 0$, sind. Als Rest R^3 hat sich insbesondere $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ als besonderes vorteilhaft erwiesen. Derartige Polymere **A** weisen ein chemisch gebundenes Ethanolamin auf, welches abgespalten werden kann. Das Ethanolamin stellt einen äusserst effizienten Korrosionsinhibitor dar. Durch die chemische Anbindung des Korrosionsinhibitors ist der Geruch stark reduziert im Vergleich dazu, wo dieser lediglich beigemischt ist. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass derartige Polymere **A** auch bedeutend stärkere Verflüssigereigenschaften aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält oder besteht der Verflüssiger der vorliegenden erfindungsgemässen Zusammensetzung aus mindestens einem Polysaccharid, vinylischen Copolymeren oder mindestens einem Sulfonat, vorzugsweise basierend auf einem Lignin-, Naphthalin-, oder Melamin-Sulfonat. Das vinylische Copolymer basiert vorzugsweise auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylether. Vorzugsweise enthält, besteht aus, oder basiert der Verflüssiger auf Na-, Ca- oder Mg-Ligninsulfonat, auf Na-, Ca- oder Mg-Naphthalinsulfonat, auf Na- oder Ca- Melaminsulfonat, auf sulfonierten Melamin- oder Naphthalin-Formaldehydkondensaten. Besonders bevorzugt ist das Na-Ligninsulfonat oder das Na-Naphthalinsulfonat.

In einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung weitere Zusatzstoffe, vorzugsweise ein Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthalten. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße
5 Zusammensetzung eine Dispersion, insbesondere eine wässrige Dispersion, oder eine Lösung, insbesondere eine wässrige Lösung.

Als eingesetzte Lösungsmittel geeignet sind Wasser und organische Lösungsmittel. Die Auswahl erfolgt nach technischen, bevorzugt aber auch nach ökologischen Gesichtspunkten, wie beispielsweise die Toxizität,
10 Wassergefährdungsklassen oder biologische Abbaubarkeit.

Als organische Lösungsmittel sind besonders geeignet Alkohole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, höhere Alkohole, wie Ethylenglykol, Glycerin, Polyetherpolyole wie Polyethylenglykole und Etheralkohole, wie Butylglykol, Methoxypropanol, und
15 Alkylpolyethylenglykole, aber auch Aldehyde, Ester, Ether, Amide oder Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylester, Ethylester, Isopropylester, Heptan, Cyclohexan, Xylol, Toluol, White Spirit sowie deren Mischungen. Als bevorzugt gelten Ethylacetat, Ethanol, Isopropanol oder Heptan, sowie Mischungen davon.

Insbesondere bevorzugt ist Wasser als Lösungsmittel. Weiterhin bevorzugt sind Gemische von Wasser mit Alkoholen mit einem Wasseranteil von mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 65 Gew.-%, insbesondere mehr als 80 Gew.-%.

25 Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung bestehend aus Na-Ligninsulfonat oder Na-Naphthalinsulfonat, 2-Amino-2-methyl-1-propanol und Wasser.

Beispiele für weitere Zusatzstoffe sind Additive, wie sie in der
30 Betontechnologie geläufig sind, insbesondere oberflächenaktive Stoffe, Stabilisatoren gegen Hitze und Licht, Trennmittel, Chromatreduzierer, Farbstoffe, Entschäumer, Beschleuniger, Verzögerer, weitere Korrosionsinhibitoren, lufteinführende oder entlüftende Substanzen,

Porenbildner, Pumphilfsmittel, Viskositätsregler, Hydrophobiermittel oder Thixotropiermittel, Schwindreduzierer.

Der Anteil des Aminoalkohols beträgt 0.1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise
5 0.5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Der Anteil des mindestens einen Verflüssigers beträgt 10 bis 99.9 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 95 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%,
10 bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Der Anteil an Wasser oder Lösungsmittel beträgt 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

15

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung, welche die erfindungsgemäße Zusammensetzung sowie weiterhin mindestens ein hydraulisch abbindendes Bindemittel enthält oder daraus besteht. Das hydraulisch abbindende
20 Bindemittel ist vorzugsweise ein mineralisches Bindemittel wie beispielsweise Zement, Gips, Flugasche, Silica fume, Schlacke, Hüttensande, Kalksteinfiller, oder gebrannter Kalk. Bevorzugte hydraulische Bindemittel umfassen mindestens einen Zement, insbesondere mindestens einen Zement gemäss Euronorm EN 197 oder Calciumsulfat, in Form von Anhydrit, Halbhydrat- oder
25 Dihydratgips; oder Calciumhydroxid. Bevorzugt sind Portlandzemente, Sulfoaluminatzemente und Tonerdeschmelzzemente, insbesondere Portlandzement. Mischungen von Zementen können zu besonders guten Eigenschaften führen. Für eine schnelle Aushärtung kommen vor allem zementöse Schnellbindemittel zum Einsatz, die vorzugsweise mindestens einen Tonerdeschmelzzement oder eine andere Aluminatquelle, wie beispielsweise
30 aluminatpendende Klinker, und gegebenenfalls Calciumsulfat, in Form von Anhydrit, Halbhydrat- oder Dihydratgips; und/oder Calciumhydroxid enthalten. Als Bestandteil des hydraulischen Bindemittels wird Zement, insbesondere

Portlandzement, bevorzugt. Besonders bevorzugt wird ein chromatarmer Zement.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung wird vorzugsweise dem hydraulisch abbindenden Bindemittel so zudosiert, dass der Anteil der erfindungsgemässen Zusammensetzung 0.1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0.2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.4 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des hydraulisch abbindenden Bindemittels beträgt.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung erfolgt durch Vermischen des Aminoalkohols 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder N-Aminopropyl-monomethylethanolamin mit mindestens einem Verflüssiger, wobei die Reihenfolge, ob zuerst der Aminoalkohol oder zuerst der Verflüssiger vorliegt, keine Rolle spielt. Die Herstellung einer wässrigen Zusammensetzung oder Lösung erfolgt durch Zusetzen von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel bei der Herstellung des Verflüssigers, insbesondere bei der Herstellung des Polymers **A** der Formel (I), oder durch nachträgliches Vermengen des Verflüssigers, des Aminoalkohols, oder des Verflüssigers und des Aminoalkohols mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel. Vorzugsweise wird der Verflüssiger mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser, vermengt und anschliessend der Aminoalkohol zugegeben. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann als klare oder opake Lösung oder als Dispersion, das heisst als Emulsion oder Suspension, vorliegen.

25

Bei der Herstellung der hydraulisch abbindenden Zusammensetzung wird die erfindungsgemässe Zusammensetzung vorzugsweise gleichzeitig mit dem Anmachwasser der hydraulisch abbindenden Zusammensetzung, vorzugsweise der Betontrockenmischung, zugegeben, oder nach Zugabe des Anmachwassers zuletzt in die hydraulisch abbindende Zusammensetzung eingemischt.

30

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung zur Verminderung oder Verhinderung von Korrosion an Stahl, insbesondere von Korrosion an Stahlschalungen von Fertigteilelementen oder an Armierungsstahl von Betonkonstruktionen. Insbesondere geeignet ist die erfindungsgemässe Zusammensetzung zur Verminderung oder Verhinderung von Korrosion an Stahlschalungen, welche zur Herstellung von Fertigteilelementen verwendet werden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von 2-Amino-2-methyl-1-propanol und/oder N-Aminopropylmonomethylethanolamin zur Verminderung oder Verhinderung von Korrosion an Stahlschalungen von Fertigteilelementen oder an Armierungsstahl von Betonkonstruktionen.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verminderung von Korrosion an Stahlschalungen von Fertigteilelementen oder an Stahlarmierungen von Stahlbetonkonstruktionen, wobei die erfindungsgemässe Zusammensetzung dem Frischbeton zugegeben wird und der Frischbeton mit dem Stahl in Kontakt gebracht wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine gegen Korrosion von Stahlschalungen oder gegen Korrosion von Stahlarmierung geschützte Betonkonstruktion, welche mindestens eine erfindungsgemässe Zusammensetzung umfasst. Die Betonkonstruktion ist vorteilhaft ein Bauwerk oder ein Bauteil des Hoch- oder Tiefbaus, insbesondere ein Gebäude oder Tunnel, eine Strasse oder eine Brücke, insbesondere ein Bauwerk, welches aus Fertigteilelementen hergestellt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Fertigteilelement umfassend die erfindungsgemässe Zusammensetzung. Das Fertigteilelement ist beispielsweise eine Röhre, eine Wand-, Decken- oder

Bodenplatte, ein Tübing-Element, Stützen, Brückenträger, Brückensegment, Binder, eine Treppe oder ein Podest.

Die vorliegende erfindungsgemässe Zusammensetzung hat den
5 Vorteil, dass sie gleichzeitig als Verflüssiger für eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung und als Korrosionsinhibitor für Stahl wirkt. Dies bewirkt, dass der Korrosionsschutz, zusätzlich zur korrosionsinhibierenden Wirkung durch den Aminoalkohol, noch verbessert wird, weil durch die Verwendung des
10 Verflüssigers die Menge des benötigten Anmachwassers bei der Herstellung von Beton reduziert wird und somit der Wasser/Zement-Wert (w/z-Wert) abnimmt. Je tiefer der Wasser/Zement-Wert, desto weniger korrosionsanfällig sind die mit dem Beton in Kontakt kommenden Stahlschalungen oder Stahleinlagen.

15 Somit ist gemäss dieser Ausführungsform kein nachträgliches Zumischen eines Verflüssigers oder Korrosionsinhibitors mehr nötig und spart deshalb einen Arbeitsgang beim Anwenden des Zementes. Ein derartiger Zement stellt daher ein „ready-to-use“-Produkt dar, welches in grossen Mengen hergestellt werden kann.

20

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Zusammensetzung ist, dass der Korrosionsinhibitor direkt in die hydraulisch abbindende Zusammensetzung eingebracht werden kann und der Korrosionsinhibitor nicht auf die Stahlschalungen oder Stahleinlagen aufgebracht werden muss, bevor
25 die Stahlschalungen oder Stahleinlagen verwendet werden. Das bewirkt einen verbesserten Korrosionsschutz sowie das Einsparen von Zeit.

Beispiele

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

1.1 Verwendete Rohstoffe

Kommerzieller Name	Lieferant	Art	Abkürzung
Liquiment® N	Liquiment Linz GmbH	Na-Naphthalinsulfonat (40%), Wasser (60%)	Liquiment
Borresperse NA 244	Borregaard, Deutschland	Na-Ligninsulfonat (45%), Wasser (55%)	Borresperse
Borrement CA 124	Borregaard, Deutschland	Ca-Ligninsulfonat (50%), Wasser (50%)	Borrement
AMP-90®	The Dow Chemical Company	2-Amino-2-methyl-1-propanol (90%), Wasser (10%)	AMP-90
XTA - 758	Huntsman	N-Aminopropyl-monomethyl-ethanolamin oder 2-[(3-aminopropyl)-methylamino]ethanol (CAS Nr. 41999-70-6)	XTA
2-(Dimethylamino)-ethanol	Fluka, Schweiz	2-(Dimethylamino)-ethanol	DMA
Triethanolamin	Fluka, Schweiz	Triethanolamin	TEA

Tabelle 1: Eingesetzte Rohstoffe; die Prozentangaben sind Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Rohstoffs

1.2 Verwendetes Polymer A

Abkürzung	Bedeutung	Mw*
PEG1000	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	1000 g/mol
PEG3000	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	3000 g/mol
EO/PO(50/50)2000	Block-Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis 50:50 ohne terminale OH-Gruppen	2000 g/mol

Tabelle 2 Verwendete Abkürzungen. * Mw = mittleres Molekulargewicht

Es wurde das in Tabelle 3 angegebene Polymer A-1 mittels polymer analoger Umsetzung aus Poly(meth)acrylsäure mit den korrespondierenden Alkoholen und Aminen nach bekannter Art und Weise hergestellt. Das Polymer A-1 liegt durch NaOH teil neutralisiert vor. ($M = H^+, Na^+$).

5

Das Polymer **A** wird in diesen Beispielen als wässrige Lösung eingesetzt. Der Gehalt an Polymer ist 40 Gew.-%. Diese wässrige Lösung wird als A-1L bezeichnet. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Konzentrationen für A-1 beziehen sich jeweils auf den Gehalt an wässriger Lösung A-1L.

10

R =	H	
R ¹ =	-PEG1000-OCH ₃ : -PEG3000-OCH ₃	57.2:42.8 Molverhältnis
R ² =	EO/PO(50/50)2000-OCH ₃	
R ³ =		
a/b/c/d =	0.640/0.358/0.002/0.000	
Mw	72'000	

Tabelle 3 Polymer A-1 entspricht der Formel (I) mit $M = H^+, Na^+$.

2. Korrosionsverhalten von Verflüssiger und Aminoalkohol auf Stahlplatten

- 15 5 Gew.-%- Zement (CEM I 42,5 R) wurde mit 95 Gew.-%-Wasser gemischt und diese Mischung filtriert. Als Resultat erhielt man so genanntes „Blutwasser“. Danach wurde eine Mischung aus Blutwasser und Aminoalkohol oder Verflüssiger oder aus Blutwasser, Aminoalkohol und Verflüssiger hergestellt und jeweils 3 Tropfen dieser Mischung auf eine Stahlplatte
- 20 (20x20cm, ST 35) aufgetragen. Die Dosierung des zum Blutwasser zugegebenen Aminoalkohols oder Verflüssigers sind in Tabelle 4 angegeben. Die %-Angaben sind jeweils die Gew.-% der wässrigen Lösungen des Aminoalkohols bzw. des Verflüssigers, bezogen auf die Gesamtmischung des Blutwassers und der wässrigen Lösungen des Aminoalkohols bzw. des
- 25 Verflüssigers.

Nr.	Substanz	Dosierung (%)	Korrosionsstärke
1	Nur Blutwasser	-	stark
2	A-1L	0.35	stark
3	A-1L	1	stark
4	A-1L	2	mittel
5	Borresperse	0.35	mittel
6	Borrement	0.35	stark
7	Liquiment	0.35	stark
8	AMP-90	0.3	keine
9	2-(Dimethylamino)-ethanol	0.3	gering
10	Triethanolamin	0.3	mittel
11	XTA	0.3	gering-mittel
12	A-1L / Borrement	0.25 / 0.1	stark
13	A-1L / AMP-90	2 / 0.1	gering
14	A-1L / AMP-90	1 / 0.3	gering
15	A-1L / AMP-90	1 / 0.1	gering
16	A-1L / AMP-90	0.35 / 0.1	gering
17	A-1L / AMP-90	0.35 / 0.01	mittel
18	A-1L / Borrement / AMP-90	0.25 / 0.1 / 0.1	gering
19	A-1L / Borrement / AMP-90	0.33 / 0.01 / 0.01	stark
20	A-1L / XTA	0.35/0.1	gering

Tabelle 4: Korrosionsverhalten von Aminoalkohol oder Verflüssigern in Blutwasser auf Stahlplatten

3. Korrosionsverhalten von Mörtelmischungen auf Stahlplatten

- 5 Eine Normmörtelmischung (1350 g Normsand (nach der Norm EN 480), 450 g Zement (CEM I 42,5 R), 225 g Wasser, w/z-Wert 0.5%), wurde mit einem Gemisch aus Verflüssiger und Aminoalkohol versetzt und in einer 1cm dicken Schicht auf ein, auf einer Stahlplatte liegenden, Weißbandfilterpapier aufgetragen. Nach 24 Stunden wurde die Korrosionsstärke auf den
- 10 Stahlplatten optisch beurteilt (Tabelle 5). Die %-Angaben der Dosierung sind jeweils die Gew.-% des Aminoalkohols bzw. des Verflüssigers bezogen auf das Gesamtgewicht des Zements.

Nr.	Substanz	Dosierung (%)	Korrosionsstärke
21	Nur Mörtelmischung	-	stark
22	A-1L	1	stark
23	A-1L / AMP-90 / Borresperse	0.96 / 0.02 / 0.02	gering
24	A-1L / AMP-90 / Borresperse	0.94 / 0.03 / 0.03	gering

Tabelle 5: Korrosionsverhalten von Mörtelmischungen mit Aminoalkohol oder Verflüssiger auf Stahlplatten

5 4. Ausbreitmass, Druckfestigkeit und Luftporengehalt von Betonmischungen

Es wurde eine Betonmischung nach EN 934 hergestellt aus 360 kg/m³ CEM I 52.5 R, der Druckfestigkeitsklasse C35/45, der Ausbreitmassklasse F5, mit einem Grösstkorn von 16 mm (GK16), und mit einem Wasser/Zement-Wert (w/z-Wert) von 0.45.

Die Betonmischung wurde mit Verflüssiger bzw. mit einem Verflüssiger/Aminoalkohol-Gemisch versetzt und das Ausbreitmass nach EN 12350, der Luftporengehalt nach EN 12350, sowie die Druckfestigkeit der erhärteten Prismen gemäss EN 12390 bestimmt.

Folgende Verflüssiger bzw. Aminoalkohole wurden getestet (Tabelle 6):

Nr.	Substanz	Dosierung (%)
V1	A-1L / AMP-90 / Borresperse	90 / 5 / 5
V2	A-1L / AMP-90 / Borresperse	80 / 10 / 10
V3	A-1L / AMP-90 / Borresperse	94 / 3 / 3
V4	A-1L / AMP-90	90 / 10
Ref 1	A-1L	100

Tabelle 6: Verflüssiger bzw. Aminoalkohole und Gemische davon. Die Dosierung ist angegeben in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Verflüssiger/Aminoalkohol-Gemisches.

Bezeichnung	V1	V2	V3	V4	Ref 1
Dosierung Gew.-% bezogen auf Zement	0.5	0.56	0.53	0.52	0.48
Ausbreitmass [cm] nach 10 min	62	56	57	59	59
Ausbreitmass [cm] nach 30 min	43	39	41	36	41
Ausbreitmass [cm] nach 45 min	35	33	34	33	34
Druckfestigkeit [N/mm ²] nach 16h	39	32	34	39	38
Druckfestigkeit [N/mm ²] nach 24h	49	43	46	50	41
Luftporengehalt [%]	2.4	2.6	1.8	2	1.5

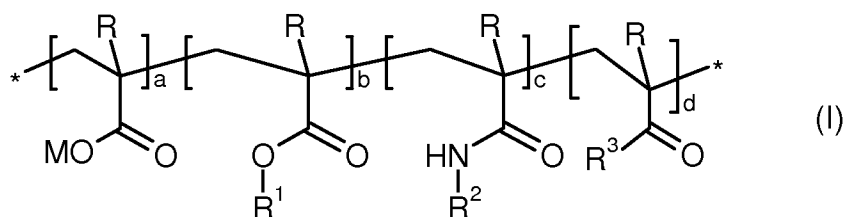
Tabelle 7: Vergleich der Verarbeitbarkeit bzw. der Konsistenz von Betonmischungen mit verschiedenen Verflüssiger/Aminoalkohol Gemischen.

- 5 Die Resultate aus Tabelle 7 zeigen, dass die Verarbeitbarkeit und Konsistenz von Betonmischungen mit Verflüssiger und Aminoalkohol im Vergleich zu einer Betonmischung nur mit Verflüssiger gleich gut bleibt.

- 10 Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die gezeigten und beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten Merkmale der Erfindung nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Modifikationen, Kombinationen und Abänderungen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend mindestens einen Verflüssiger für eine hydraulisch abbindende Zusammensetzung und
- 5 mindestens einen Aminoalkohol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Amino-2-methyl-1-propanol und N-Aminopropyl-monomethyl-ethanolamin.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 der Verflüssiger mindestens ein Polycarboxylat, vorzugsweise mindestens ein Polycarboxylatether, umfasst oder daraus besteht
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 das Polycarboxylat mindestens ein Polymer **A** der Formel (I) umfasst oder daraus besteht



wobei

- M = unabhängig voneinander H^+ , Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion oder organische Ammoniumgruppe darstellt,
- 20 R = jedes R unabhängig von den anderen Wasserstoff oder Methyl ist,
 R^1 und R^2 = unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl oder $-\text{[AO]}_n\text{-R}^4$ darstellen,
wobei A = C_2 - bis C_4 -Alkylen, R^4 = C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cyclohexyl oder Alkylaryl darstellt, und $n = 2 - 250$,
- 25 R^3 = $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{OR}^7\text{NR}^8\text{R}^9$,
wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander
H oder eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl- oder Arylgruppe ist;

oder

eine Hydroxyalkylgruppe ist,

oder eine

Acetoxyethyl- ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) oder eine

5 Hydroxy-isopropyl- ($\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$) oder eine

Acetoxyisopropylgruppe ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$) ist,

oder R^5 und R^6 zusammen einen Ring bilden,

von dem der Stickstoff des $\text{-NR}^5\text{R}^6$ ein Teil ist, um einen

Morpholin- oder Imidazolinring aufbauen,

10 wobei R^7 eine $\text{C}_2\text{-C}_4$ - Alkylengruppe ist,

und R^8 und R^9 unabhängig voneinander eine $\text{C}_1\text{- bis C}_{20}\text{- Alkyl-}$,

Cycloalkyl-, Alkylaryl-, Aryl- oder eine Hydroxyalkylgruppe ist,

und wobei a, b, c und d Molverhältnisse darstellen und

$a/b/c/d = (0.05 - 0.9) / (0.05 - 0.95) / (0 - 0.8) / (0 - 0.5)$,

15 und $a + b + c + d = 1$ ist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 $n = 8 - 200$, besonders bevorzugt $n = 11 - 150$ ist.

20 5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass

$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.5) / (0 - 0.1)$, bevorzugt

$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.3) / (0 - 0.06)$ ist.

25 6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 $c+d > 0$ ist.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 der Verflüssiger mindestens ein Polysaccharid, vinylnisches Copolymer
 30 oder Sulfonat, insbesondere ein Lignin-, Naphthalin-, oder Melamin-
 Sulfonat, umfasst oder daraus besteht.

8. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Dispersion, insbesondere eine wässrige Dispersion, ist.
- 5 9. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Lösung, insbesondere eine wässrige Lösung, ist.
- 10 10. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich weitere Zusatzstoffe, vorzugsweise ein Lösungsmittel oder Wasser enthält.
- 15 11. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Aminoalkohols 0.1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt.
- 20 12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des mindestens einen Verflüssigers 10 bis 99.9 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 95 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt.
- 25 13. Hydraulisch abbindende Zusammensetzung umfassend eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 sowie mindestens ein hydraulisch abbindendes Bindemittel.
- 30 14. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Verminderung von Korrosion an Stahl.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosion an Stahlschalungen von Fertigteilelementen vermindert wird.
- 5 16. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosion an Armierungsstahl von Betonkonstruktionen vermindert wird.
17. Verwendung von 2-Amino-2-methyl-1-propanol und/oder N-Aminopropyl-monomethylethanolamin zur Verminderung von Korrosion an Stahlschalungen von Fertigteilelementen.
- 10 18. Verwendung von 2-Amino-2-methyl-1-propanol und/oder N-Aminopropyl-monomethylethanolamin zur Verminderung von Korrosion an Armierungsstahl von Betonkonstruktionen.
- 15 19. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend den Schritt
- a) Vermischen des Aminoalkohols 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder N-Aminopropyl-monomethylethanolamin und mindestens einen Verflüssiger.
- 20 20. Verfahren zur Verminderung von Korrosion an Stahlschalungen von Fertigteilelementen oder an Stahlarmierungen von Stahlbetonkonstruktionen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 dem Frischbeton zugegeben
- 25 wird und der Frischbeton mit dem Stahl in Kontakt gebracht wird.
21. Betonkonstruktion umfassend eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 30 22. Betonkonstruktion nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Betonkonstruktion ein Bauwerk oder Bauteil des Hoch- oder Tiefbaus ist, insbesondere ein Gebäude, eine Strasse, eine Brücke oder ein Tunnel ist.

23. Fertigteilelement umfassend eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12.