

# EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2004

## PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- |                               |                    |
|-------------------------------|--------------------|
| * Anlage 1<br>Patentanmeldung | 2004/B(Ch)/d/1-11  |
| * Anlage 2<br>Bescheid        | 2004/B(Ch)/d/12-13 |
| * Anlage 3<br>Dokument 1      | 2004/B(Ch)/d/14-16 |
| * Anlage 4<br>Dokument 2      | 2004/B(Ch)/d/17-19 |



## Anlage 1 (Patentanmeldung)

### Korrosionsinhibitor zum Schutz von Stahlarmierungen in Beton

Die vorliegende Erfindung betrifft den Korrosionsschutz von Armierungsstahl, der in einem Betonbau eingebettet ist. Insbesondere stellt die Erfindung Korrosionsinhibitoren  
5 zum vorbeugenden Korrosionsschutz von Stahlarmierungen in einem Betonbau bereit, wenn dieser einer aggressiven, chloridhaltigen Umgebung ausgesetzt ist. Die Korrosionsinhibitoren eignen sich auch für die Sanierung eines Betonbaus, indem die Korrosionsrate bereits korrodierender Stahlarmierungen in einem Betonbau gesenkt wird, der einer aggressiven, chloridhaltigen Umgebung ausgesetzt ist.

10

### Hintergrund der Erfindung

Die begrenzte Haltbarkeit von Stahlbeton ist gut dokumentiert. Eine chloridhaltige,  
15 korrosive Umgebung kann rasch zur Korrosion des Armierungsstahls führen. Chlorid-Ionen im Beton können daher rühren, daß Streusalz oder Meerwasser eindringt und durch das Porennetz des Betons bis zur Armierung gelangt.

Normalerweise ist der im Beton eingebettete Armierungsstahl geschützt, weil die  
20 Betonhülle als Barriere fungiert und der hohe pH-Wert der Flüssigkeit im Porennetz dafür sorgt, daß es nicht zu nennenswerter Korrosion kommt. Das Auftreten von Chlorid-Ionen in Konzentrationen jenseits eines bestimmten Grenzwerts führt jedoch zu Korrosionsraten, die die erwartete Lebensdauer von Stahlbetonbauten erheblich verkürzen. Überall in der Welt müssen tausende von Brücken und anderen Bauten aus  
25 Stahlbeton wegen Korrosion der Stahlarmierung saniert werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Korrosionsinhibitoren für den vorbeugenden Korrosionsschutz von Armierungsstahl, der einer chloridhaltigen korrosiven Umgebung ausgesetzt ist, und den Einsatz bei der Sanierung von korrodiertem Armierungsstahl,  
30 der in ausgehärtetem Beton eingebettet ist.

Korrosionsinhibitoren sind Verbindungen oder Gemische, deren Zugabe in geringen Konzentrationen in einer korrosiven Umgebung die Korrosionsrate senkt. Die Verwendung von Korrosionsinhibitoren ist weit verbreitet und etabliert. Der bei Armierungsstahl in Beton am häufigsten eingesetzte Korrosionsinhibitor ist Calciumnitrit.

5 Es wurden auch bereits cyclische Amine wie Dicyclohexylamin verwendet. Diese Inhibitoren werden normalerweise vorbeugend eingesetzt und in die Aufschlämmung zur Herstellung des Betons (Frischbeton) gemischt.

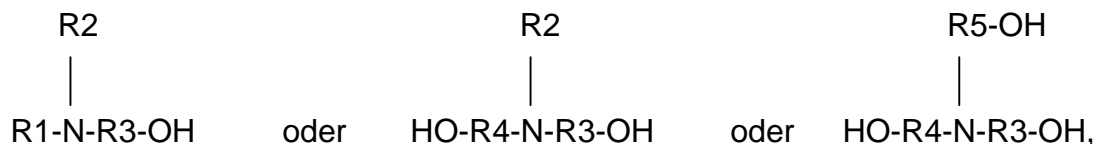
10 Die von der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe besteht darin, verbesserte Korrosionsinhibitoren für Armierungsstahl in Beton zu finden, die einen wirksamen Schutz gegen die Korrosion des Armierungsstahls bieten. Ferner müssen die Inhibitoren für die vorbeugende Behandlung von Armierungsstahl in neuen Betonbauten und die Behandlung bestehender Betonbauten bei Reparaturarbeiten geeignet sein, um die weitere Korrosion weitgehend einzudämmen.

15

#### Zusammenfassende Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren bestehen aus zwei Komponenten.

20 Die erste Komponente ist ein Alkanolamin der Formel



25

wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1- bis C6-Alkyl oder C4- bis C6-Cycloalkyl sind und R3, R4 und R5 unabhängig voneinander C2- bis C6-Alkylen oder C4- bis C6-Cycloalkylen sind.

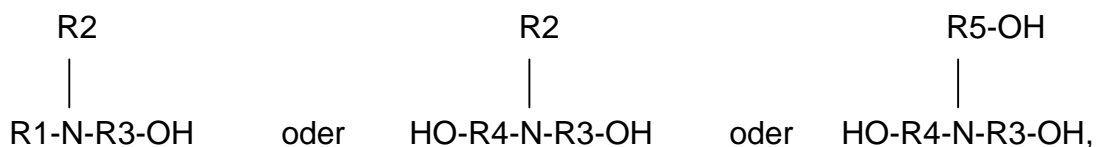
30 Die zweite Komponente ist ein Alkalimetallnitrit oder ein Erdalkalimetallnitrit.

Die vorliegenden Korrosionsinhibitoren können in Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Stahlarmerungen in Beton verwendet werden, wobei der genannte Korrosionsinhibitor dem Frischbeton zugesetzt wird, der Inhibitor in einer Polymer-Schutzschicht auf der Stahlarmerung enthalten, oder ein den Korrosionsinhibitor  
5 enthaltendes Gemisch auf einen bestehenden Betonbau aufgebracht wird.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt somit einen Korrosionsinhibitor zur Hemmung der  
10 Korrosion von Stahlarmerungen in einem Betonbau bereit.

Das Alkanolamin und das Nitrit sind vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 5:1 und 1:5 zu verwenden. Der erfindungsgemäße Korrosionsinhibitor ist eine  
15 Mischung eines Alkanolamins der Formel



20 (wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1- bis C6-Alkyl oder C4- bis C6-Cycloalkyl sind und R3, R4 und R5 unabhängig voneinander C2- bis C6-Alkylen oder C4- bis C6-Cycloalkylen sind) mit einem Alkalimetallnitrit oder einem Erdalkalimetallnitrit.

25 Ausgezeichnete Ergebnisse sind erzielt worden, wenn das Alkanolamin aus 3-Amino-1-propanol, 2-Aminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol oder Triethanolamin ausgewählt wurde. Das Nitrit wird vorzugsweise aus Natrium- oder Calciumnitrit ausgewählt.

30 Die vorliegenden Korrosionsinhibitoren haben sich beim Einsatz in den Standardverfahren zum vorbeugenden Schutz von Armierungsstahl als hochwirksam erwiesen und eignen sich auch für die Sanierung von Betonbauten, indem die Korrosionsrate des Armierungsstahls in bestehenden Betonbauten gesenkt wird.

35

Es sind zwei Standardverfahren bekannt, bei denen Korrosionsinhibitoren zum vorbeugenden Korrosionsschutz von Stahlarmierungen eingesetzt werden.

Das erste Verfahren umfaßt die Zugabe des Korrosionsinhibitors zum Frischbeton, der für den Bau verwendet werden soll.

Die Menge des Korrosionsinhibitors, die dem Frischbeton zugesetzt wird, bewegt sich normalerweise zwischen 0,01 und 1 Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht des Frischbetons. Bei diesem Verfahren wird der Korrosionsinhibitor in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst und dann dem Beton beigemischt.

Das zweite vorbeugende Standardverfahren zur Hemmung der Korrosion von Stahlarmierungen in Beton besteht in der Beschichtung der Stahlarmierungen mit einem Polymerharz und der anschließenden Einbettung des beschichteten Stahls in den Beton. Die Polymerbeschichtung soll den Zugang der aggressiven Chlorid-Ionen zum Metall einschränken. Die Korrosionsrate des Metalls kann weiter gesenkt werden, wenn die Beschichtung einen Korrosionsinhibitor enthält.

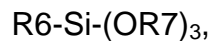
Das Beschichtungsgemisch basiert vorzugsweise auf einem Alkydharz. Ein Alkydharz ist ein Kunstharz, das aus einer Dicarbonsäure und einem Diol oder Triol hergestellt wird. Ein besonders guter Korrosionsschutz wurde bei Verwendung eines Gemischs aus 10 - 15 Gew.-% Alkydharz, 10 - 20 Gew.-% Butylglycol und 4 - 9 Gew.-% des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitors in deionisiertem Wasser erzielt. Vorzugsweise enthält das Gemisch auch bis zu 1 Gew.-% eines Tensids, um die Beschichtungseigenschaften zu verbessern.

Ein weiteres Verfahren, bei dem der vorliegende Korrosionsinhibitor eingesetzt werden kann, ist ein Verfahren zur Sanierung von Betonbauten. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche eines Festbetonbaus mit einem wäßrigen Gemisch imprägniert, das den vorliegenden Korrosionsinhibitor enthält. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß der vorliegende Korrosionsinhibitor in den Beton eindringen und zu den Stahlarmierungen gelangen und so die Korrosionsrate der Stahlarmierungen auf ein akzeptables Maß senken kann.

Verglichen mit den bisherigen Standardverfahren zur Sanierung von Betonbauten ist dieses Verfahren wirtschaftlich sehr vorteilhaft. Bei den üblichen Sanierungsverfahren wird stets der Oberflächenbereich des Betonbaus abgetragen, um die der Oberfläche nächstgelegene Stahlarmerung freizulegen, die immer am stärksten korrodiert ist. Dann  
5 wird die Stahlarmerung gereinigt oder ausgetauscht und neuer Frischbeton aufgebracht, um den entfernten Beton zu ersetzen. Das vorliegende Sanierungsverfahren ist gegenüber diesen Standardverfahren sehr wirtschaftlich, weil dabei kein Beton entfernt werden muß.

10 Das beim Sanierungsverfahren verwendete korrosionshemmende wäßrige Gemisch wird vorzugsweise mit einem Pinsel, einer Farbrolle oder einem Sprühgerät auf die Betonoberfläche aufgetragen. Üblicherweise werden insgesamt 200 - 2000 g/m<sup>2</sup> des Gemischs, vorzugsweise 300 - 1000 g/m<sup>2</sup> verwendet. Das Gemisch enthält vorzugsweise als weitere Komponente ein Alkylalkoxysilan der folgenden Formel:

15



wobei R<sub>6</sub> C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl und R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl ist.

20 Diese Alkylalkoxysilane sind im Handel erhältlich und erzeugen, wie in der Fachwelt bekannt ist, eine hydrophobe Schicht an der Außenseite von Betonbauten. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß diese hydrophobe Schicht, wenn sie den vorliegenden Korrosionsinhibitor enthält, das Eindringen aggressiver Chlorid-Ionen in den Betonbau reduziert und den Korrosionsschutz verbessert. Das Gemisch kann auch  
25 ein Tensid umfassen, das bei gemeinsamer Verwendung mit dem Alkylalkoxysilan und dem vorliegenden Korrosionsinhibitor den Korrosionsschutz noch weiter verbessert.

Ein bevorzugtes Gemisch für die Verwendung in einem Sanierungsverfahren umfaßt  
10 - 20 Gew.-% des vorliegenden Korrosionsinhibitors, 15 - 25 Gew.-% Alkylalkoxysilan  
30 und 1 - 5 Gew.-% Tensid; Rest: Wasser.

## Beispiele

### Beispiel 1:

- 5 Erste Tests wurden in einer Lösung durchgeführt, mit der die Flüssigkeit in einem Betonbau simuliert wird. Verwendet wurde dabei eine gesättigte Calciumhydroxidlösung mit einer Chloridkonzentration von 0,1 M. Einige der getesteten Lösungen enthielten die handelsüblichen Korrosionsinhibitoren Dicyclohexylamin und Calciumnitrit, andere enthielten erfindungsgemäße Korrosionsinhibitoren; von allen Korrosionsinhibitoren
- 10 wurde jeweils 1 g/l verwendet. Bei den getesteten Alkanolamin-Nitrit-Inhibitoren betrug das Mischungsverhältnis stets 1:1 bezogen auf das Gewicht der beiden Komponenten. In die Lösung wurden genau abgewogene Stäbe aus Kohlenstoffstahl mit einer Oberfläche von 5 cm<sup>2</sup> getaucht. Nach 30 Tagen wurden die Stäbe der Lösung entnommen, unter fließendem Wasser abgespült, bei 60 °C getrocknet und erneut
- 15 gewogen. Die Korrosionsrate wurde anhand der Daten zum Gewichtsverlust berechnet; je niedriger der Wert, um so wirksamer der Inhibitor.

Inhibitor	Korrosionsrate (Mikrometer/Jahr)
Keiner	11,7
Calciumnitrit	5,3
Dicyclohexylamin	3
Calciumnitrit + Triethanolamin	0,5
Calciumnitrit + 2-Aminoethanol	1
Calciumnitrit + 2-(Cyclohexylamino)ethanol	1,5
Natriumnitrit + 2-Aminoethanol	0,75

Der vorliegende Korrosionsinhibitor senkt somit wirksamer als bekannte Korrosionsinhibitoren die Korrosionsrate von Kohlenstoffstahl in dieser Lösung.

Beispiel 2:

In diesem Beispiel wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren zur Senkung der Korrosionsraten untersucht.

5

Dazu wurde ein Frischbeton aus Zement (300 kg), Sand (550 kg) und Wasser (150 l) angesetzt und in Proben unterteilt.

In einer Testreihe (Restreihe A) wurden die nachstehend aufgeführten  
10 Korrosionsinhibitoren den Frischbetonproben in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Frischbetons zugesetzt.

In einer weiteren Testreihe (Testreihe B) wurde ein Armierungsstab aus Kohlenstoffstahl  
15 30 Sekunden lang in eine wäßrige Harzlösung getaucht, die aus 12 Gew.-% Alkydharz, 15 Gew.-% Butylglykol, 7 Gew.-% Korrosionsinhibitor (sofern verwendet) und zum Rest aus Wasser bestand. Anschließend wurde der Stab der Lösung entnommen und  
24 Stunden lang getrocknet.

Bei den getesteten Alkanolamin-Nitrit-Inhibitoren betrug das Mischungsverhältnis stets  
20 1:1 bezogen auf das Gewicht der beiden Komponenten.

Bei jedem der Versuche wurde eine Probe des Frischbetons um einen Stab aus Kohlenstoffstahl gegossen und das Erhärten des Betons abgewartet. Dann wurde die Betonprobe in eine wäßrige Lösung mit einer Chloridkonzentration von 0,5 M  
25 eingetaucht. Die Messung der korrosionshemmenden Wirkung der getesteten Korrosionsinhibitoren wurde elektrochemisch nach dem in der ASTM-Norm G-5 festgelegten Verfahren vorgenommen. Die Proben wurden 3 Monate lang überwacht, und es wurde die durchschnittliche Korrosionsrate in diesem Zeitraum ermittelt.

Testreihe A

Im Frischbeton verwendeter Inhibitor	Korrosionsrate (Mikrometer/Jahr)
Keiner	200
Calciumnitrit	33
Calciumnitrit + Triethanolamin	10
Calciumnitrit + 2-Aminoethanol	18

Testreihe B

Beschichtete Stahlarmierungen	Korrosionsrate (Mikrometer/Jahr)
Alkydharzbeschichtung ohne Korrosionsinhibitor	20
Alkydharzbeschichtung mit Calciumnitrit und Triethanolamin	1

Beispiel 3:

In diesem Beispiel wurde die Verwendung der vorliegenden Korrosionsinhibitoren bei der Sanierung von Betonbauten untersucht.

5

Es wurde eine Reihe identischer, von ausgehärtetem Beton umgebener Kohlenstoffstahlstäbe nach dem Verfahren von Beispiel 2 hergestellt. Dabei wurden dem Frischbeton keine Korrosionsinhibitoren zugesetzt, und es wurde keine Schutzbeschichtung auf die Stahlarmerungen aufgetragen. Jede Betonprobe wurde dann in eine wäßrige Lösung mit einer Chloridkonzentration von 0,5 M eingetaucht und 6 Monate lang ungehindert der Korrosion ausgesetzt. Nach Ablauf dieser 6 Monate wurde das Korrosionspotential der Stahlstäbe elektrochemisch bestimmt. Die Proben wurden anschließend der Flüssigkeit entnommen, unter Verwendung einer Farbrolle mit 500 g/m<sup>2</sup> eines der nachstehenden Gemische I - VII beschichtet und wieder in die Chloridlösung eingetaucht. Für jede Probe wurde dann das Korrosionspotential in bezug auf eine standardisierte Kalomel-Elektrode verfolgt: Je höher (d. h. je weniger negativ) der Wert des Korrosionspotentials war, um so niedriger war die Korrosionsrate. Ein Wert für das Korrosionspotential in bezug auf die standardisierte Kalomel-Elektrode, der oberhalb von -200 mV liegt (z. B. -150 mV), weist auf einen sehr guten Korrosionsschutz hin. Ein Wert von -700 mV ist charakteristisch für eine starke Korrosion einer Stahlarmerung ohne Korrosionsschutz.

20

Gemisch I: Wasser 100 Gew.-%.

Gemisch II: Calciumnitrit 5 Gew.-%, Triethanolamin 5 Gew.-%, Wasser 90 Gew.-%.

Gemisch III: Natriumnitrit 5 Gew.-%, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol 5 Gew.-%, Wasser 90 Gew.-%.

Gemisch IV: Calciumnitrit 5 Gew.-%, Triethanolamin 5 Gew.-%, Hydrosilox 20 Gew.-%, Wasser 70 Gew.-%.

Gemisch V: Calciumnitrit 5 Gew.-%, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol 5 Gew.-%, Hydrosilox 20 Gew.-%, Wasser 70 Gew.-%.

Gemisch VI: Calciumnitrit 5 Gew.-%, Triethanolamin 5 Gew.-%, Hydrosilox 20 Gew.-%, Proclean 2 Gew.-%, Wasser 68 Gew.-%.

Gemisch VII: Calciumnitrit 5 Gew.-%, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol 5 Gew.-%, Proclean 2 Gew.-%, Hydrosilox 20 Gew.-%, Wasser 68 Gew.-%.

Proclean ist ein handelsübliches Tensid; Hydrosilox ist eine handelsübliche Mischung von Alkylalkoxysilanen, die vorwiegend aus Alkyltriethoxysilanen der Formel  $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  besteht, wobei R C8- bis C10-Alkyl ist.

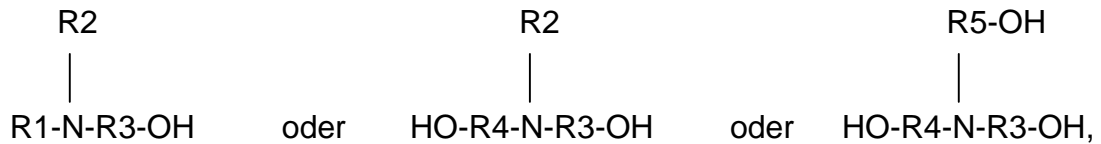
Gemisch Nr.	Korrosionspotential (mV) vor Beschichtung und nach 1, 30 bzw. 60 Tagen			
	1 Tag	30 Tage	60 Tage	60 Tage
I	- 700	- 710	- 705	- 690
II	- 710	- 180	- 210	- 500
III	- 715	- 170	- 200	- 350
IV	- 705	- 190	- 160	- 210
V	- 700	- 150	- 190	- 220
VI	- 700	- 180	- 150	- 160
VII	- 705	- 170	- 140	- 130

Diese Tests zeigen, daß die vorliegenden Korrosionsinhibitoren sehr wirksam für die Sanierung von Betonbauten sind.

## ANSPRÜCHE

1. Korrosionsinhibitor für Stahlarmierungen in Beton, enthaltend

ein Alkanolamin der Formel



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1- bis C6-Alkyl oder C4- bis C6-Cycloalkyl sind und R3, R4 und R5 unabhängig voneinander C2- bis C6-Alkylen oder C4- bis C6-Cycloalkylen sind,

und ein Alkalimetallnitrit oder ein Erdalkalimetallnitrit.

2. Korrosionsinhibitor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin aus 3-Amino-1-propanol, 2-Aminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol oder Triethanolamin ausgewählt wird.
3. Korrosionsinhibitor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nitrit aus Natrium- oder Calciumnitrit ausgewählt wird.
4. Korrosionsinhibitor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen dem Alkanolamin und dem Nitrit 5:1 bis 1:5 beträgt.

## **Anlage 2 (Bescheid)**

1. Dokument 1 (s. Absatz 5 und Ansprüche) offenbart die in den Ansprüchen 1 - 4 definierten Korrosionsinhibitoren. Das Dokument offenbart außerdem deren Verwendung in Harzbeschichtungen zur korrosionsvorbeugenden Behandlung von Stahlarmierungen. Ferner offenbart es die Verwendung dieser Beschichtungen bei der Sanierung eines Betonbaus mit korrodierten Armierungen.
2. Dokument 2 (s. Ansprüche und Absatz 3) offenbart auch die vorliegenden Korrosionsinhibitoren sowie ihre Verwendung in Frischbeton.
3. Somit sind die Dokumente 1 und 2 für den Gegenstand der Ansprüche 1 - 4 neuheitsschädlich (Art. 52 (1), 54 (1) und 54 (2) EPÜ).
4. Wenn der Anmelder die Anmeldung aufrechterhalten möchte, sollten neue Ansprüche eingereicht werden, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen. Dabei ist darauf zu achten, daß die neuen Ansprüche die Erfordernisse des EPÜ in bezug auf Neuheit, erfinderische Tätigkeit, Klarheit und gegebenenfalls Einheitlichkeit der Erfindung erfüllen (Art. 54, 56, 84 und 82 EPÜ). Der Anmelder sollte ferner sicherstellen, daß die Anmeldung nicht in der Weise geändert wird, daß ihr Gegenstand über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Art. 123 (2) EPÜ).
5. Im Antwortschreiben sollten der Unterschied zwischen den neuen Ansprüchen und dem Stand der Technik und dessen Bedeutsamkeit herausgearbeitet werden. Außerdem sollte die Erfindung so dargestellt werden, daß danach die technische Aufgabe, die gegenüber dem Stand der Technik gelöst wird, und die vorgeschlagene Lösung sowie der Standpunkt des Anmelders zur Frage der erfinderischen Tätigkeit (Regel 27 (1) c) EPÜ und Richtlinien C-IV, 9.5) eindeutig verstanden werden können.
6. In einem unabhängigen Anspruch sind alle zur Angabe der Erfindung notwendigen Merkmale deutlich anzuführen (Richtlinien C-III, 4.4). D. h. jeder unabhängige Anspruch muß alle für die Lösung der Aufgabe, die der Erfindung zugrunde liegt, wesentlichen Merkmale enthalten.

7. Damit leichter geprüft werden kann, ob der Gegenstand der neuen Ansprüche über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht, sollte der Anmelder genau angeben, aus welchen Passagen der ursprünglichen Anmeldung die vorgeschlagenen Änderungen hervorgehen (Art. 123 (2) EPÜ, Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4).
  
8. Es wird empfohlen, die Beschreibung erst dann an die neuen Ansprüche anzupassen, wenn die Prüfungsabteilung den Anspruchssatz für zulässig befunden hat.

### Anlage 3 (Dokument 1)

#### Verbesserung des Korrosionsschutzes von Stahlbetonbauten

Diese Erfindung bezieht sich auf Verbesserungen des Korrosionsschutzes von Stahlbetonbauten wie Gebäuden oder Brücken und die Sanierung derartiger bereits  
5 korrodierter Bauten.

Unter der Einwirkung von Chlorid-Ionen verfallen Betonbauten langsam im Laufe der Jahre. Dies ist im wesentlichen durch die Korrosion der Stahllarmierung bedingt, die ihrerseits die Bindung an den Beton zerstört, was zum Zerfall eines Baus führt.  
10

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Stahllarmierungen und zur Sanierung korrodierter Betonbauten.

Mit dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von  
15 Stahllarmierungen bereitgestellt, das die Beschichtung der Stahllarmierungen vor ihrer Einbettung in den Betonbau umfaßt. Des weiteren wird ein Verfahren zur Sanierung von Betonbauten bereitgestellt, das die folgenden Schritte aufweist: Erstens wird Beton entfernt, um die korrodierten Armierungen freizulegen; zweitens werden die Armierungen durch Sandstrahlen gereinigt und stark korrodierte Armierungsstäbe  
20 gegebenfalls ausgetauscht; drittens werden die Stahllarmierungen mit dem Beschichtungsgemisch behandelt; zuletzt wird neuer Beton aufgebracht.

Das in den beiden vorgenannten Verfahren verwendete Beschichtungsgemisch enthält  
25 10 - 15 Gew.-% Alkydharz, 10 - 20 Gew.-% Butylglycol, 4 - 9 Gew.-% einer Mischung aus Natrium- oder Calciumnitrit und einem Alkanolamin in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 und der Rest deionisiertes Wasser. Außerdem umfaßt dieses Gemisch vorzugsweise bis zu 1 Gew.-% eines Tensids zur Verbesserung seiner Beschichtungseigenschaften. Es kann jedes beliebige Alkanolamin verwendet werden; angesichts ihrer Erhältlichkeit im Handel und ihrer niedrigen Kosten wird eine der  
30 folgenden Verbindungen bevorzugt: 3-Amino-1-propanol, 2-Aminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol oder Triethanolamin.

Die Beschichtung wird vorzugsweise vorbeugend auf die Stahlarmierungen aufgetragen, indem die Stäbe zwischen 10 Sekunden und 1 Minute lang in die Beschichtungslösung eingetaucht werden.

- 5 Bei der Anwendung des Sanierungsverfahrens werden Handwerkzeuge oder kraftgetriebene Werkzeuge zum Entfernen des alten Betons und zum Sandstrahlen der Armierungsstäbe eingesetzt; das Auftragen der Beschichtung und das Aufbringen von frischem Beton erfolgen aber vorzugsweise manuell. Beim Aufbringen des Betons kann mit mehreren Schichten Beton gearbeitet werden.

10

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die nach den erfindungsgemäßen Verfahren korrosionsgeschützten bzw. sanierten Bauten dank des besonderen Schutzes durch unser Beschichtungsgemisch eine höhere Lebensdauer aufweisen.

## ANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Schutz von Betonbauten gegen Korrosion, dadurch gekennzeichnet, daß die Stahlarmierungsstäbe vor ihrem Einbau in den Bau mit dem folgenden Gemisch beschichtet werden:

10 - 15 Gew.-% Alkydharz

10 - 20 Gew.-% Butylglycol

4 - 9 Gew.-% Natrium- oder Calciumnitrit und Alkanolamin im

Gewichtsverhältnis 1:1

0 - 1 Gew.-% Tensid

Rest: deionisiertes Wasser

2. Verfahren zur Sanierung von Betonbauten, enthaltend die folgenden Schritte:  
Entfernung von Beton, um die korrodierten Armierungen freizulegen; Reinigung der Stahlarmierungen durch Sandstrahlen und gegebenenfalls Austausch stark korrodierter Armierungsstäbe; Beschichtung der Stahlarmierungen mit dem folgenden Beschichtungsgemisch:

10 - 15 Gew.-% Alkydharz

10 - 20 Gew.-% Butylglycol

4 - 9 Gew.-% Natrium- oder Calciumnitrit und Alkanolamin im

Gewichtsverhältnis 1:1

0 - 1 Gew.-% Tensid

Rest: deionisiertes Wasser

und Aufbringen von Beton auf die beschichtete Stahlarmierung.

## Anlage 4 (Dokument 2)

### Korrosionsbeständiger Beton

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von Betonbauten und insbesondere der darin eingebetteten Stahlgewürmungen vor Korrosion.

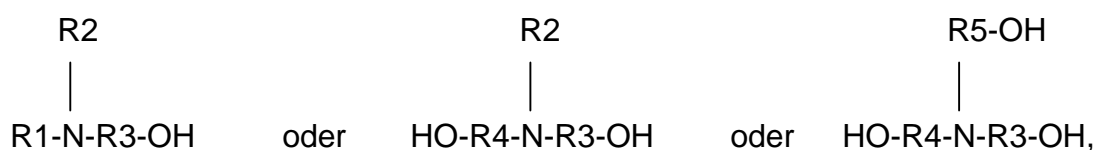
5

Beton unterliegt erheblicher Korrosion, und dies in erster Linie aufgrund von Chlorid-Ionen, die in Konzentrationen jenseits eines bestimmten Grenzwerts die Bauten früher oder später zerstören. Die Sanierung von korrosionsbedingten Bauschäden, an beispielsweise Brücken ist nicht nur kostspielig, sondern beweist auch, daß die  
10 bekannten Schutzmaßnahmen gegen Korrosion auf Dauer nicht befriedigen.

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Betons bereitgestellt, bei dem vor dem Erhärten dem Frischbeton 0,01 bis 1 Gewichtsprozent eines Gemischs aus Natrium- oder Calciumnitrit  
15 und einem Alkanolamin zugesetzt wird.

Das Gemisch wird vorzugsweise in wäßriger, gesättigter Lösung zugesetzt.

Das Gemisch ist vorzugsweise eine Mischung eines Alkanolamins der Formel  
20



25

wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1- bis C6-Alkyl oder C4- bis C6-Cycloalkyl sind und R3, R4 und R5 unabhängig voneinander C2- bis C6-Alkylen oder C4- bis C6-Cycloalkylen sind, mit Natrium- oder Calciumnitrit.

Ausgezeichnete Ergebnisse sind erzielt worden, wenn das Alkanolamin aus 3-Amino-1-propanol, 2-Aminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol oder Triethanolamin ausgewählt wird.

5

Das Alkanolamin und das Nitrit sind vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 5:1 und 1:5 zu verwenden.

### Beispiel

10

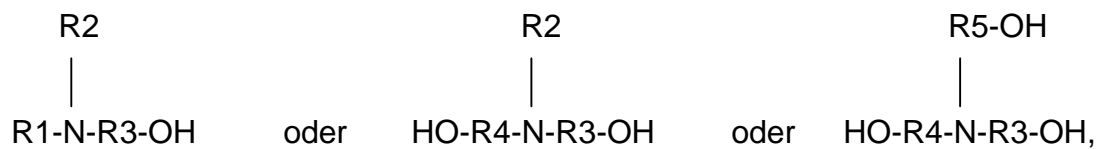
Eine Mischung in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 aus Natriumnitrit und 2-Aminoethanol in wässriger, gesättigter Lösung wurde in einer Menge von 0,2 Gew.-% dem Frischbeton zugesetzt. Dieser Frischbeton wurde über eine Armierungsmatte aus Stahl gegossen und aushärten gelassen. Dann wurde ein identisches Bauteil aus Beton hergestellt, dem weder Nitrit noch Alkanolamin zugesetzt worden waren. Die Bauteile wurden mit einer gesättigten Natriumchloridlösung eingesprüht und dann 12 Monate lang im Freien gelagert. Anschließend wurde der Beton entfernt, und die Stahlarmierungen wurden untersucht. Die Armierung im Beton, der das vorliegende korrosionshemmende Gemisch enthielt, wies nur geringfügige Korrosion auf, während die Stahlarmierung im Beton ohne das Gemisch stark korrodiert war.

15

20

## ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigem Beton, dadurch gekennzeichnet, daß dem Frischbeton vor dem Erhärten 0,01 bis 1 Gew.-% eines Gemischs bestehend aus Natrium- oder Calciumnitrit und einem Alkanolamin zugesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Gemisch eine Mischung eines Alkanolamin der Formel



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1- bis C6-Alkyl oder C4- bis C6-Cycloalkyl sind und R3, R4 und R5 unabhängig voneinander C2- bis C6-Alkylen oder C4- bis C6-Cycloalkylen sind, mit Natrium- oder Calciumnitrit ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin aus 3-Amino-1-propanol, 2-Aminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-[(1,1-Dimethylethyl)amino]ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol oder Triethanolamin ausgewählt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin und das Nitrit in einem Gewichtsverhältnis zwischen 5:1 und 1:5 verwendet werden.