



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 317 803**

(21) Número de solicitud: 200802742

(51) Int. Cl.:

G01N 17/02 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **26.09.2008**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2009**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.04.2009

(71) Solicitante/s: **MEDICIONES Y CORROSIÓN, S.A.**
Avda. Vicente Sans Vaynat, s/n
12006 Castellón, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

(72) Inventor/es: **Suay Antón, Julio;**
García Espallargas, Santiago Juan;
Gracenea Zapirain, José Javier y
Galván Sierra, Juan Carlos

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

(54) Título: **Sistema y método de evaluación de la protección antcorrosiva de recubrimientos orgánicos.**

(57) Resumen:

Sistema y método de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos con medios de medida (1) que incluyen un potenciómetro/galvanómetro, y un equipo de impedancias Zahner, un analizador de frecuencias de respuesta (2) conectado a los primeros medios de medida (1), y una unidad lógica de procesamiento (5) para el control y programación del ensayo, conectándose los primeros medios de medida (1) a una celda electroquímica (4) dentro de una caja de Faraday (3). La celda electroquímica (4) tiene al menos tres electrodos, una plancha pintada a ensayar (42), y un electrólito conductor de iones, consistiendo los tres electrodos en un primer electrodo de referencia (46) Ag/AgCl, un segundo contraelectrodo (44, 50) de geometría circular con orificio central y espesor laminado, o bien definiendo un cilindro, y un tercer electrodo de trabajo (48) o sustrato de la plancha pintada (42).

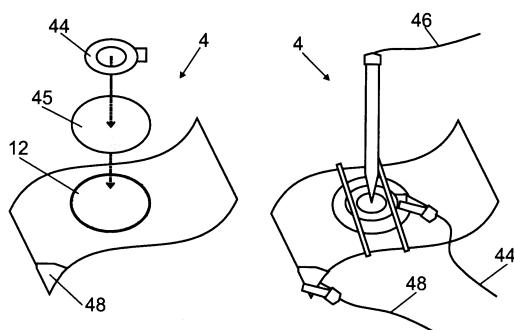


FIG. 2a

DESCRIPCIÓN

Sistema y método de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos.

5 Objeto de la invención

Un primer aspecto de la presente invención es presentar un nuevo sistema y método de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos aplicados sobre metal. En concreto, el método que se describe a continuación proporciona información objetiva sobre las propiedades anticorrosivas de un sistema orgánico en menos de 24 horas, pudiéndose obtener datos sobre sus propiedades barrera y de la adhesión al substrato metálico. El método objeto de la invención consiste en la aplicación de ciclos que están compuestos por una combinación de medidas de impedancia electroquímica, polarizaciones catódicas y ensayos de relajación de potenciales.

En un segundo objeto de la presente invención se describe un nuevo diseño de celda electroquímica necesaria para el desarrollo del método objeto de la invención y, por tanto, parte integrante del sistema. Esta celda permite el desarrollo de todo tipo de ensayos electroquímicos, tales como impedancia electroquímica, ensayos de polarización y otros. La celda presenta como principal novedad el permitir realizar cómodamente ensayos electroquímicos sobre todo tipo de superficies de geometría compleja.

20 Antecedentes de la invención

La corrosión electroquímica es el principal mecanismo de corrosión ambiental en los metales (acero, aluminio...), causando elevados costes económicos. Para evitar que se produzca este tipo de corrosión es necesario eliminar uno de los cuatro componentes necesarios que la posibilitan: la existencia de un ánodo, un cátodo, un electrolito (medio conductor del movimiento iónico) y la conexión eléctrica entre cátodo y ánodo que posibilite el paso de electrones entre los dos primeros. Dentro de las múltiples soluciones de protección anticorrosiva de los metales, el uso de recubrimientos orgánicos es el más extendido debido a su relativo bajo coste, su amplio rango de acabados y la gran variedad de métodos de aplicación y formas que estos pueden presentar, como líquidas, polvos, cataforesis, entre otros, haciendo así que rara vez se presente como problema el tamaño o forma del metal a recubrir. Los recubrimientos orgánicos suelen estar formados por un ligante o vehículo, un entrecruzante, y pigmentos o cargas, aunque se les puede incluir, a fin de modificar las propiedades del sistema, otros componentes como plastificantes, catalizadores, etc.

Los mecanismos por los cuales los recubrimientos orgánicos ofrecen protección anticorrosiva de los substratos metálicos son principalmente dos: protección barrera, que se puede incrementar incluyendo pigmentos o cargas, y protección por adherencia, que se considera el principal mecanismo de protección anticorrosiva. Estos dos mecanismos pueden ser complementados a su vez con la introducción de pigmentos inhibidores, con diferentes estrategias de protección.

Una vez aplicados los recubrimientos se debe evaluar su protección anticorrosiva. Tradicionalmente se han empleado para ello métodos de exposición ambiental con posterior inspección visual o bien métodos acelerados tradicionales como niebla salina, cámara climática o ensayos combinados, realizando posteriormente al ensayo la inspección visual, por pelado. Sin embargo, estos ensayos normalizados por la norma ISO7253 requieren de enormes tiempos de exposición, que van de las varias semanas a los varios meses, son caros de realizar, generalmente son subjetivos, y a su vez ofrecen poca o ninguna información sobre los procesos de corrosión.

Como respuesta a estos problemas aparecen nuevos métodos de ensayo que pretenden explicar los procesos de corrosión que tienen lugar en el sistema. Así, aparecen métodos como la polarización catódica, el ruido electroquímico, y sobre todo los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS. La técnica EIS empieza a emplearse sobre los años 90, sobre todo a escala de laboratorio, aunque algunas empresas importantes empiezan a utilizar dicha técnica. Las nuevas técnicas ofrecen resultados más o menos fiables a la vez que ofrecen información sobre los procesos de corrosión que tienen lugar en el recubrimiento y la interfase del sistema metal-recubrimiento. Sin embargo, estos nuevos métodos basados en la electroquímica son difíciles de emplear a escala industrial y pueden requerir elevados tiempos para la obtención de resultados fiables, que en ocasiones puede llegar a un buen número de meses.

Por todo lo expuesto, en la presente invención se plantea un método de evaluación acelerada de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos orgánicos basada en ensayos electroquímicos, aplicable a diferentes substratos metálicos, de superficies planas y curvas, empleando celdas electroquímicas de tres electrodos, y mostrando como los resultados obtenidos pueden ser analizados a fin de determinar las características barrera y de adherencia de los recubrimientos, siendo los resultados obtenidos similares a aquellos obtenidos por ensayos tradicionales como niebla salina.

Descripción de la invención

La presente invención propone un sistema y método de evaluación de propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre substratos metálicos, como por ejemplo, acero y aluminio, entre otros. En un primer aspecto de la presente invención, este documento contiene la descripción del dispositivo experimental necesario para llevar a cabo los ensayos, incluyendo el nuevo diseño de una celda electroquímica capaz de evaluar superficies que

no sean planas, la forma de operar, la forma de analizar los resultados y el tratamiento de los mismos para obtener información sobre la calidad del recubrimiento, especialmente en cuanto a sus propiedades de barrera y adherencia. Adicionalmente, en el presente documento se sientan las bases sobre la forma de analizar las características del recubrimiento en cuanto a su protección frente a la corrosión, y de cómo correlacionar estos resultados con aquellos obtenidos mediante ensayo de resistencia a niebla salina. De esta forma se pueden obtener resultados de la protección frente a la corrosión del recubrimiento en tan sólo 24 horas reduciendo enormemente el tiempo y subjetividad de las técnicas habituales.

El método de la invención está basado en el fallo de los mecanismos de protección que los recubrimientos orgánicos anticorrosivos ofrecen en la lucha contra la corrosión: propiedad barrera y adherencia. En concreto, se basa en la resistencia que ofrece un recubrimiento a la creación de ampollas y de-laminarse del substrato metálico en condiciones ambientales (corrosión electroquímica). La presente invención emplea ciclos de medida que se aplican al substrato recubierto, ciclos compuestos de una medida de espectroscopía de impedancia (en adelante, en siglas inglesas EIS), una polarización catódica y un ensayo de relajación de potenciales, en un total de seis ciclos, aunque puede ser variable, realizando el ensayo en el entorno de 24 horas. De esta forma se puede obtener información sobre los procesos de corrosión, resistencia que el material ofrece a la delaminación y la generación de ampollas y, en general, información sobre la protección anticorrosiva que un recubrimiento ofrece al substrato metálico sobre el que está aplicado. Las principales ventajas que muestra la presente invención frente a otros métodos existentes son la velocidad de ensayo, reduciendo de meses a horas el tiempo de ensayo, el coste de ensayo y la objetividad de la información que proporciona, obteniéndose adicionalmente información acerca de los mecanismos de degradación del recubrimiento. Para la evaluación de las propiedades anticorrosivas se recurre a valores obtenidos de los ensayos EIS, como son el módulo de impedancia y la fase en grados en función de la frecuencia, los parámetros característicos obtenidos de modelizar los datos de impedancia mediante un circuito equivalente (resistencia al poro (R_{po}), capacitancia del recubrimiento (C_c), resistencia a polarización (R_p), y capacitancia de la doble capa (C_{dl})) y la relajación de potenciales de circuito abierto tras polarización ($E_{OCrelax}$) en función del tiempo. A su vez, se propone la forma de analizar los resultados obtenidos con el presente método frente a aquellos obtenidos por medio de ensayos tradicionales de niebla salina. Adicionalmente, se desarrolla una celda electroquímica curva, necesaria para la aplicación del ensayo para muestras de superficie compleja, independientemente de la forma superficial de la misma. Se trata de una celda para ensayos electroquímicos de todo tipo con configuración de tres electrodos aplicable a diferentes substratos metálicos de superficies planas y curvas, y de cualquier geometría aunque sea compleja.

Breve descripción de las figuras

A continuación se pasa a describir de manera muy breve una serie de dibujos que ayudan a comprender mejor la invención y que se relacionan expresamente con una realización de dicha invención que se presenta como un ejemplo no limitativo de ésta.

La figura 1 muestra un montaje del sistema de ensayo para la aplicación de los ciclos de medida al recubrimiento, así como el posterior tratamiento de datos.

La figura 2a muestra un modelo sencillo de celda electroquímica objeto de la presente invención.

La figura 2b muestra un modelo alternativo de celda electroquímica de la presente.

La figura 3 muestra una gráfica representativa del ciclo del método propuesto en la presente patente de invención, compuesto por una medida de impedancia electroquímica AC, una polarización catódica DC realizada a un potencial de -4V y aplicada 20 minutos, y una tercera medida de relajación de potenciales.

La figura 4 es una representación gráfica de los estados de degradación en el recubrimiento provocada en el método objeto de la presente invención, donde en la figura 4a se muestra el estado inicial, en la figura 4b la polarización catódica y en la figura 4c la relajación de potencial.

La figura 5 muestra un gráfico de Bode del módulo de impedancia y ángulo de fase como función de la frecuencia obtenido en las medidas EIS del método objeto de la presente invención, donde la figura 5a representa un sistema con buenas propiedades anticorrosivas y la figura 5b representa un sistema con malas propiedades anticorrosivas.

La figura 6a muestra un gráfico de relajación de potenciales de circuito abierto en función del tiempo de relajación para una muestra con buen comportamiento anticorrosivo tras realizar el ensayo (0, 2, y 4 ciclos).

La figura 6b representa un gráfico de relajación de potenciales de circuito abierto en función del tiempo de relajación para una muestra con mal comportamiento anticorrosivo tras realizar el ensayo (0, 2, y 4 ciclos).

La figura 7 muestra el circuito equivalente normalmente empleado para modelizar datos de impedancia obtenidos de ensayo EIS.

La figura 8 muestra el gráfico de Bode comparativo de 4 muestras a los 5 ciclos del método objeto de la presente invención.

ES 2 317 803 A1

La figura 9a muestra un gráfico de resistencia al poro (R_{po}) en función de los ciclos.

La figura 9b muestra un gráfico de capacitancia del recubrimiento (C_c) en función de los ciclos.

5 La figura 9c muestra un gráfico de resistencia a polarización (R_p) en función de los ciclos.

La figura 9d muestra un gráfico de capacitancia de la doble capa (C_{dl}) en función de los ciclos.

10 La figura 10 muestra un gráfico de relajación de potenciales de circuito abierto en función del tiempo de relajación para el ciclo 5 del método objeto de la invención. Comparación 4 muestras.

La figura 11 muestra un gráfico de ensayo de niebla salina: delaminación frente tiempo de exposición.

Realización preferente de la invención

15 En la figura 1 es posible observar el sistema experimental necesario para implementar el método objeto de la presente invención. Dicho sistema comprende, al menos:

unos primeros medios de medida 1 seleccionados entre:

20 un potenciómetro/galvanostato; y

un equipo de impedancias Zahner;

25 un analizador de frecuencias de respuesta 2 conectado a los primeros medios de medida; y

una unidad lógica de procesamiento 5 con los medios necesarios para su control y programación del ensayo;

30 Donde, además, los primeros medios de medida se conectan a una celda electroquímica 4 situada dentro de una caja de Faraday 3 para disminuir el nivel de interferencias externas.

Dicha celda electroquímica 4 comprende, a su vez y al menos:

35 una pluralidad de electrodos, preferentemente tres electrodos;

una plancha pintada a ensayar;

un electrolito conductor de iones; y

40 un soporte del sistema.

En el sistema objeto de la presente invención y, por tanto, para el desarrollo del método, es posible incluir dos tipos de celdas electroquímicas 4, una para superficies planas, de uso común y una segunda para superficies complejas de todo tipo, que definen el objeto de la presente invención.

45 La pluralidad de electrodos mencionada, se definen en la realización preferida como tres electrodos que son:

un primer electrodo de referencia 46 Ag/AgCl;

50 un segundo contraelectrodo 44 de geometría esencialmente circular con un orificio central, de carbono grafito, con un espesor laminado, o en forma de hoja, o bien definiendo un cilindro; y

un tercer electrodo de trabajo 48 o sustrato de la plancha pintada.

55 La celda electroquímica 4 para muestras de diferentes geometrías complejas se representa en la figura 2. Dicha celda comprende un primer elemento mojado 45 en un electrolito de NaCl al 3,5% por ejemplo, donde dicho elemento mojado puede ser un papel de filtro o una pequeña esponja. El primer elemento 45 se deposita sobre la superficie a ensayar 42 en la que se pretende realizar la medida sea cual sea su geometría. Posteriormente se dispone sobre este elemento el contraelectrodo 44, donde, por su orificio central, entrará en contacto el electrodo de referencia 46 con el primer elemento mojado 45 en electrolito. En todo caso, el electrodo de trabajo seguirá siendo el sustrato 41. El conjunto formado por el primer elemento 45 y el contraelectrodo 44 se sujetará al electrodo de trabajo por cualquier medio apto para ello.

Una segunda realización práctica de la celda electroquímica se puede observar en la figura 2b. Dicha celda comprende una pieza central 50 de metacrilato con forma cilíndrica con un taladro 51 igualmente cilíndrico en la parte central, de tal forma que sea apto para la recepción del electrodo de referencia 46. De forma adicional, comprende un segundo cilindro 52 pasante entre ambas caras superior e inferior, de diámetro reducido, que posibilita el paso de una conexión eléctrica para el contraelectrodo 44.

ES 2 317 803 A1

En la base del cilindro de metacrilato, se dispone el contraelectrodo 44 con ‘forma circular y un orificio central igualmente circular. Este orificio permitirá el contacto entre el electrodo de referencia 46 y el primer elemento humedecido 45. El contraelectrodo 44 se puede realizar bien en carbono grafito, bien en acero inoxidable. En cualquiera de los casos el espesor del contraelectrodo 44 ha de ser inferior a 1 mm. El contraelectrodo 44, por otra parte, irá pegado a la base del metacrilato para asegurar que en cualquiera de las posiciones posibles de medida, éste no se desprenda. Dispondrá además de una conexión cableada para possibilitar la conexión del resto del sistema con el contraelectrodo 44.

Bajo el contraelectrodo 44 situaremos el primer elemento humedecido 45 con un espesor máximo de 2 cm, que en cada una de las aplicaciones tendrá que ir empapada con el electrolito seleccionado para la realización de las medidas, en una gran variedad de casos, agua destilada y cloruro sódico al 3,5% en peso. Entre el contraelectrodo 44 y la esponja existe contacto eléctrico. La unión entre ambas piezas se realiza mediante papel adhesivo colocado en el lateral y de forma circular.

Finalmente, una pieza tronco-cónica 53 de material plástico de gran flexibilidad tipo caucho o similar y de espesor reducido se dispondrá entre la pieza de metacrilato y la superficie que se deseé medir. En la superficie inferior de la pieza de caucho se dispondrá de un anillo adhesivo de número de usos limitado, desecharable e intercambiable a lo largo de las medidas. Esta pieza es de utilidad para anclar la celda electroquímica a la superficie que se deseé medir.

El método objeto de la invención se basa en la provocación de un ciclo tensión- relajación al sistema formado por el recubrimiento y el metal para acelerar su degradación. Mediante esta técnica se fuerza el paso de los iones y electrolito a través del recubrimiento hasta alcanzar la interfase, detectándose de este modo los posibles fallos del recubrimiento, como delaminaciones o grietas, que otras técnicas no son capaces de detectar, a no ser en períodos muy largos de tiempo. El método es capaz de evaluar el comportamiento dieléctrico del material protector y principalmente su adherencia al sustrato.

El método es una combinación de medidas EIS en corriente alterna y polarizaciones catódicas en corriente continua, tomándose entre polarización y medida EIS un tiempo denominado de relajación, en el cual el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio tras el estrés provocado durante la polarización. El ciclo se puede repetir hasta la degradación del recubrimiento, o bien un número dado de ciclos para los que se pueden tener resultados comparativos entre diferentes sistemas.

La figura 3 muestra una gráfica de la evolución temporal de la potencia en un esquema de ensayo aplicando el método objeto de la invención. Las etapas que se observan son:

1.- Medida EIS al potencial libre de corrosión, donde, de esta forma, se obtiene la impedancia inicial del sistema recubrimiento-sustrato.

2.- Polarización catódica, donde se fuerza la entrada del electrolito e iones en el recubrimiento, así como que el sustrato metálico actúe como cátodo de forma que se promuevan las reacciones catódicas superficiales siempre que el agua y otros elementos como el oxígeno alcancen la interfase, dando lugar a la producción de hidrógeno y diferentes especies en función del pH. Su finalidad es provocar la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato. En un ejemplo de aplicación, para pinturas en polvo se aplicó un potencial de -2V, mientras que en pinturas cataforéticas, por ser de una calidad mucho mayor, se emplearon -4V de polarización, ambas durante un tiempo de 20 min.

3.- Período de estabilización. Durante la polarización se deja que el sistema se estabilice durante un periodo determinado. Se considera que el sistema es estable cuando el potencial a circuito abierto lo es. Al final del periodo de estabilización el potencial de corrosión será diferente, por norma general menor, al obtenido en la anterior medida EIS. Este tiempo se ha determinado experimentalmente para todos los ensayos como de 10800 segundos.

4.- Medida EIS al potencial libre de corrosión en corriente alterna. Tras la relajación se mide la nueva impedancia del sistema, obteniendo así la variación del sistema tras la polarización.

Esta secuencia de ensayos se programa en un equipo de medidas potenciómetro 1 conectado a un analizador de frecuencias de respuesta 2, de tal forma que se repite el ciclo polarización catódica-relajación de potenciales-medida EIS automáticamente hasta seis veces, llegando a un tiempo de ensayo máximo de 24 horas.

El método tiene su base teórica en la influencia que la reacción catódica de la hidrólisis del agua, producida cuando el potencial es más negativo que -IV, tiene sobre la adherencia por la formación de H_2 (gas) y OH^- .

En la figura 4 se muestra un esquema de los procesos físicos y químicos que tienen lugar durante la polarización y relajación en el método propuesto por la presente invención.

En la polarización, la entrada de electrolito promoverá el desprendimiento de H_2 lo que aumentará las delaminaciones locales dando lugar al fallo del recubrimiento, situación que se detecta en la medida de impedancia tras la relajación.

ES 2 317 803 A1

Cuando cesa la reacción catódica, y la producción de H₂ ha tenido lugar, la corrosión electroquímica del sistema tiene lugar en presencia de electrolito, con producción de óxidos e hidróxidos de hierro. Por otro lado la polarización forzada hace que la doble capa en la interfase se distorsione y necesite reorganización, lo cual se refleja en la variación del potencial en el proceso de relajación. A su vez, los diferentes iones dentro del recubrimiento lo abandonarán produciendo equilibrio de cargas y reordenación de los dipolos moleculares del polímero, produciendo así la variación del potencial con el tiempo. Así el sistema se degrada por la pérdida de adherencia del recubrimiento respecto al substrato, la apertura de poros por la introducción de las diferentes especies desde el electrolito, y la formación de productos de corrosión durante los procesos electroquímicos.

10 Los efectos que la polarización tiene sobre el sistema recubrimiento-metal son:

(A) La introducción y el paso de diferentes iones (H⁺, Na⁺...) desde el electrolito a la película, debido al potencial negativo establecido en el sustrato metálico (por la polarización catódica impuesta). El paso de iones (que pueden ser hidratados) a través del recubrimiento puede causar su deterioro.

15 (B) La reacción catódica que tiene lugar en la superficie metálica considerando el grado de polarización impuesto y el tipo de electrolito es:



25 Esta reacción tendrá lugar antes si el electrolito es capaz de pasar a través del recubrimiento y alcanzar la interfase. Esto dependerá de las propiedades de la película (permeabilidad a los iones, adherencia al substrato, existencia de áreas de delaminación localizada, posibilidad de agrietamiento debido al alto grado de rigidez...) y, por supuesto, del potencial aplicado.

Obviamente, una alta calidad de la imprimación (impermeabilidad y ductilidad de la película y gran adhesión al substrato), disminuye la probabilidad de que el electrolito alcance la interfase y de que la reacción catódica tenga lugar. El deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede estar provocado principalmente por el proceso de-delaminación de la película en la interfase metálica si la reacción catódica de producción de H₂ (gas) y/o OH⁻ finalmente ocurre, aunque el paso de iones a través de la película también debe ser considerado. Así pues, el potencial de polarización aplicado es función de la calidad del sistema, de forma que deberá tener mayor módulo cuanta mayor calidad tenga el recubrimiento. En cuanto al tiempo necesario de aplicación del potencial habrá que seleccionar uno determinado, teniendo en cuenta que si es demasiado corto no se permite que el daño producido al recubrimiento sea severo, y por el contrario si se aumenta en exceso no se tendrá posibilidad de ver la evolución del sistema con las sucesivas polarizaciones. En general se considera un tiempo apropiado 20 minutos.

Si fuera posible averiguar si la reacción catódica ha tenido lugar durante la polarización, esta información podría utilizarse para conocer mejor el comportamiento y el nivel de calidad de la imprimación. Una forma de detectar la producción de H₂ (gas) en la interfase es estudiar la relajación del potencial a circuito abierto después de la polarización. Una vez ha finalizado la polarización catódica, el potencial del metal recubierto se relaja siguiendo al menos uno de los mecanismos siguientes:

(A) Si la reacción catódica ha tenido lugar (producción de H₂), el potencial presentará una relajación rápida entorno a -1V (con ligeras variaciones dependiendo de la composición y estado de la imprimación) que corresponde con el final de la reacción. Posteriormente, se observa una segunda relajación que se asocia con la salida de iones y electrolito de la película, así como posiblemente la formación de una nueva doble capa en la superficie metálica. En cualquier caso, la reacción catódica produce la entrada de electrolito a través del recubrimiento y la producción de H₂ (gas) y OH⁻ en la interfase metal-recubrimiento. El tiempo necesario para que el electrolito y los iones abandonen la película será elevado dado que deben atravesar la imprimación. Los potenciales de equilibrio tenderán a tener valores tanto más bajos cuando mayor haya sido el daño producido a la imprimación.

(B) Si la reacción catódica no se ha producido, tan sólo tendrá lugar una relajación correspondiente a la salida de iones y electrolito del recubrimiento. Esta relajación tendrá lugar a períodos de tiempo más altos en función de la penetración de éstos en la película, pero probablemente necesitarán menos tiempo que en el caso anterior. Los potenciales de equilibrio tenderán a ser mayores que en el caso anterior.

Del método propuesto en la presente invención se obtienen dos tipos de información directa: la obtenida de las medidas de impedancia EIS en forma de gráficos de Bode del módulo de la impedancia y del ángulo de fase (figuras 5a y 5b), y los gráficos de relajación de potenciales frente al tiempo (figuras 6a y 6b). Las figuras 5a y 6a muestran un ejemplo de los resultados que presentaría un sistema metal- recubrimiento con buenas propiedades anticorrosivas, mientras que las figuras 5b y 6b muestran los gráficos de resultados que daría un sistema con mal comportamiento anticorrosivo empleado a modo de ejemplo.

65 A su vez, se puede obtener información extra derivada de los datos obtenidos de impedancia. Para obtener esta información complementaria se emplea un circuito equivalente (figura 7) formado por elementos pasivos que dan lugar a dos constantes de tiempo, una relacionada con los procesos que tienen lugar en la interfase (a bajas frecuencias) y una segunda a altas frecuencias relacionada con los fenómenos del recubrimiento.

ES 2 317 803 A1

Cada elemento pasivo (descrito ampliamente en bibliografía para los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica) es:

- R_s , es la resistencia del electrolito al flujo de corriente. En el estudio de recubrimientos orgánicos y empleando un 5 potenciómetro de tres electrodos (trabajo, contra-electrodo y referencia) este valor es constante y despreciable frente al resto de los valores.

- R_{po} es una medida de la porosidad y deterioro del recubrimiento. Este parámetro se relaciona habitualmente con 10 el número de poros y canales perpendiculares a la superficie del substrato a través de los cuales el electrolito alcanza la interfaz metal-recubrimiento. Aunque R_{po} puede aumentar con el tiempo de inmersión, debido a la obstrucción de los poros por los productos de corrosión, normalmente decrece. En el estado de la técnica se han distinguido tres regiones en la tendencia dependiente del tiempo de R_{po} . Así, inicialmente decrece muy rápido, después despacio (mostrando una meseta o "plateau") y posteriormente rápido de nuevo, coincidiendo con la aparición de un segundo semicírculo 15 en el espectro de EIS. La meseta se explica asumiendo que el número de canales formados es prácticamente constante.

- CPE_c es el elemento de fase constante relacionado con la capacitancia del recubrimiento (C_c) y puede emplearse como una medida de la permeabilidad del recubrimiento al electrolito. El parámetro C_c viene dado por la ecuación:

$$20 \quad C_c = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}$$

Donde, ϵ es la constante dieléctrica del recubrimiento, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$), A es el área del recubrimiento expuesta al electrolito y d es el espesor del recubrimiento. C_c variará normalmente con 25 la absorción de electrolito, debido a que la constante dieléctrica del agua es aproximadamente 20 veces mayor que la de un recubrimiento típico (conforme aumenta el tiempo aumenta e por la entrada de electrolito en el recubrimiento). Habitualmente, C_c aumenta en la etapa inicial de exposición, mostrándose así como una medida de la absorción de agua, esta etapa indica la entrada del electrolito a través de los microporos del recubrimiento (área superficial del mismo). Etapa controlada por la ley de difusión de Fick. No se produce la entrada de iones como el Cl^- debido a que 30 su coeficiente de difusión ($4,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) es un orden de magnitud menor que el del agua ($3,16 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). En una segunda etapa, aparece C constante, notando que el recubrimiento está saturado de electrolito. Indica la entrada de agua e iones por los macroporos. Cuando el sistema metal-recubrimiento se ha expuesto durante un largo periodo de tiempo se puede relacionar con la delaminación y el deterioro del sistema ya que los macroporos han alcanzado la interfase, y con ellos el electrolito.

- R_p y CPE_{dl} son dos parámetros empleados para determinar la delaminación del recubrimiento y la actividad corrosiva que tiene lugar en la interfase. Sólo pueden ser calculados adecuadamente cuando se observan por lo menos 35 dos constantes de tiempo en el espectro. R_p está asociada a la transferencia de carga existente en la superficie del substrato metálico y suele disminuir conforme avanza el tiempo, aunque depende de numerosos factores como la pasivación del substrato. CEP_{dl} es el elemento de fase constante relacionado con C_{dl} que es una medida del área de 40 substrato delaminada. La tendencia del parámetro C_{dl} es muy compleja, y sus cambios de valor pueden ser asociados a la competición entre dos procesos opuestos como son, por un lado la delaminación y por otro la acumulación de productos de corrosión en la interfase. Este parámetro aumenta conforme el agua se introduce y extiende en la interfase y conforme el área delaminada aumenta. Por otro lado, el valor disminuye conforme la acumulación de productos de 45 corrosión en la interfase disminuye el área del condensador de la doble capa. Por lo tanto, un cambio de tendencia de C_{dl} dependerá de qué factor es el dominante en el proceso de corrosión. Sin embargo, cabe destacar que tanto un aumento como un descenso de este valor son resultado del desarrollo de procesos de corrosión en la superficie del substrato metal, mientras que cuando C_{dl} es constante indica que la interfase del sistema es estable.

En el circuito equivalente se emplean estos CPE en lugar de los condensadores (C) porque los sistemas metal-recubrimiento muestran numerosas imperfecciones, como por ejemplo heterogeneidades superficiales, que hacen 50 que no se comporten de forma ideal, esto es ya no se comportan como dos placas conductoras paralelas se paradas por un dieléctrico. Esta realidad de los sistemas provoca que a la hora de modelizar los circuitos equivalentes no se puedan emplear condensadores en el circuito equivalente y se tenga que introducir un nuevo elemento conocido como 55 "elemento de fase constante" (CPE), que al fin y al cabo actúa como distribuidor de impedancia. La introducción de estos elementos en el circuito permite un ajuste de los parámetros mucho más exacto.

La distribución de capacitancia (por medio de los CPE) se ha discutido ampliamente en la literatura, y su origen se 60 relaciona con diferentes causas como rugosidad y heterogeneidades, porosidad del electrodo (distribución de poros...), variación de la composición del recubrimiento (propiedades de film no homogéneas), reacciones de adsorción lentas (en el substrato o recubrimiento) y distribución no uniforme de potencial y corriente. Así el origen del comportamiento de los CPE debe ser una distribución de constantes de tiempo.

Al emplear CPE en lugar de condensadores, es posible obtener un valor de capacitancia resultado del ajuste, que sin 65 embargo, no es exactamente la capacitancia (conocida como efectiva) debido a que el uso de CPE introduce errores. Esto es especialmente cierto en el caso de los parámetros de la interfase (C_{dl}). Al ajustar el circuito equivalente con CPE, la capacitancia obtenida viene acompañada de un valor denominado "n", el cual es el exponente de la ecuación para la impedancia de un CPE:

ES 2 317 803 A1

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(jw)^{-n}$$

5 Donde Z_{CPE} es la impedancia del CPE, Y_0 es un parámetro con unidades s^n/Ω (es la capacitancia obtenida), j es el número imaginario j ($j = \sqrt{-1}$) y, ω es la frecuencia angular ($\omega=2\pi f$, siendo f la frecuencia). El parámetro n da una idea de las desviación del CPE con respecto a la capacitancia ideal (donde $n=1$), así cuando n es 1, el CPE se comporta como una capacitancia, mientras que cuando es 0 lo hace como una resistencia (más distribución de capacitancia).

10 Debido la desviación de valores de la capacitancia ajustada con respecto la capacitancia efectiva (sistema ideal), algunos autores propusieron ecuaciones para calcular la capacitancia efectiva (C_{dl}) mediante el valor del ajuste (Y_0) y los valores de n y frecuencia angular. Esta relación fue propuesta por primera vez como:

15

$$C_{dl} = \frac{Y_0(\omega)^{n-1}}{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}$$

20 Posteriormente, se ha estudiado una nueva ecuación como la más apropiada para una conexión paralela de CPE con resistencia:

$$C_{dl} = Y_0(\omega''_{max})^{n-1}$$

25 Donde ω''_{max} es la frecuencia del máximo en la representación -Z" (impedancia imaginaria) frente ω (frecuencia angular). Tras distintos estudios se recomienda el uso de la ecuación anterior cuando los valores de n están muy por debajo de 1.

30 De esta forma los datos de capacitancia son tratados mediante la ecuación anterior a fin de obtener los valores de capacitancia efectiva (C_{dl}) con unidades F/cm^2 en lugar de $s^n/\Omega cm^2$.

35 A fin de clasificar diferentes sistemas metal -recubrimiento (considerando el mismo substrato) según la calidad del mismo, se emplean los gráficos obtenidos del ensayo AC/DC/AC obteniéndose los gráficos tipo figura 5 y 6 a la vez que los de modelización con el circuito equivalente de cada sistema. Así se puede comparar los resultados de impedancia y de potencial de relajación para un ciclo determinado, en concreto se considera que el ciclo 5 es el más apropiado para comparar. Así lo que se tiene son gráficos tipo figura 8, 9a-9d y figura 10. El sistema que mejor comportamiento presentará será aquel que muestre los valores de módulo de impedancia, ángulo de fase, resistencias y potencial de circuito abierto más elevados y constantes, teniendo a su vez los valores más constantes y bajos de capacitancias. Así en el caso de ejemplo mostrado aquí el sistema que presenta las mejores propiedades anticorrosivas es aquel nombrado como A, siendo el peor el nombrado como D (figuras 8 a 10).

40 De esta forma se obtiene una clasificación directa de los diferentes sistemas estudiados en función de sus propiedades anticorrosivas en tan solo 24 horas. A su vez, los resultados obtenidos son coincidentes con los obtenidos por el ensayo de niebla salina (figura 11), donde de nuevo la muestra A presenta las mejores propiedades anticorrosivas (más tiempo hasta alcanzar la delaminación máxima) y la muestra D las peores.

45 Esta clasificación también se puede realizar de forma cuantitativa. Para ello se propone una ecuación empleando parámetros obtenidos en el ensayo AC/DC/AC. El parámetro que se obtiene de esta ecuación se le ha designado como "calidad". De esta forma se obtiene un valor de "calidad" para cada sistema estudiado y así una clasificación de los mismos según este parámetro.

50 La ecuación que se propone es:

$$\text{Calidad} = A * \log R_{po} + B * \log R_p + C * \log C_{dl} + D * |\Delta E_{10000}|$$

55 Donde, $|\Delta E_{10000}|$ es el valor absoluto del potencial de relajación a los 10000 segundos del ciclo 5 menos el potencial de relajación a los 10000 segundos del ciclo 1, R_{po} es la resistencia al poro en Ωcm^2 , R_p es la resistencia a polarización en Ωcm^2 y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa en F/cm^2 (una vez aplicada la conversión de C_{CPE} a C_{eff}).

60 Por lo general los valores de $\log R_{po}$ y de $\log R_p$ se encuentran entre 6 y 12. Los valores de C_{dl} se suelen encontrar en el rango de -8 a -12 y finalmente los valores de $|\Delta E_{10000}|$ se encuentran entre 0 y 2. En función de la importancia que pueden tener los diferentes parámetros en la clasificación de la calidad final del recubrimiento se establecen los valores de los factores A, B, C y D. De esta forma se establece la ecuación:

65

$$\text{Calidad} = \log R_{po} + 1.5 * \log R_p + 1.5 * \log C_{dl} - 0.5 * |\Delta E_{10000}|$$

ES 2 317 803 A1

A la hora de calcular el factor “calidad” se emplean los datos del quinto ciclo obtenidos en el desarrollo del método aunque se pueden emplear los del ciclo 4 si los sistemas lo permiten.

5 A modo de ejemplo en la siguiente tabla se muestran los parámetros de 4 sistemas metal/recubrimiento del ciclo 5 así como los resultados del parámetro calidad:

Muestra	$\log R_{po}$	$\log R_p$	$\log C_{dl}$	$ \Delta E_{10000} $	Calidad
A	12,21	12,37	-10,37	0,28	15,07
B	11,32	11,55	-9,65	0,98	13,68
C	11,02	12,77	-11,00	0,01	13,66
D	6,42	6,84	-4,59	0,27	9,66

De esta forma se pueden clasificar los 4 sistemas observando como la clasificación corresponde con la obtenida en el ensayo de niebla salina, como se muestra en la siguiente tabla:

Clasificación (de más a menos)	Resultado según niebla salina	Resultado según ecuación “calidad”
1	A	A
2	B	B
3	C	C
4	D	D

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Sistema de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos que comprende, al menos:

5 unos primeros medios de medida (1) seleccionados entre:

un potenciómetro/galvanostato; y

10 un equipo de impedancias Zahner;

un analizador de frecuencias de respuesta (2) conectado a los primeros medios de medida (1); y

15 una unidad lógica de procesamiento (5) con los medios necesarios para su control y programación del ensayo;

16 donde, además, los primeros medios de medida (1) se conectan a una celda electroquímica (4) situada dentro de una caja de Faraday (3) para disminuir el nivel de interferencias externas;

comprendiendo la celda electroquímica (4) al menos

20 tres electrodos;

una plancha pintada a ensayar; y

25 un electrolito conductor de iones;

donde estos elementos están soportados por una estructura a tal efecto;

30 dicho sistema de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos **caracterizado** porque los tres electrodos consisten en:

un primer electrodo de referencia (46) Ag/AgCl;

35 un segundo contraelectrodo (44, 50) de geometría esencialmente circular con un orificio central, con un espesor laminado o definiendo un cilindro; y

un tercer electrodo de trabajo (48) o sustrato de la plancha pintada.

40 2. Sistema según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la celda electroquímica comprende un primer elemento (45) mojado en un electrolito;

donde este primer elemento (45) se deposita sobre la superficie (42) en la que se pretende realizar la medida sea cual sea su geometría;

45 posteriormente, se dispone sobre este elemento (45) el contraelectrodo (44), donde, por su orificio central, entrará en contacto el electrodo de referencia (46) con el primer elemento (45) mojado en electrolito; y

donde el electrodo de trabajo (48) seguirá siendo el sustrato.

50 3. Sistema según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el elemento mojado (45) es uno seleccionado entre:

un papel de filtro; y

55 una pequeña esponja.

4. Sistema según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la celda electroquímica 4 comprende, al menos:

una pieza central (50) de metacrilato con forma cilíndrica con un taladro (51) igualmente cilíndrico en la parte central, de tal forma que sea apto para la recepción del electrodo de referencia (46); y

un segundo cilindro pasante (52) entre ambas caras superior e inferior, de diámetro reducido, que posibilita el paso de una conexión eléctrica para el contraelectrodo (44).

65 5. Sistema según la reivindicación 4 **caracterizado** porque en la base de la pieza central (50) de metacrilato, se dispone el contraelectrodo (44) con forma circular y un orificio central igualmente circular; y donde este orificio permitirá el contacto entre el electrodo de referencia (46) y el primer elemento humedecido (45).

ES 2 317 803 A1

6. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5 **caracterizado** porque el contraelectrodo (44) está realizado bien en carbono grafito, bien en acero inoxidable, con un espesor de dicho contraelectrodo (44) inferior a 1 mm.
- 5 7. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 **caracterizado** porque el contraelectrodo (44) está pegado a la base de la pieza central (50) de metacrilato para asegurar que en cualquiera de las posiciones posibles de medida, éste no se desprenda; y donde además dispone de una conexión cableada para possibilitar la conexión del resto del sistema con el contraelectrodo (44).
- 10 8. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 **caracterizado** porque bajo el contraelectrodo (44) se sitúa un primer elemento humedecido (45) con un espesor máximo de 2 cm, que en cada una de las aplicaciones tendrá que ir empapada con el electrolito seleccionado para la realización de las medidas;
- 15 donde entre el contraelectrodo (44) y el primer elemento humedecido (45) existe contacto eléctrico; y
 donde la unión entre ambas piezas se realiza mediante papel adhesivo colocado en el lateral y de forma circular.
- 20 9. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 **caracterizado** porque la celda electroquímica (4) comprende una pieza tronco-cónica (53) de material plástico de gran flexibilidad tipo caucho o similar y de espesor reducido que se dispondrá entre la pieza central (50) de metacrilato y la superficie (42) que se deseé medir;
- 25 donde en la superficie inferior de la pieza tronco-cónica (53) de caucho se dispondrá de un anillo adhesivo de número de usos limitado, desechable e intercambiable a lo largo de las medidas, anclando la celda electroquímica (4) a la superficie (42) que se deseé medir.
- 30 10. Método de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos **caracterizado** porque comprende, al menos, las siguientes etapas:
- 35 una primera etapa de medida espectroscópica de impedancia electroquímica al potencial libre de corrosión, de tal forma que se obtiene la impedancia inicial del sistema recubrimiento-sustrato;
- 40 una segunda etapa de polarización catódica, donde se fuerza la entrada del electrolito e iones en el recubrimiento, así como que el sustrato metálico actúe como cátodo de forma que se promuevan las reacciones catódicas superficiales en cuanto a agua y oxígeno, alcanzando la interfase, de tal forma que se provoque la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato;
- 45 una tercera etapa de estabilización, donde tras la polarización se deja que estabilice durante un periodo determinado, considerándose que el sistema recubrimiento-sustrato es estable cuando el potencial a circuito abierto lo es; donde al final del periodo de estabilización el potencial de corrosión será diferente; y
- 50 una cuarta etapa de medida espectroscópica de impedancia electroquímica al potencial libre de corrosión en corriente alterna; donde tras la relajación se mide la nueva impedancia del sistema recubrimiento-sustrato, obteniendo así la variación del sistema recubrimiento-sustrato tras la polarización.
- 55 11. Método según reivindicación 10 **caracterizado** porque el potencial de corrosión al final del periodo de estabilización es menor que el potencial de corrosión inicial.
- 60 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11 **caracterizado** porque el tiempo de estabilización es de 10800 segundos.
- 65 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 **caracterizado** porque el método se programa en un equipo de medidas 1 potenciómetro conectado a un analizador de frecuencias de respuesta 2 del sistema según las reivindicaciones 1 a 9, de tal forma que se repite el ciclo polarización catódica-relajación de potenciales-medida EIS automáticamente hasta seis veces, llegando a un tiempo de ensayo máximo de 24 horas.

60

65

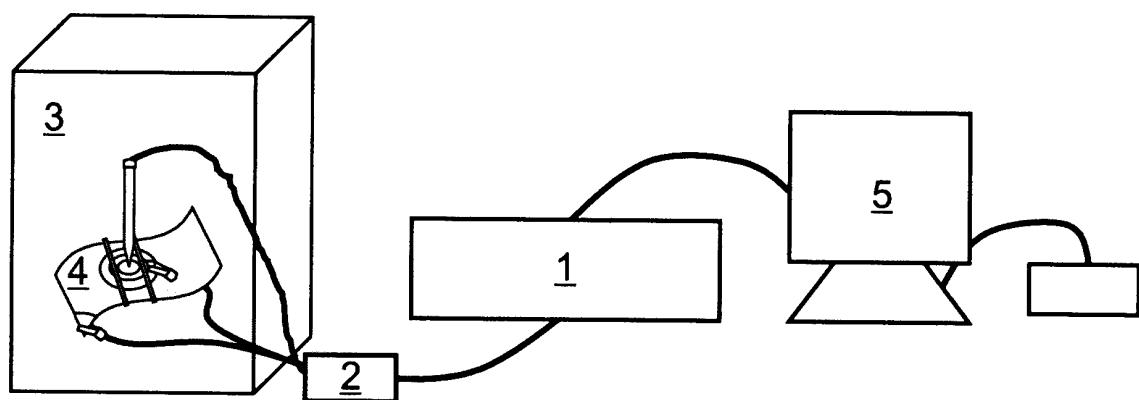


FIG. 1

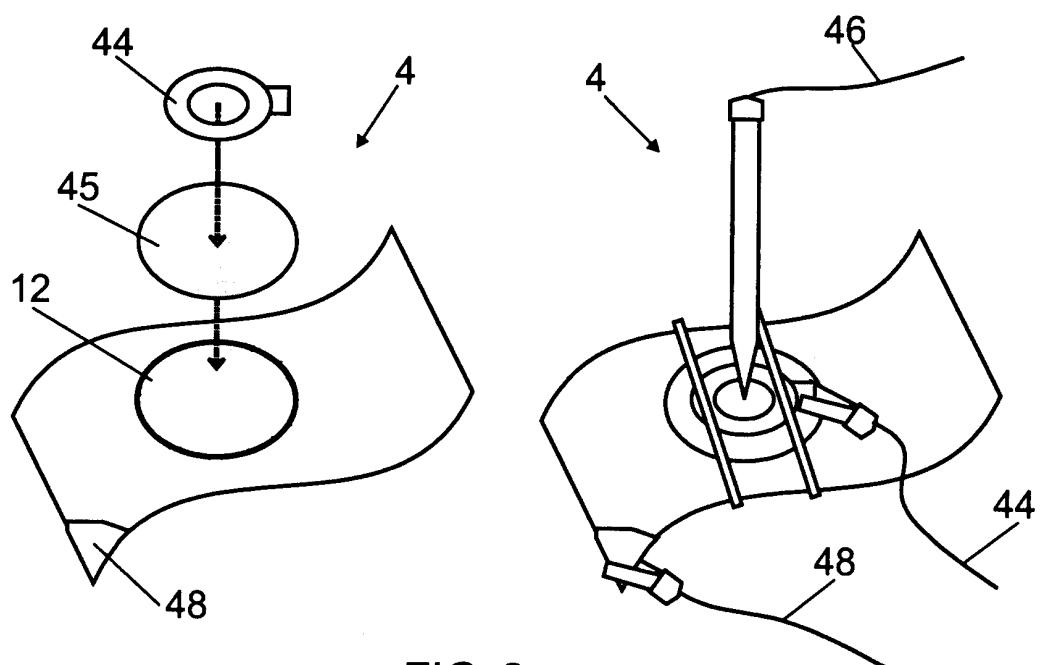
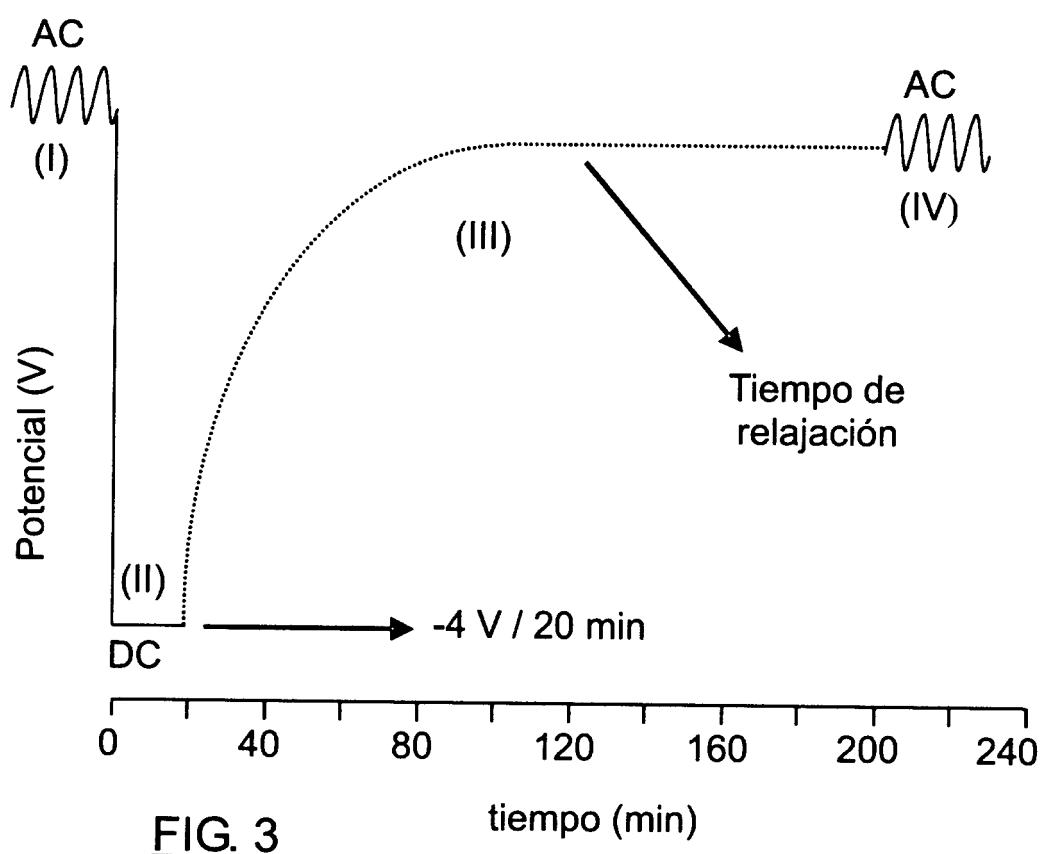
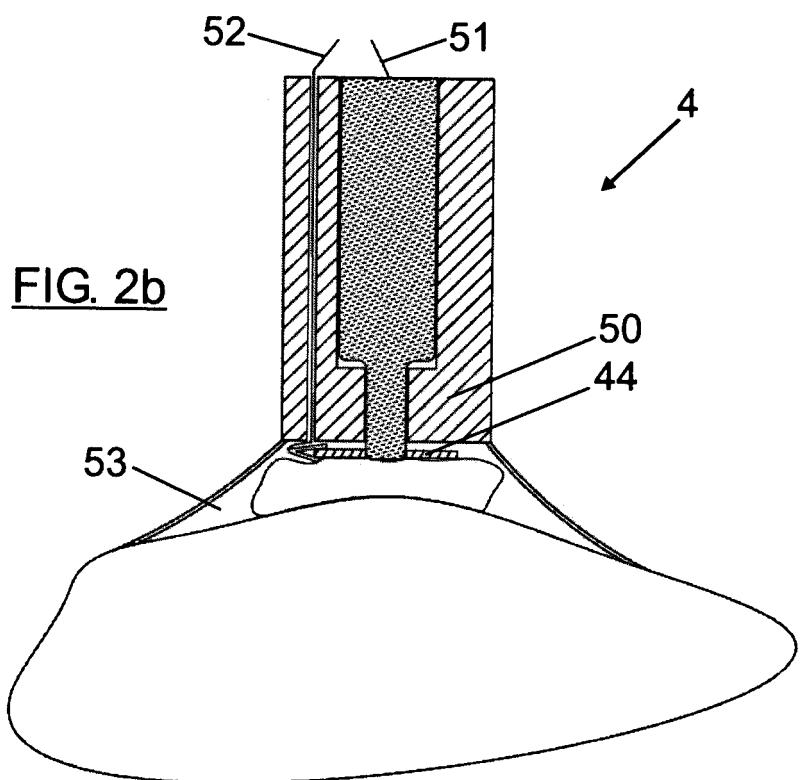


FIG. 2a



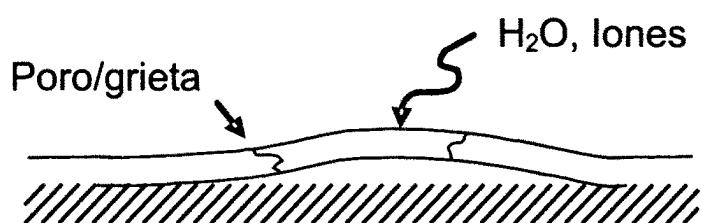


FIG. 4a

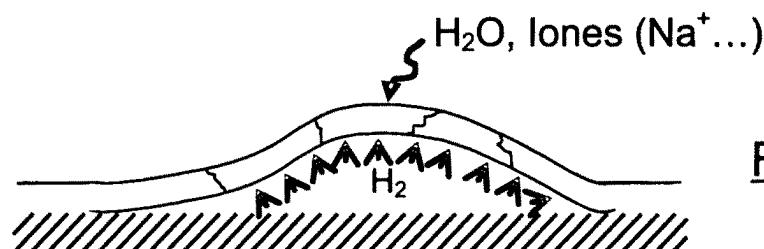


FIG. 4b

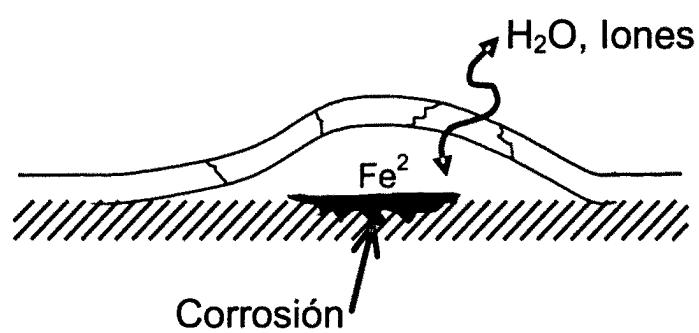


FIG. 4c

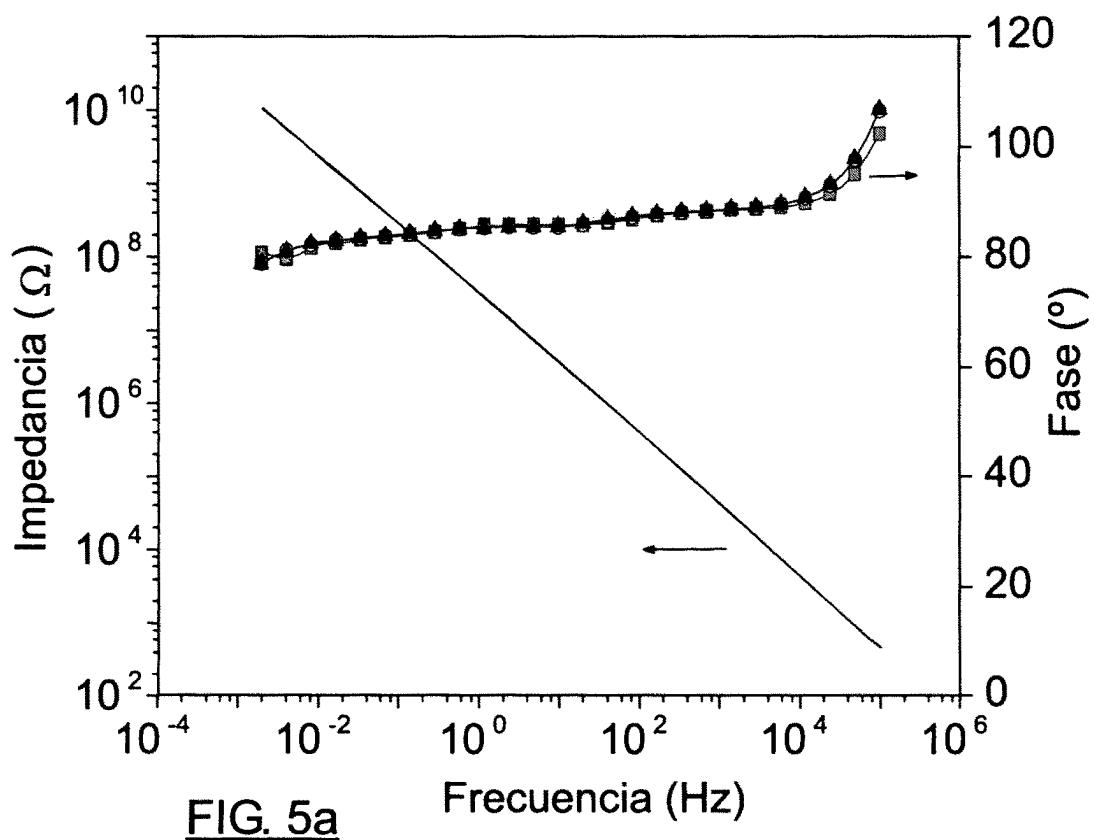
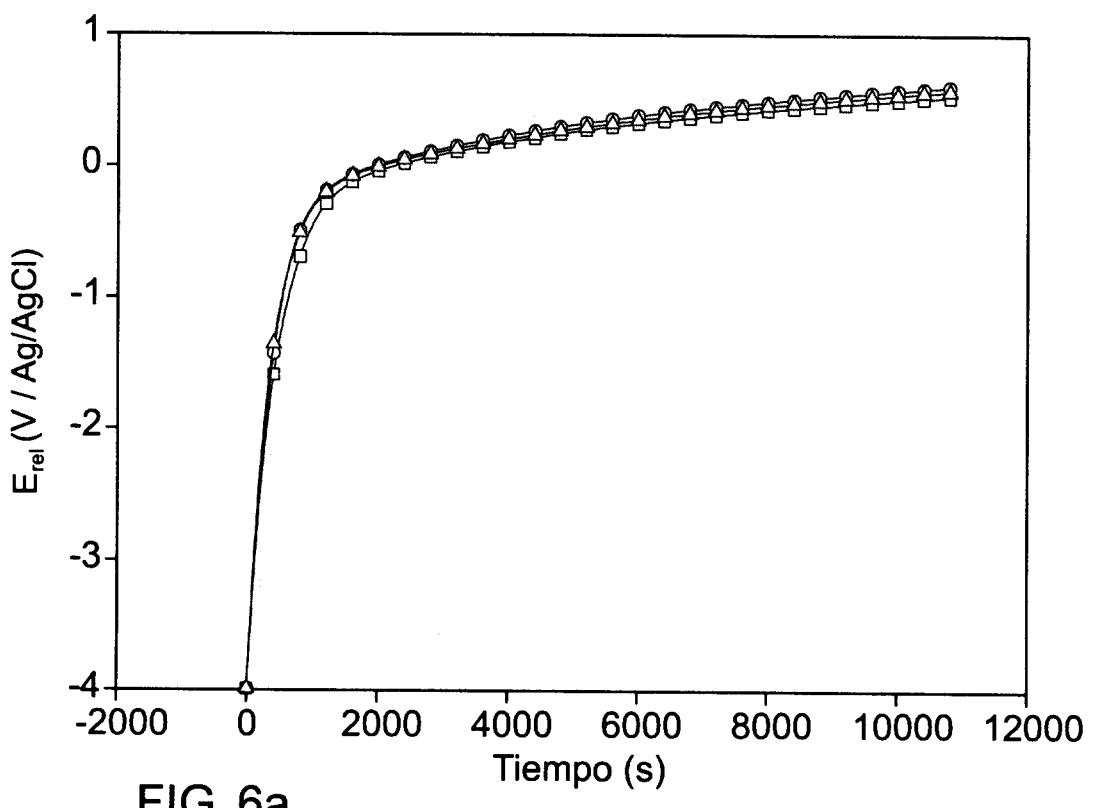
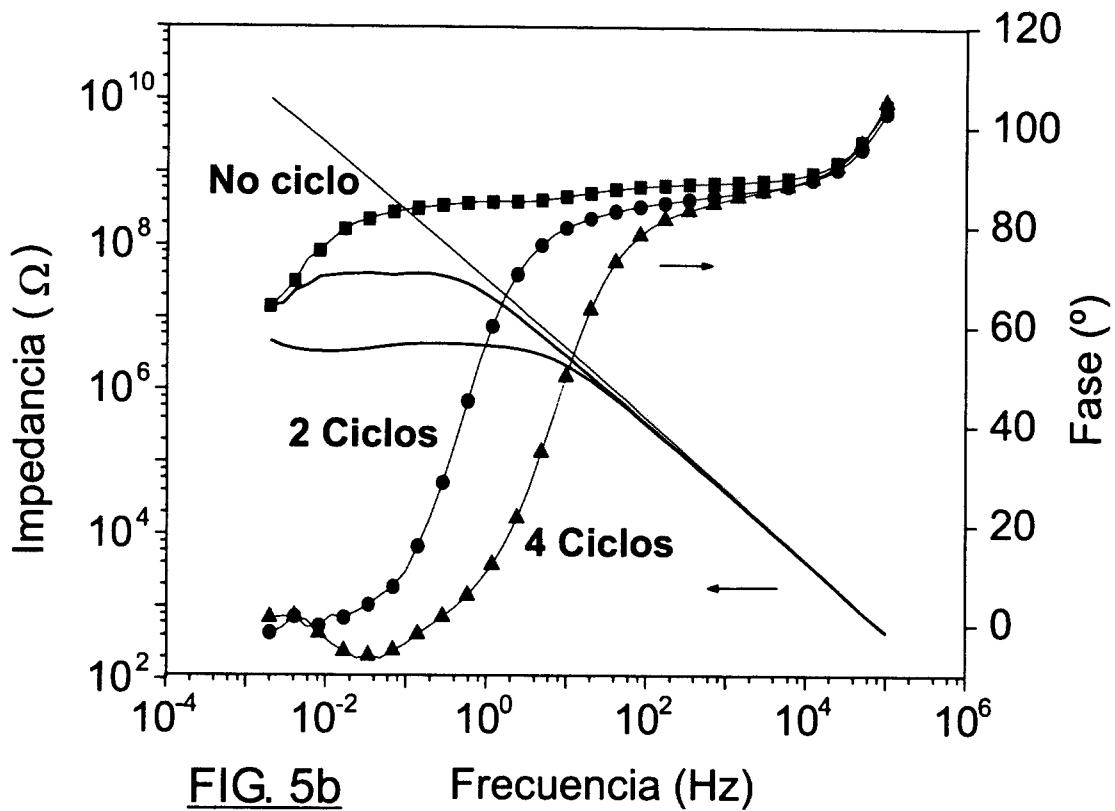


FIG. 5a



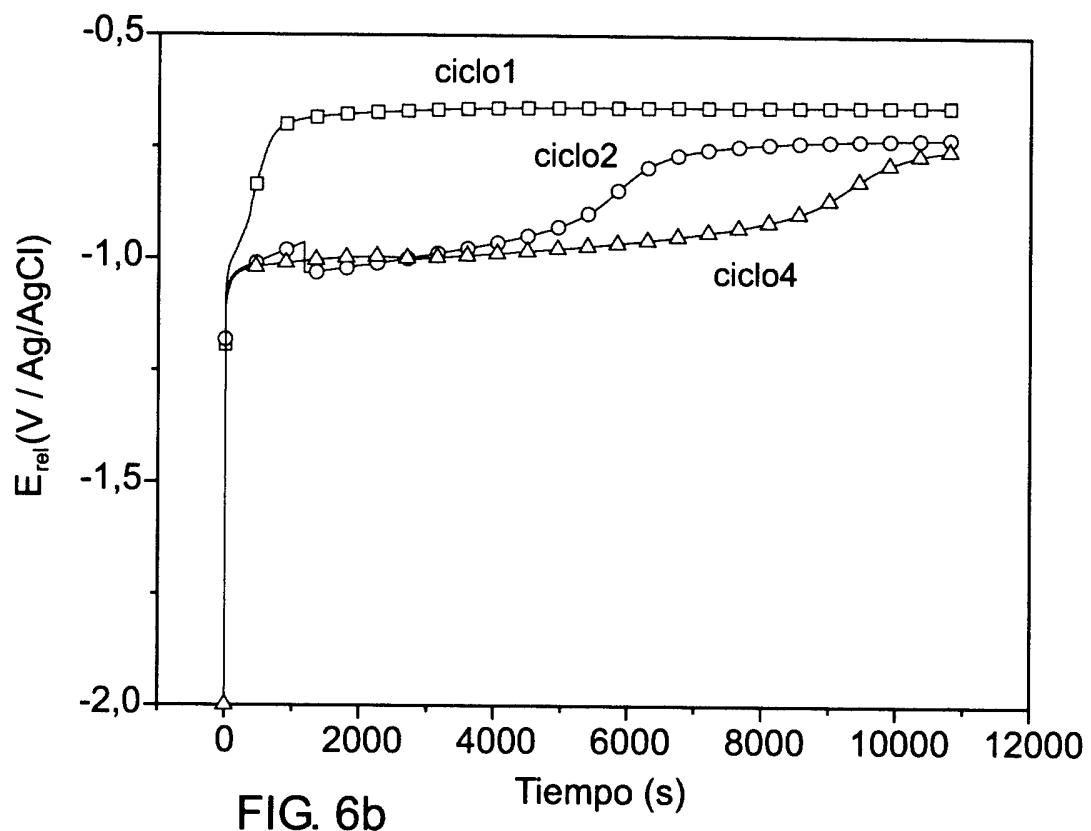
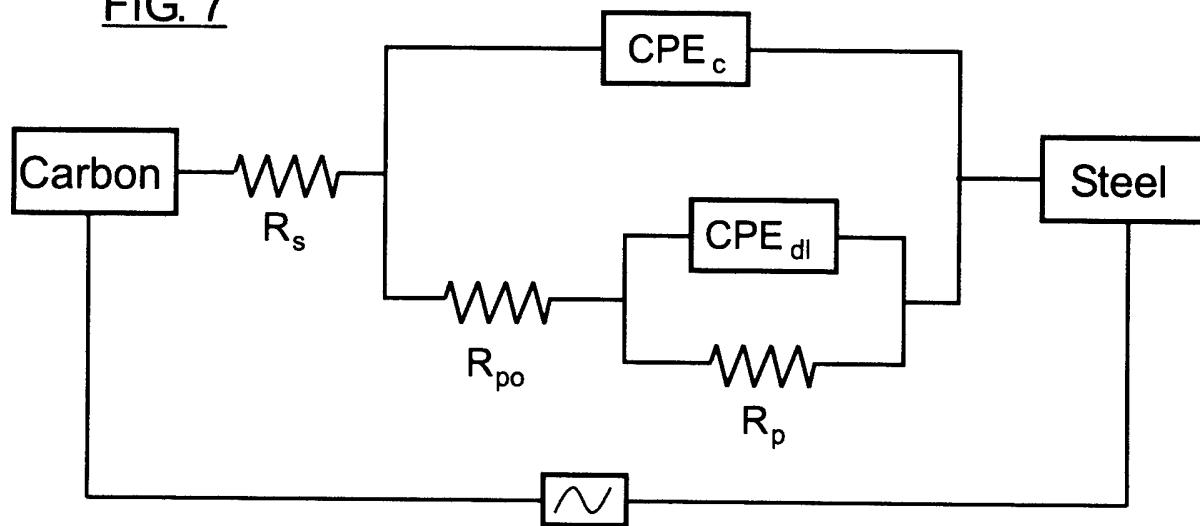


FIG. 7



ES 2 317 803 A1

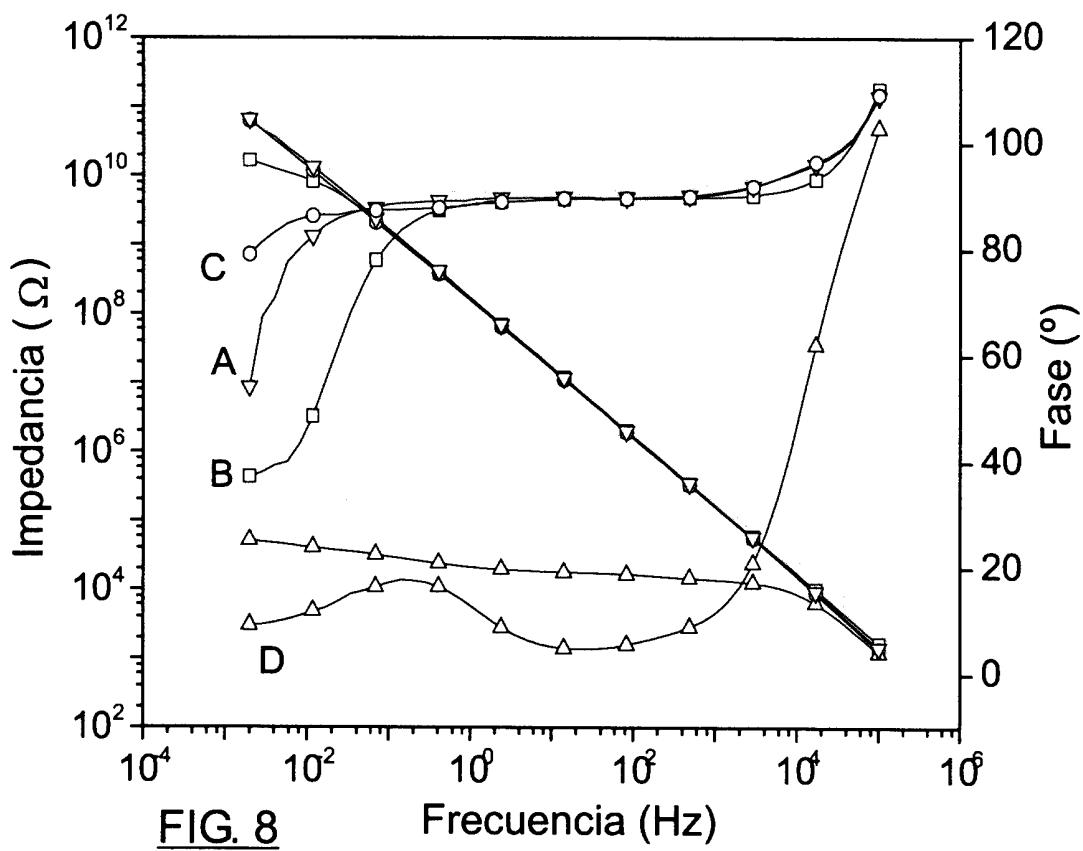


FIG. 8

Frecuencia (Hz)

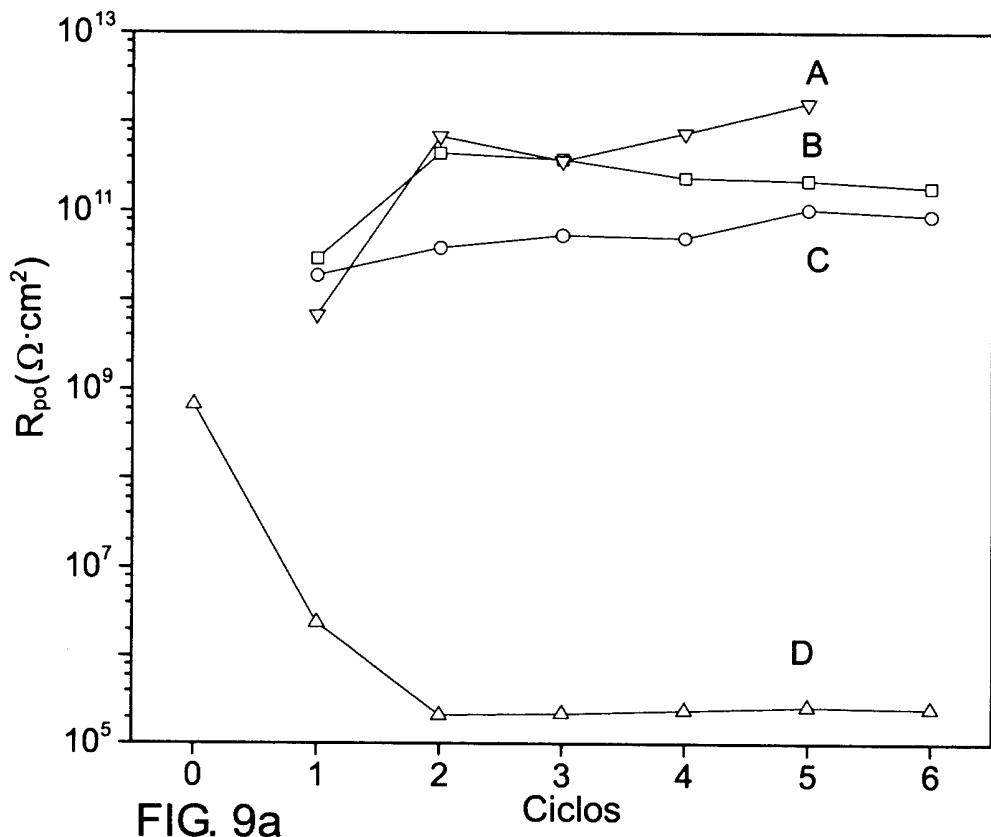
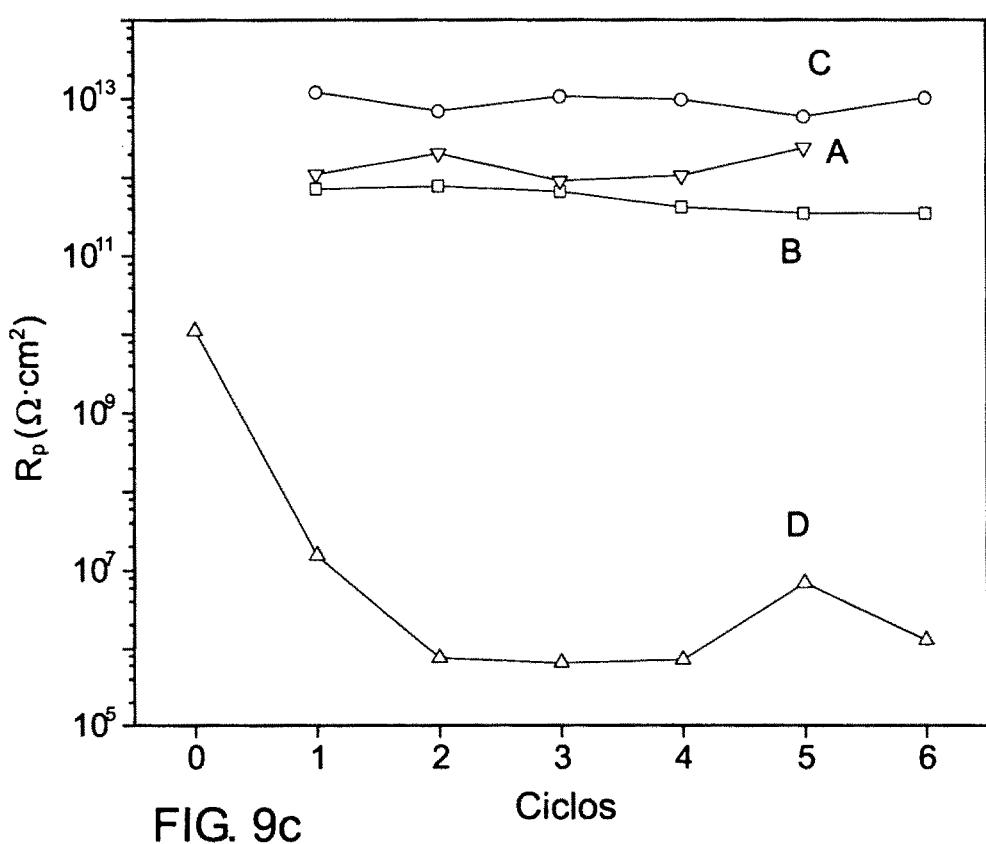
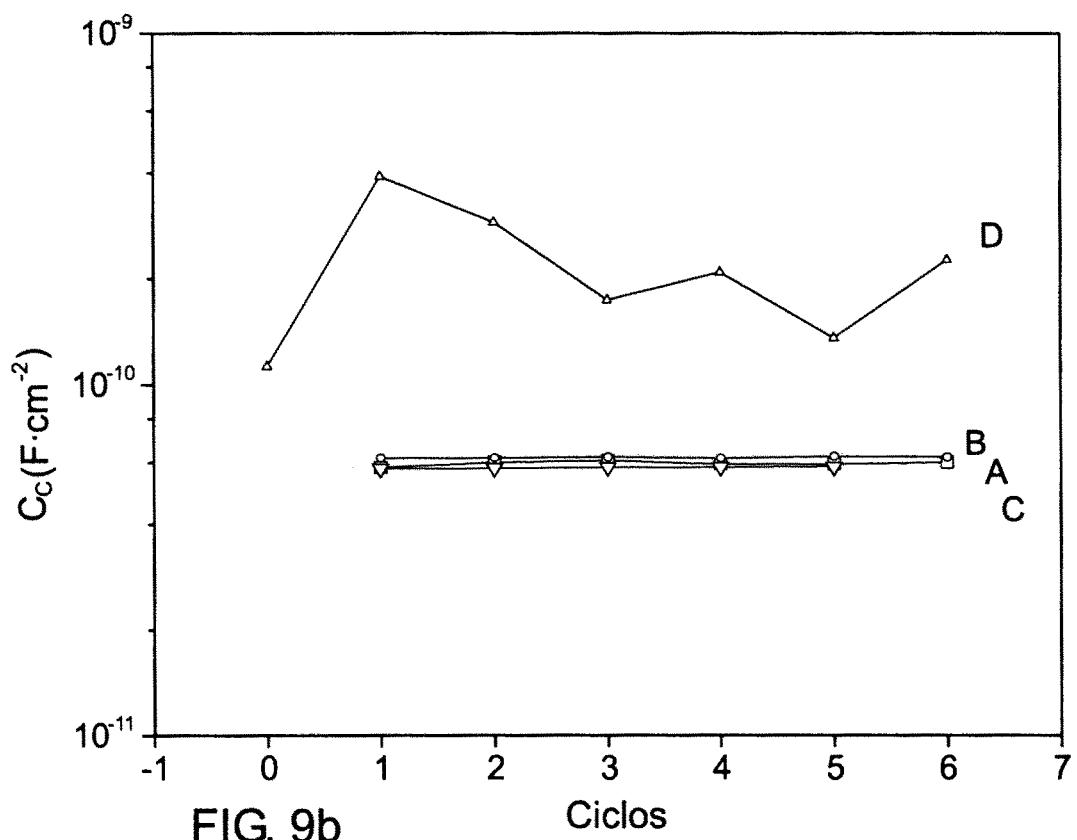


FIG. 9a

ES 2 317 803 A1



ES 2 317 803 A1

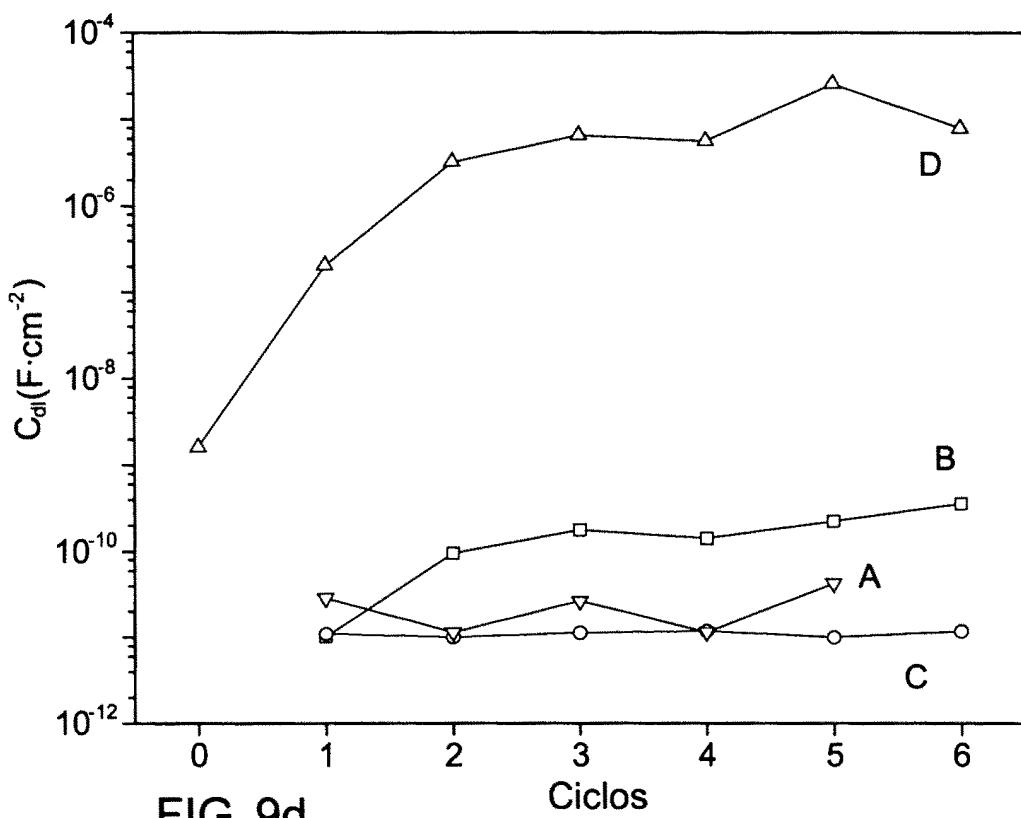


FIG. 9d

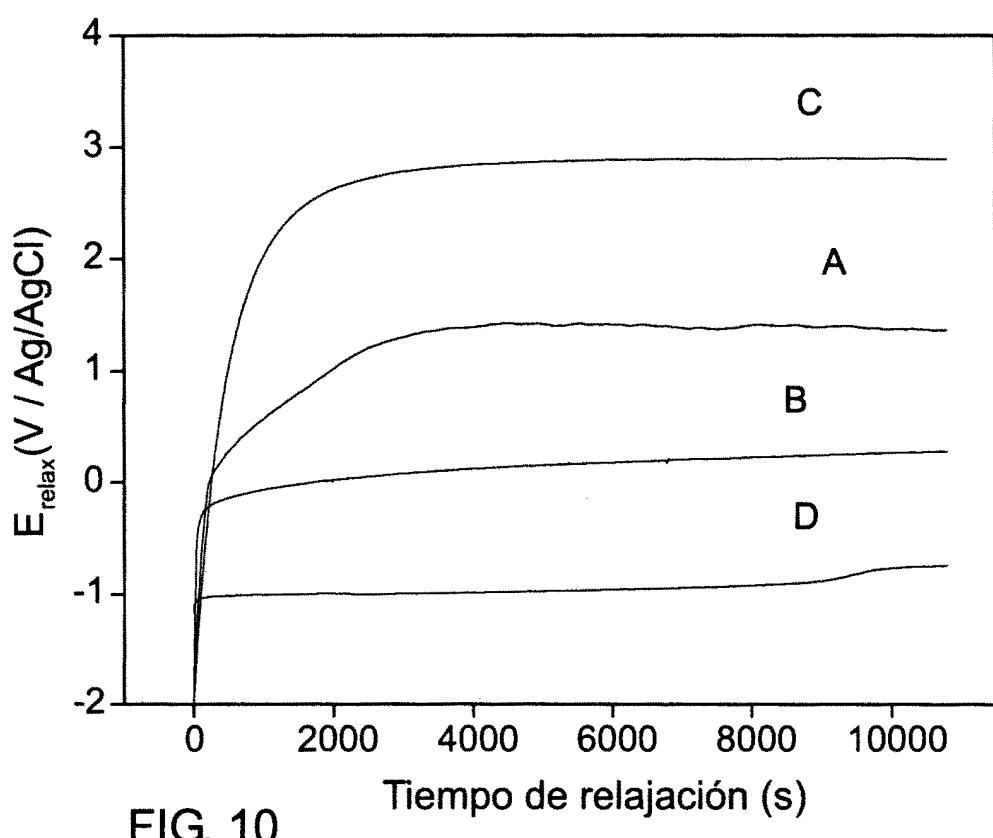


FIG. 10

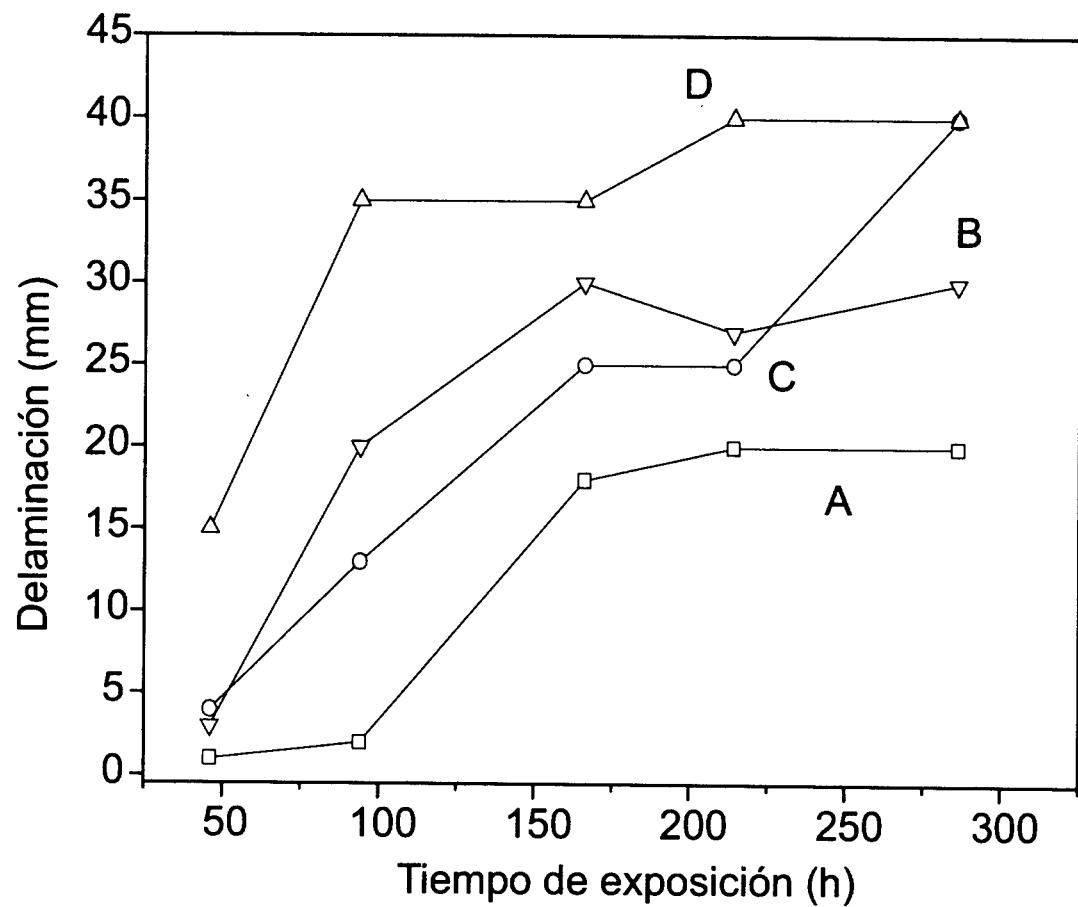


FIG. 11



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- (11) ES 2 317 803
(21) N° de solicitud: 200802742
(22) Fecha de presentación de la solicitud: **26.09.2008**
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.: **G01N 17/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	"A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC) Application to the optimisation of the cataphoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry" GARCÍA y SUAY. Pub: Progress in Organics Coatings, 01.06.2007, volumen 59, páginas 251-258.	1-3,8, 10-13
Y		4
A		5,6,7
Y	"Flat Cells for Coated Electrodes" <URL: http://www.scribner.com index.php?option=com_content&task=view&id=30&Itemid=75>, En "Web Archive": <URL: http://web.archive.org/web/20061022161145/ scribner.com/products/special/index.php?pageindex=cfc34> 22.10.2006.	4
A	ES 2024268 A6 (GEOTECNIA Y CIMENTOS, GEOCISA, S.A.) 16.02.1992, columna 2, línea 51 - columna 3, línea 3; reivindicación 2.	1-3,8,9
A	WO 0071983 A1 (ENTELA INC [US]) 30.11.2000, todo el documento, por ejemplo, figura 4.	1,9
X	"Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network." GARCÍA y SUAY. Pub: Progress in Organics Coatings, 11.11.2006, volumen 57, páginas 273-281.	1-3,10-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 23.03.2009	Examinador P. López Sabater	Página 1/6
--	--------------------------------	---------------

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 200802742

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200802742

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.03.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	5-7	SÍ
	Reivindicaciones	1-3, 8, 10-13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	5-7, 9	SÍ
	Reivindicaciones	4	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	"A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC). Application to the optimisation of the cataphoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry." De García y Suay.	01-06-2007
D02	"Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network." De García y Suay.	11-11-2006
D03	"Flat Cells for Coated Electrodes" <URL: http://www.scribner.com/index.php?option=com_content&task=view&d=30&Itemid=75 >	22-10-2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud objeto de este informe versa sobre un sistema y un método para la evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos. Las mejoras introducidas, según los solicitantes, consisten fundamentalmente, en el ahorro de tiempo con respecto a los métodos anteriores.

En el estado de la técnica más cercano se ha encontrado una serie de documentos que se procede a presentar: "A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC). Application to the optimisation of the cataphoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry." De García y Suay. Pub: Progress in Organics Coatings, 01 de junio de 2007, volumen 59, páginas 251 a 258. En adelante nos referiremos a este artículo como D01.

En este documento, los autores detallan la realización por más de un método, de los estudios sobre los mecanismos de corrosión de una muestra provista de un recubrimiento. A continuación extraen las conclusiones pertinentes acerca de los tiempos y resultados obtenidos en cada uno de los métodos comparados. "Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network." De García y Suay. Pub: Progress in Organics Coatings, 11 de noviembre de 2006, volumen 57, páginas 273 a 281. En lo sucesivo, este documento será D02.

En este artículo se detalla la realización de al menos tres tipos de test de las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento a base de polvo epoxi. En la página web de Scribner, entre sus productos, encontramos la descripción de su célula electroquímica CFC-34.

http://www.scribner.com/index.php?option=com_content&task=view&d=30&Itemid=75, En "Web Archive", tenemos acceso a la descripción de la misma a 22 de octubre de 2006. En adelante, este documento será D03 Pasemos a evaluar la novedad y la actividad inventiva de las reivindicaciones de la solicitud.

Reivindicación 1: En esta primera reivindicación, independiente, se solicita protección para un sistema de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos que comprende al menos:

unos primeros medios de medida (1) seleccionados entre: un potenciómetro / galvanómetro; y un equipo de impedancias Zahner; un analizador de frecuencias de respuesta (2) conectado a los primeros medios de medida (1); y una unidad lógica de procesamiento (5) con los medios necesarios para su control y programación del ensayo; donde, además, los primeros medios de medida (1) se conectan a una celda electroquímica (4) situada dentro de una caja de Faraday (3) para disminuir el nivel de interferencias externas; comprendiendo la celda electroquímica (4) al menos tres electrodos; una plancha pintada a ensayar; y un electrolito conductor de iones; donde estos elementos están soportados por una estructura a tal efecto; dicho sistema de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos caracterizado porque los tres electrodos consisten en: un primer electrodo de referencia (46) Ag/AgCl; un segundo contraelectrodo (44, 50) de geometría esencialmente circular con un orificio central, con un espesor laminado o definiendo un cilindro; y un tercer electrodo de trabajo (48) o sustrato de la plancha pintada.

Hoja adicional

El sistema más cercano en el estado de la técnica es D01. Efectivamente, en este documento, los solicitantes divultan distintos métodos posibles para evaluar el comportamiento anticorrosivo de una muestra.

Entre los sistemas utilizados, se encuentra el que se emplea para el estudio EIS. (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Éste, según se lee en el artículo en su punto 4.1, comprende: Una célula electroquímica con tres electrodos configurada mediante la adhesión a una lámina de muestra de un cilindro de cristal, relleno a su vez con una solución electrolítica. Una lámina de carbón que actúa como contraelectrodo; el electrodo de referencia será de Ag/AgCl. El substrato de metal será el electrodo de trabajo. El conjunto se encontrará en una caja de Faraday y los datos de impedancia se recogerán y analizarán vía potenciómetro y analizador de la respuesta en frecuencia.

Así, en este documento encontramos todos los elementos necesarios para llevar a cabo el sistema de esta primera reivindicación.

Sin embargo, tal vez porque la enumeración de los aparatos necesarios es relativamente sucinta, no podemos afirmar que el contraelectrodo del sistema descrito en D01 tenga forma anular o de cilindro. En ningún lugar de la solicitud se ha desvelado el efecto técnico de que el contraelectrodo sea anular o cilíndrico, y, dado que tipo de electrodo se ha encontrado en varios documentos del estado de la técnica, puede asumirse que esto no es sino una mera opción de diseño.

Por todo lo anterior, podemos concluir que esta primera reivindicación no es nueva. Reivindicación 2:

Esta reivindicación, dependiente, se ve afectada por los mismos razonamientos que la primera reivindicación. Reivindicación 3:

Los elementos que, según esta reivindicación, se incorporan en el sistema, son ampliamente conocidos en el estado de la técnica. Por ello, no puede considerarse que aporten al conjunto novedad ni actividad inventiva. Reivindicación 4:

En esta reivindicación dependiente, se establece que el cilindro de metacrilato constará de un taladro cilíndrico en la zona central para el paso del electrodo de trabajo, así como de otro cilindro pasante, de diámetro reducido, que posibilite la conexión eléctrica para el contraelectrodo. No encontramos en D01, mención alguna a un cilindro de metacrilato con orificios que permitan el paso del electrodo de trabajo o de la conexión del contraelectrodo.

Un experto en la materia que deseara realizar el método de D01 con el conjunto de aparatos de D01, se encontraría con el problema de seleccionar una célula electroquímica que le permitiera situar los electrodos, la muestra, conexiones y solución electrolítica, tal y como se dice en D01 que han de situarse para llevar a cabo el proceso. Cualquier experto en la materia tiene acceso a D03 y, a la vista de las características de la célula electroquímica divulgada en este documento, no dudaría en incorporarla al sistema de aparatos para la realización del test de comportamiento anticorrosivo de en D01.

El conjunto resultante tendría, por lo tanto, los aparatos de cálculo de D01, y una célula electroquímica de metacrilato con los correspondientes orificios y cilindros pasantes en que ubicar los electrodos o conexiones equivalentes. Este conjunto constituye una anterioridad clara para esta reivindicación cuatro.

Así, la combinación obvia de D01 y D03, nos lleva a concluir que esta cuarta reivindicación tampoco tiene actividad inventiva. Reivindicación 5:

Según esta reivindicación, dependiente de la anterior, el contraelectrodo circular con orificio central se dispone en la base de la pieza central. Aunque estos elementos de la célula se han encontrado en otras células electroquímicas, no se ha encontrado ningún caso en que el contraelectrodo esté directamente situado debajo de la pieza central.

Por lo tanto, esta reivindicación sí puede considerarse nueva. Reivindicaciones 6

Esta reivindicación depende de la cuarta o de la quinta. Si se escoge hacerla depender de la quinta reivindicación, que es nueva, también lo será ésta. Si se hace depender de la cuarta, tendremos en cuenta que no se ha encontrado, en el estado de la técnica, contraelectrodo de la forma, materiales y dimensiones establecidos en esta sexta reivindicación. Por lo que llegamos a la misma conclusión de que esta reivindicación es nueva.

Reivindicaciones 7: En esta reivindicación se establece que el contraelectrodo esté pegado a la pieza de metacrilato. No se ha encontrado una disposición semejante en el estado de la técnica, por lo que concluimos que se trata de una reivindicación nueva.

Hoja adicional

Reivindicación 8: El que el elemento humedecido tenga un espesor máximo de dos centímetros en un sistema según la cuarta reivindicación, no es sino una opción de diseño que no aporta actividad inventiva alguna.

Reivindicación 9: Esta reivindicación incorpora al sistema una pieza tronco-cónica plástica y flexible de escaso espesor que se encontrará entre la pieza central de metacrilato y la superficie a estudiar. Además, esta pieza comprenderá un anillo adhesivo con un número de usos limitado, desecharable e intercambiable para fijar la célula electroquímica con la superficie a medir.

Aunque en el estado de la técnica hemos encontrado piezas parecidas, ninguna de ellas incorporaba el anillo adhesivo, ni se encontraba situada entre la superficie a estudiar y el cuerpo cilíndrico de una célula electroquímica. Así, podemos decir que esta reivindicación tiene actividad inventiva.

Reivindicación 10: En esta reivindicación, dependiente, se solicita proteger un método de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos que comprende al menos cuatro etapas.

Se trata de una combinación de medidas EIS en corriente alterna y polarizaciones catódicas en corriente continua, tomándose entre polarización y medida EIS un tiempo de relajación, en el cual el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio tras el estrés provocado durante la polarización.

Este método ha sido ya descrito con anterioridad en los documentos del estado de la técnica D01, (punto 4.2), y D02, (punto 2.2.4). Por lo tanto, esta reivindicación no es nueva ni tiene actividad inventiva.

Reivindicaciones dependientes 11 a 13: Estas reivindicaciones, dependientes de la reivindicación 10, también se encuentran anticipadas en D01 y D02. No encontramos en ninguno de estos documentos que el tiempo de relajación deba ser de 10800 segundos como se establece en la reivindicación 12, pero esto no es sino una opción de diseño que no aporta actividad inventiva.