(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 650 976**

(21) Número de solicitud: 201630830

(51) Int. CI.:

B01J 13/02 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01)
C04B 103/61 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:
20.06.2016

(43) Fecha de publicación de la solicitud:
23.01.2018

Fecha de concesión:
16.11.2018

(45) Fecha de publicación de la concesión:
23.11.2018

(56) Se remite a la solicitud internacional:
PCT/ES2017/070445

(73) Titular/es:
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES

(72) Inventor/es:
MARTÍNEZ BASTIDAS, David

(74) Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **MICROCÁPSULAS QUE COMPRENDEN INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN**

(57) Resumen:
Microcápsulas que comprenden inhibidores de la corrosión.
Microcápsula que comprende al menos un inhibidor de la corrosión y una resina.
Procedimiento de obtención de la microcápsula y uso de la misma en la prevención de la corrosión, preferiblemente en estructuras de hormigón armado (EHA).

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 650 976 B1

Microcápsulas que comprenden inhibidores de la corrosión

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a microcápsulas que comprenden al menos un inhibidor de la corrosión y una resina. Asimismo, la presente invención se refiere a su procedimiento de obtención y a su uso en la prevención de la corrosión, preferiblemente en estructuras de hormigón armado (EHA).

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las resinas naturales como la colofonia son respetuosas con el medioambiente.

La colofonia también reduce la porosidad en el hormigón, y, además, mejora sus propiedades mecánicas por su comportamiento plástico.

Los inhibidores de la corrosión microencapsulados en resinas de pino son una solución atractiva para estructuras de hormigón armado en ingeniería civil, arquitectura, edificación y construcción.

El uso de inhibidores de corrosión es conocido para prevenir la corrosión y aumentar la vida útil del acero corrugado de EHA. Sin embargo, en todas las aplicaciones descritas, se necesitan elevadas cantidades de dichos inhibidores de corrosión lo que supone un alto coste económico y un problema medioambiental por tratarse de compuestos contaminantes.

Así, las ventajas de los inhibidores de corrosión microencapsulados son su compatibilidad medioambiental y la reducción del coste económico. Puesto que no es necesario emplear tantas cantidades por el efecto de liberación controlada que provoca la microencapsulación en resinas naturales.

Por tanto, sería deseable disponer de inhibidores de la corrosión, preferiblemente en estructuras de hormigón armado (EHA) capaces de actuar de forma prolongada en el tiempo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una microcápsula que comprende:

i) en su núcleo al menos un inhibidor de la corrosión; y

ii) una resina como recubrimiento del núcleo.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el inhibidor de la corrosión se selecciona de $Zn(NO_2)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(NO_2)_2$ y $Pb(OH)_2$.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el inhibidor de la corrosión se selecciona de $Pb(NO_2)_2$ y $Pb(OH)_2$.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el inhibidor de la corrosión es $Pb(NO_2)_2$.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el inhibidor de la corrosión es $Pb(OH)_2$.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el inhibidor de la corrosión es $Zn(NO_2)_2$.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el inhibidor de la corrosión es $Zn(OH)_2$.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde la resina es una resina natural, y preferiblemente donde la resina es colofonia.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, que comprende:

i) en su núcleo al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de $Pb(NO_2)_2$, $Pb(OH)_2$, $Zn(NO_2)_2$ y $Zn(OH)_2$; y

ii) una resina como recubrimiento del núcleo.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde la relación entre el inhibidor de la corrosión y la resina es de entre 1:1 y 1:6, y preferiblemente entre 1:2 y 1:5.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, la presente invención se refiere a una microcápsula que comprende:

i) en su núcleo al menos un inhibidor de la corrosión; y
ii) una resina como recubrimiento del núcleo,

donde la relación entre el inhibidor de la corrosión y la resina es de entre 1:1 y 1:6, y preferiblemente entre 1:2 y 1:5.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, que comprende:

i) en su núcleo al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de $Pb(NO_2)_2$, $Pb(OH)_2$, $Zn(NO_2)_2$ y $Zn(OH)_2$; y
ii) una resina como recubrimiento del núcleo.

donde la relación entre el inhibidor de la corrosión y la resina es de entre 1:1 y 1:6, y preferiblemente entre 1:2 y 1:5.

En otra realización la invención se refiere a la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, que comprende:

i) en su núcleo al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de $Pb(NO_2)_2$, $Pb(OH)_2$, $Zn(NO_2)_2$ y $Zn(OH)_2$; y
ii) una resina como recubrimiento del núcleo.

donde:

- la relación entre el inhibidor de la corrosión y la resina es de entre 1:1 y 1:6, y preferiblemente entre 1:2 y 1:5; y
- la resina es colofonia.

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención de la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, que comprende la etapa de doble emulsión $W_1/O/W_2$ (fase acuosa/fase orgánica/fase acuosa) donde:

- se forma una primera emulsión W_1/O entre una disolución acuosa del inhibidor de la corrosión y una disolución de la resina en un disolvente orgánico; y

- posteriormente se forma una segunda emulsión $W_1/O/W_2$ entre la primera emulsión W_1/O y una disolución acuosa del emulsificante.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento de obtención de la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el emulsificante es alcohol polivinílico (PVA).

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento de obtención de la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, donde el disolvente orgánico es éter dietílico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la microcápsula tal y como se ha definido anteriormente, en la prevención de la corrosión, preferiblemente en la prevención de la corrosión de materiales de construcción, pinturas y recubrimientos, y más preferiblemente en la corrosión de materiales de la construcción donde el material de construcción es hormigón armado (EHA).

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende:

i) la microcápsula tal y como se han definido anteriormente; y

ii) un material de construcción, una pintura o un recubrimiento; preferiblemente un material de construcción; y más preferiblemente donde el material de construcción es hormigón armado.

Por tanto, la presente invención demuestra que la microencapsulación en colofonias naturales evita que se pierda la eficacia de los inhibidores de la corrosión durante el tiempo de curado del hormigón debido a los procesos de lixiviación puesto que la colofonia evita que el inhibidor de la corrosión reaccione con el cemento.

A lo largo de la presente invención, el término “inhibidor de la corrosión” se refiere a sustancia o compuesto que inhibe/minimiza/disminuye el proceso de deterioro por corrosión. Ejemplos incluyen el $Zn(NO_2)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(NO_2)_2$ y $Pb(OH)_2$.

El término “resina” se refiere a sustancia o compuesto de naturaleza orgánica que se emplea para recubrir la microcápsula, constituyendo la estructura de la corteza de la misma. E incluye a las “resinas naturales” que se refieren a familia de resinas de origen natural obtenidas directamente de productos naturales, es decir, no sintéticas.

Ejemplos incluyen entre otros colofonia, goma laca, dammar, almaciga, almidón, agar, gelatina, dextrina y látex, preferiblemente colofonia, agar y gelatina, y más preferiblemente colofonia.

La colofonia es una resina de pino de origen natural, compuesta fundamentalmente por:

- ácidos resínicos, como por ejemplo el ácido abiético donde el grupo -COOH es el grupo hidrófilo y el resto de la molécula constituye el grupo hidrófobo (ver fórmula de ácido abiético); y - una fracción menor de otros compuestos no ácidos.



Fórmula de ácido abiético

- una fracción menor de otros compuestos no ácidos.

La colofonia presenta características hidrofóbicas e hidrofílicas, que poseen cierta influencia sobre las propiedades físico–químicas del cemento Portland, tales como el contenido de aire, la absorción de agua, la capacidad adhesiva y algunas propiedades mecánicas. La colofonia contribuye favorablemente en las mejoras de las propiedades del mortero de cemento, particularmente actuando como aireante, mejorando la porosidad, aumentando la impermeabilidad, mejorando la adherencia de la pasta al árido, y aumentando las resistencias a flexotracción y absorción. Además, la colofonia presenta las ventajas de ser un producto natural, renovable y económico.

Además de la reacción de liberación del inhibidor encapsulado, los ácidos de la microcápsula de colofonia pueden reaccionar con el $Ca(OH)_2$ presente en las fases de hormigón mediante saponificación, formando un éster de calcio. Sin embargo, esta

reacción es muy desfavorable a bajas temperaturas y solo se produce mediante calentamiento de los reactivos a temperaturas en torno a 200ºC, e incluso así, se trata de una reacción de cinética muy lenta. En reacciones de ámbito industrial de esterificación de la colofonia con alcoholes como el glicerol se emplean, entre otros, el CaO o el $Ca(OH)_2$ como catalizadores de reacción.

El término “microcápsula” se refiere a cápsula de tamaño micrométrico, la cual contiene al inhibidor de la corrosión.

El término “doble emulsión $W_1/O/W_2$” se refiere a fase acuosa/fase orgánica/fase acuosa. La preparación de una doble emulsión agua–en–aceite–en–agua ($W_1/O/W_2$), al contrario que la emulsión simple (W/O), se suele realizar para materias activas solubles en agua.

El término “emulsionante” se refiere a un compuesto o sustancia que hace posible una emulsión sirviendo como agente dispersante al adicionarse en la mezcla de dos fases no miscibles entre sí, El emulsionante es un agente de superficie activa que reduce la tensión interfacial de manera que puedan formarse las gotas extremadamente pequeñas del líquido emulsificado. Ejemplos incluyen entre otros la yema de huevo, acacia, tragacanto, pectina, metilcelulosa, sulfonatos, alquil-fenoles y alcohol polivinílico (PVA).

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero soluble en agua cuya principal función es la de estabilizar la emulsión formada por agitación (agente emulsificante) mediante el aumento de la tensión superficial entre las fases acuosa y orgánica. El PVA está compuesto por monómeros y su funcionamiento se basa en la formación de micelas en el seno de la disolución, estabilizando la formación de las microcápsulas hasta que la membrana polimeriza. En su estructura se puede ver que posee grupos hidrófilos (los grupos -OH) y una cadena hidrófoba (el resto del polímero) (ver fórmula de PVA).



Fórmula de PVA

La materia activa se disuelve en una pequeña cantidad de agua, la cual se emulsiona con la disolución orgánica del polímero de membrana para formar una primera emulsión agua–en–aceite. Esta emulsión se añade a una disolución de agua que contiene un emulsionante, como puede ser el PVA, para obtener la doble emulsión W/O/W. El disolvente orgánico se extrae por evaporación hasta obtener una suspensión acuosa con microcápsulas que contienen la materia activa disuelta en pequeñas gotas de agua. Estas microcápsulas se aíslan por centrifugación, lavado y secado.

El término “hormigón armado” se refiere a material compuesto de matriz cerámica y refuerzo metálico, donde la matriz generalmente puede estar formada por cemento Pórtland y siendo el refuerzo constituido por barras de acero corrugado. Ejemplos incluyen el cemento Portland.

La expresión “al menos un inhibidor de la corrosión” significa la posibilidad de incluir uno o más inhibidores de la corrosión, y preferiblemente 1 ó 2 inhibidores de la corrosión.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 muestra el esquema de síntesis de encapsulación de inhibidor en microcápsulas mediante emulsión doble $W_1/O/W_2$. A) Disolución acuosa de inhibidor y PVA, B) disolución orgánica (éter dietílico) de colofonia, C) agitación de la emulsión W/O, D) disolución acuosa de PVA, E) agitación de la doble emulsión W/O/W, F) Eliminación del disolvente por evaporación a 50ºC en presencia de agitación.

FIG. 2 muestra las microcápsulas sintetizadas

FIG. 3 muestra la morfología esférica de la microcápsula

FIG. 4 muestra la estructura porosa de la microcápsula

FIG. 5 muestra el mecanismo de liberación del inhibidor. A) microcápsula estable; B) aumento de la porosidad; C) liberación del inhibidor.

FIG. 6 muestra la cinética de liberación de orden cero, representada la concentración de inhibidor frente al tiempo.

FIG. 7 muestra la variación E_{corr} en función de [Cl^-] y [Inhibidor]

FIG. 8 muestra la variación i_{corr} en función de [Cl^-] y [Inhibidor]

EJEMPLOS

Abreviaturas:

Rpm: revoluciones por minuto

µm: micrómetros

E_{corr}: potencial de corrosión

I_{corr}: densidad de intensidad de corrosión

[inhibidor]: concentración del inhibidor

1/ [inhibidor]: inversa de la concentración del inhibidor

Ln [inhibidor]: logaritmo neperiano de la concentración del inhibidor

R_p: resistencia de polarización

v_{corr}: velocidad de corrosión

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Obtención de las microcápsulas

El proceso de obtención, se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito en la introducción referido a las emulsiones dobles $W_1/O/W_2$, y tal como se muestra en la Fig.1.

Partiendo de una disolución acuosa de 100 mL en la que se ha disuelto 5 g de inhibidor ($Pb(NO_2)_2$ y $Pb(OH)_2$) y 1 g de PVA, se toman 5 mL y se llevan a un vaso de precipitados. Ésta, que será la fase acuosa interna, se mezcla con la fase orgánica de 1 g de colofonia en polvo disuelta en 10 mL de éter dietílico, agitando a 500 rpm durante 5 min a Tª ambiente, formando la primera emulsión W/O.

Esta primera emulsión se lleva a otra disolución acuosa de 30 mL de PVA al 4%, agitando a una velocidad entre 300–250 rpm durante 30 min para que se formen las primeras gotas en el seno de la disolución. Posteriormente, y manteniendo la velocidad de agitación, se eleva la temperatura para facilitar la evaporación del disolvente orgánico, manteniendo la agitación hasta que éste ha sido eliminado totalmente de la suspensión, consiguiendo una dispersión de microcápsulas de colofonia que contienen pequeñas gotas de inhibidor en su interior (Fig. 2).

Para formar la disolución de colofonia en éter dietílico, previamente se molturan los cristales de la resina, hasta pulverizarlos de forma que se obtengan finamente divididos.

Para calentar la emulsión y llevarla hasta la temperatura de ebullición del disolvente orgánico (como por ejemplo éter dietílico cuya temperatura de ebullición es 34,5 °C) se empleó un agitador magnético con calefacción.

Por último, para formar la emulsión se utilizaron unos agitadores mecánicos de palas modelo *"Heidolph RZR 2021"*, provistos de una varilla agitadora de vidrio de cuatro palas.

La relación de volúmenes entre disoluciones se mantuvo a 1:2. La explicación es que la disolución de mayor volumen debe ser la que "encapsule" a la de menor volumen (en el primer paso la fase orgánica encapsula a la fase acuosa de inhibidor y en el segundo paso la fase acuosa de PVA hace lo propio a la emulsión W/O). Aun así, la relación de volúmenes fue uno de los parámetros que se optimizaron.

Para mantener las microcápsulas intactas, se mantuvieron en suspensión en la solución acuosa de reacción hasta el momento en el que se fueran a realizar los consiguientes ensayos, tanto el de determinación de la liberación como las medidas electroquímicas. En ese momento se filtraron y pesaron en una balanza analítica.

Además, para evaluar la eficacia de encapsulación, una vez filtradas las microcápsulas, se diluyeron las aguas del filtrado y se analizaron mediante Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama (AAS) para determinar la cantidad de inhibidor encapsulado por diferencia al encontrado en la disolución.

Microcápsulas. Caracterización morfológica y tamaño

Cabe destacar, además, la estructura porosa observada en la superficie de las microcápsulas, Fig. 2, Fig. 3 y Fig. 4, gracias a la cual se produce la liberación del inhibidor encapsulado. Se debe señalar que a medida que la microcápsula disminuye de tamaño, la estructura de la superficie es mucho más pulida y homogénea, y disminuye el número de poros.

Eficacia de encapsulación

Se ha determinado la concentración de inhibidor en las aguas de filtrado (una vez filtradas las microcápsulas) mediante AAS por duplicado, obteniendo valores semejantes del rendimiento de encapsulación del inhibidor en las cápsulas de colofonia.

Los valores del rendimiento de encapsulación han sido satisfactorios (en torno al 85%), y han sido semejantes en todas las síntesis de microcápsulas llevadas a cabo.

Determinación de la capacidad de liberación. Mecanismo de liberación

Además de las ya citadas ventajas del uso de la colofonia, hay una razón más para usar esta resina para las membranas de las microcápsulas: la porosidad que presentan en determinadas condiciones.

Al producirse la corrosión, la reacción de reducción del oxígeno libera iones OH^-. En estas condiciones, la colofonia es ligeramente soluble en disolución acuosa, y por tanto, las cápsulas aumentan su porosidad, liberando el inhibidor de su interior, deteniendo el proceso de corrosión cuando es necesario. Este proceso se describe en la Fig. 5.

Se ha comprobado que las microcápsulas presentan cierta porosidad debido a que una pequeña cantidad de ellas se mantuvieron en un desecador durante 15 días. Tras ese tiempo se comprobó que las cápsulas se habían secado tanto externa como internamente, confirmando por tanto su porosidad.

Resultados

El ensayo de liberación se llevó a cabo mediante la preparación de 7 tubos de ensayo en los que se adicionaron 10 mL de una disolución de $Ca(OH)_2$ saturada sobre las que

se añadió cierta cantidad de inhibidor encapsulado (la misma cantidad de inhibidor en los 7 tubos). Se tomaron alícuotas de 1 mL por duplicado de las disoluciones cada cierto tiempo, prolongando el ensayo hasta los 60 días. Esas alícuotas se llevaron a matraces aforados hasta volumen de 50 mL y se analizaron por AAS.

Los resultados de concentración obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 1 y en la Tabla 2 y la Fig. 6 se muestra el estudio de cinética de liberación realizado.

Tabla 1. Resultados del ensayo de liberación.

	[Inhibidor] (mg/L)		
Tiempo (días)	**Alícuota A**	**Alícuota B**	**Valor medio**
1	0,38	0,37	0,375
3	0,47	0,41	0,44
7	0,46	0,46	0,46
15	0,51	0,49	0,5
30	0,67	0,67	0,67
45	0,78	0,75	0,765
60	0,89	0,89	0,89

Tabla 2. Estudio de cinética de liberación.

	Orden Cero	**Orden Uno**	**Orden Dos**
Tiempo (días)	**[Inhibidor]**	**Ln [Inhibidor]**	**1/[Inhibidor]**
1	0,375	-0,9808	2,6667
3	0,44	-0,8210	2,2727
7	0,46	-0,7765	2,1739
15	0,5	-0,6931	2,0000
30	0,67	-0,4005	1,4925
45	0,765	-0,2679	1,3072
60	0,89	-0,1165	1,1236

Como se puede comprobar, a partir del coeficiente de regresión lineal (R^2) de las distintas cinéticas, la que más se acerca a una línea recta es la cinética de orden cero. Esto indica, por una parte, que la liberación de inhibidor no es función de la concentración que haya de éste en la disolución. Además, se ha comprobado que, pasados los 60 días, se sigue liberando inhibidor. Se ha superado, por lo tanto, el umbral de los 28 días en los que se produce el proceso de fraguado del hormigón durante el cual puede existir lixiviación del inhibidor.

Ensayos electroquímicos

Una vez determinados los valores de R_p, i_{corr} y v_{corr} se debe determinar el nivel de ataque sobre la estructura de acero. Los criterios de valoración para determinar el nivel de corrosión de la armadura están recogidos en la *Tabla 3*. A pesar de que estos valores están referidos a probetas embebidas en mortero de hormigón, serán utilizados como referencia para este estudio por semejanza.

Tabla 3. Valores límite para identificar el nivel de Corrosión.

Densidad de Intensidad de Corrosión, i_{corr} (µA/cm^2)	**Velocidad de Corrosión, v_{corr} (µm/año)**	**Nivel de Corrosión**
<0,1	<1,6	Despreciable
0,1 a 0,5	1,6 a 5,8	Baja
0,5 a 1	5,8 a 11,6	Moderada
>1	>11,6	Alta

Las disoluciones de los electrolitos empleados para las distintas medidas electroquímicas junto a las probetas utilizadas para cada uno se recogen a continuación en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Disoluciones de los Electrolitos.

Probeta	**Electrolito**	**Disolución**
1	Blanco	$Ca(OH)_2$ saturada
	Blanco'	$Ca(OH)_2$ sat + NaCl 0,4%
	Blanco"	$Ca(OH)_2$ sat + NaCl 3,5%
2	Medida 1'	$Ca(OH)_2$ sat + NaCl 0,4% + Inhibidor libre
	Medida 1"	$Ca(OH)_2$ sat + NaCl 3,5% + Inhibidor
3	Medida 2'	$Ca(OH)_2$ sat + NaCl 0,4% + Inhibidor encapsulado
	Medida 2"	$Ca(OH)_2$ sat + NaCl 3,5% + inhibidor encapsulado

Se calculó la cantidad necesaria que había que añadir de inhibidor libre y encapsulado teniendo en cuenta la relación Cloruros:Inhibidor (1:1). Todas las disoluciones se prepararon en matraces aforados de 100 mL. Los resultados obtenidos se presentan en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Resultados de ensayos electroquímicos.

Probeta	**Medidas**	**E_{corr} (V)**	**R_p (Ω·cm^2)**	**i_{corr} (µA/cm^2)**	**m (mg/dm^2·d)**	**v_{corr} (µm/año)**	**Nivel de Corrosión**
1	Blanco	-0,225	1,06E+06	0,025	0,061	0,284	Despreciable

	Blanco'	-0,349	1,60E+05	0,163	0,406	1,885	Baja
	Blanco''	-0,392	1,12E+05	0,232	0,581	2,692	Baja
2	Medida 1'	-0,195	1,23E+06	0,021	0,053	0,245	Despreciable
	Medida 1''	-0,192	7,36E+05	0,035	0,088	0,410	Despreciable
3	Medida 2'	-0,348	4,00E+05	0,065	0,163	0,754	Despreciable
	Medida 2''	-0,444	9,45E+04	0,275	0,688	3,191	Baja

Las medidas de E_{corr} se prolongaron hasta un tiempo t = 1200 s, o bien hasta que se estabilizaba a un potencial constante.

A continuación se muestran las gráficas (Fig.7 y Fig.8) de E_{corr} e i_{corr} en función de la concentración de cloruros y la concentración de inhibidor.

REIVINDICACIONES

1. Microcápsula que comprende:
   i) en su núcleo al menos un inhibidor de la corrosión; y
   ii) una resina como recubrimiento del núcleo.
2. La microcápsula según la reivindicación 1, donde el inhibidor de la corrosión se selecciona de $Zn(NO_2)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(NO_2)_2$ y $Pb(OH)_2$.
3. La microcápsula según la reivindicación 2, donde el inhibidor de la corrosión se selecciona de $Pb(NO_2)_2$ y $Pb(OH)_2$.
4. La microcápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la resina se selecciona de colofonia.
5. La microcápsula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la relación entre el inhibidor de la corrosión y la resina es de entre 1:1 y 1:6.
6. Procedimiento de obtención de la microcápsula definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la etapa de doble emulsión $W_1/O/W_2$ (fase acuosa/fase orgánica/fase acuosa) donde:
   - se forma una primera emulsión W_1/O entre una disolución acuosa del inhibidor de la corrosión y una disolución de la resina en un disolvente orgánico; y
   - posteriormente se forma una segunda emulsión $W_1/O/W_2$ entre la primera emulsión W_1/O y una disolución acuosa del emulsificante.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde el emulsificante es alcohol polivinílico (PVA).
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde el disolvente orgánico es éter dietílico.
9. Uso de las microcápsula definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la prevención de la corrosión.
10. El uso según la reivindicación 9, en la prevención de la corrosión de materiales de construcción, pinturas y recubrimientos.
11. El uso según la reivindicación 10, donde el material de construcción es hormigón armado.
12. Composición que comprende:
    i) la microcápsula definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
    ii) un material de construcción, una pintura o un recubrimiento.
13. La composición según la reivindicación 12, donde el material de construcción es hormigón armado.

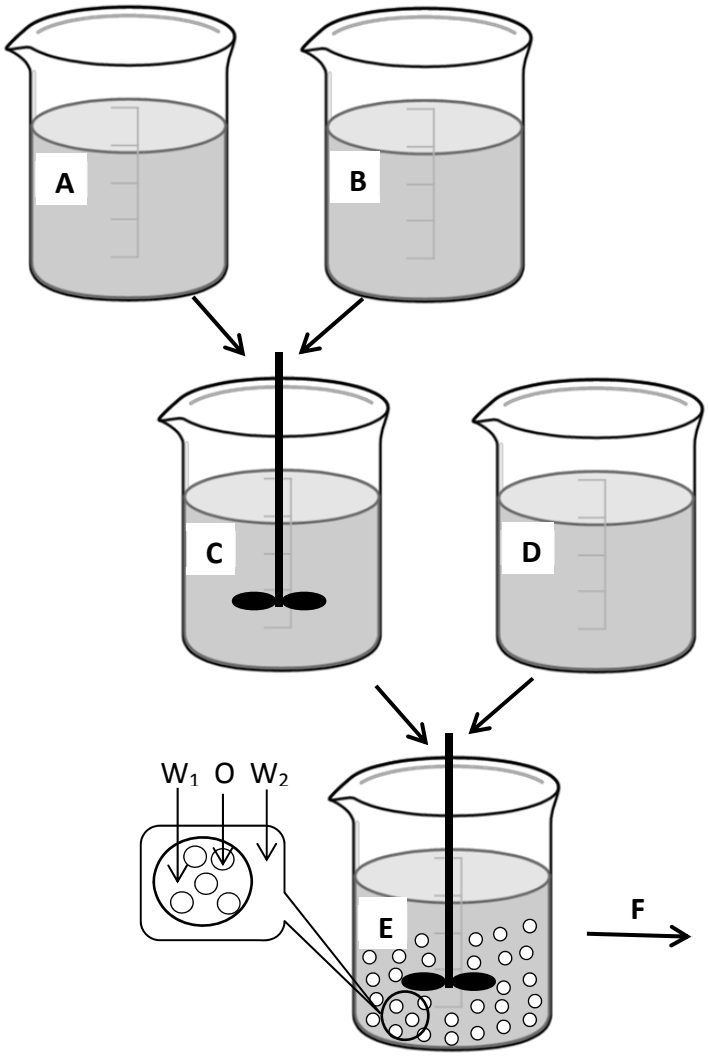


Figura 1

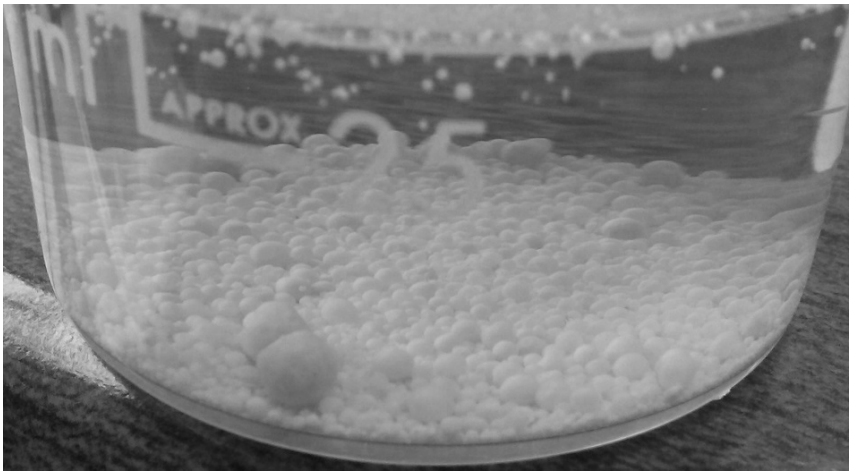


Figura 2

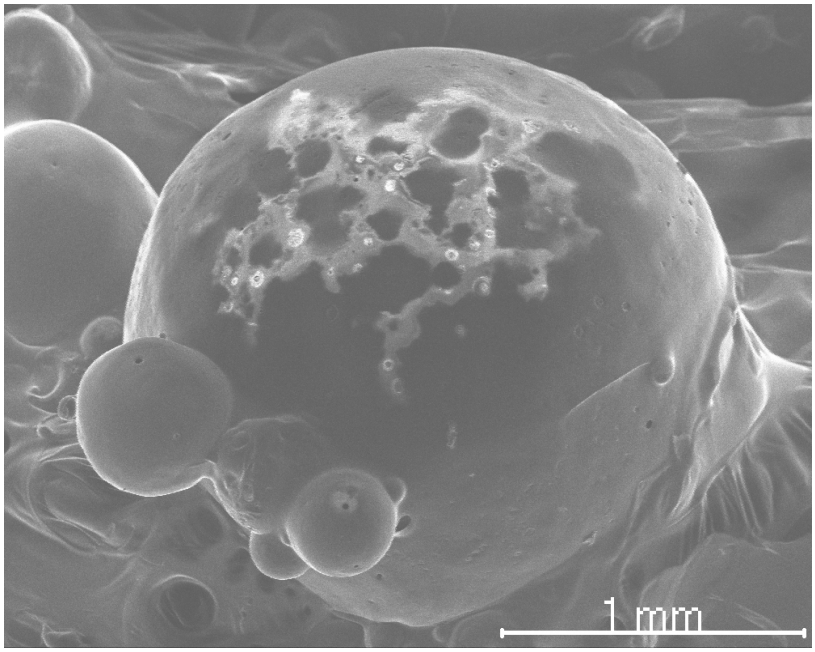


Figura 3

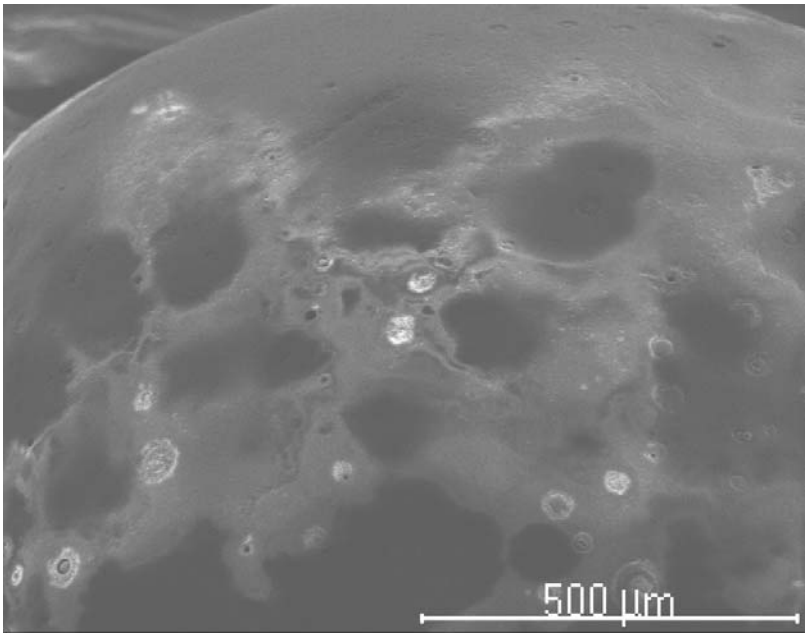


Figura 4

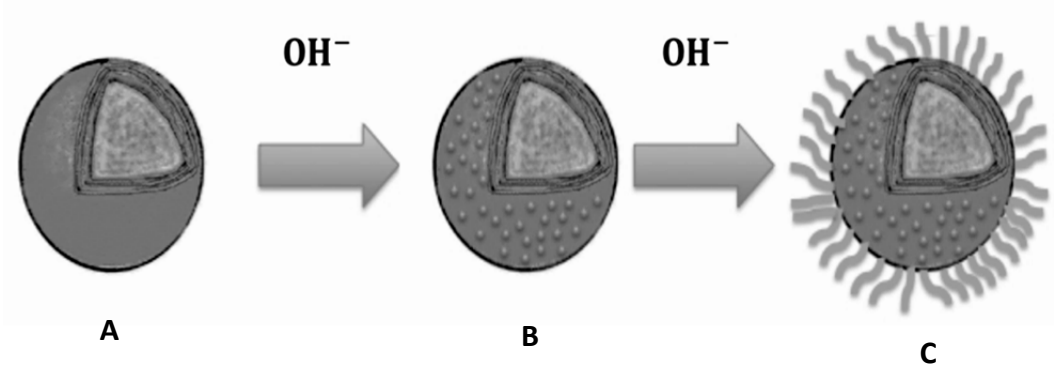


Figura 5

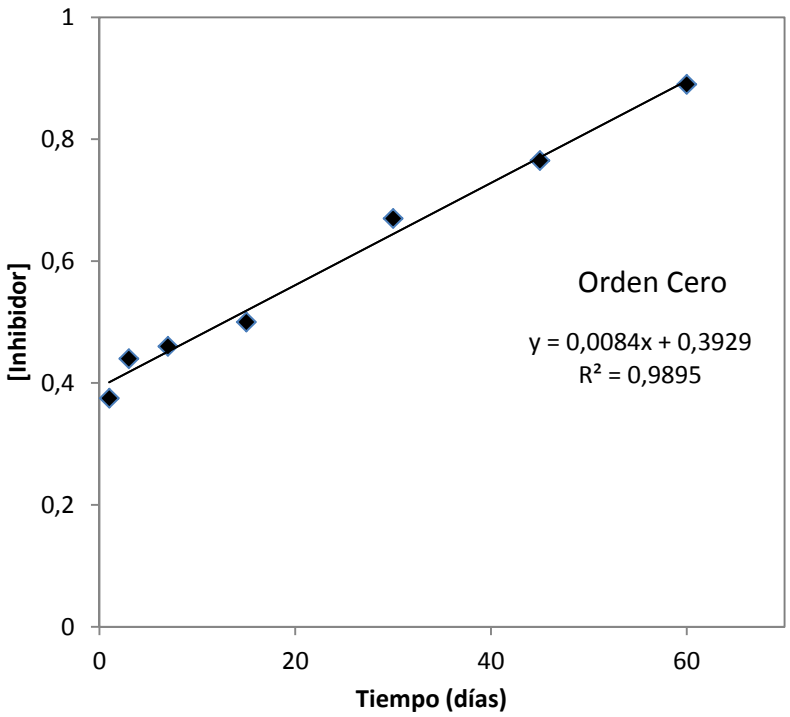

1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
[Inhibidor]
0
20
40
60
Tiempo (días)
Orden Cero
y = 0,0084x + 0,3929
R² = 0,9895

Figura 6

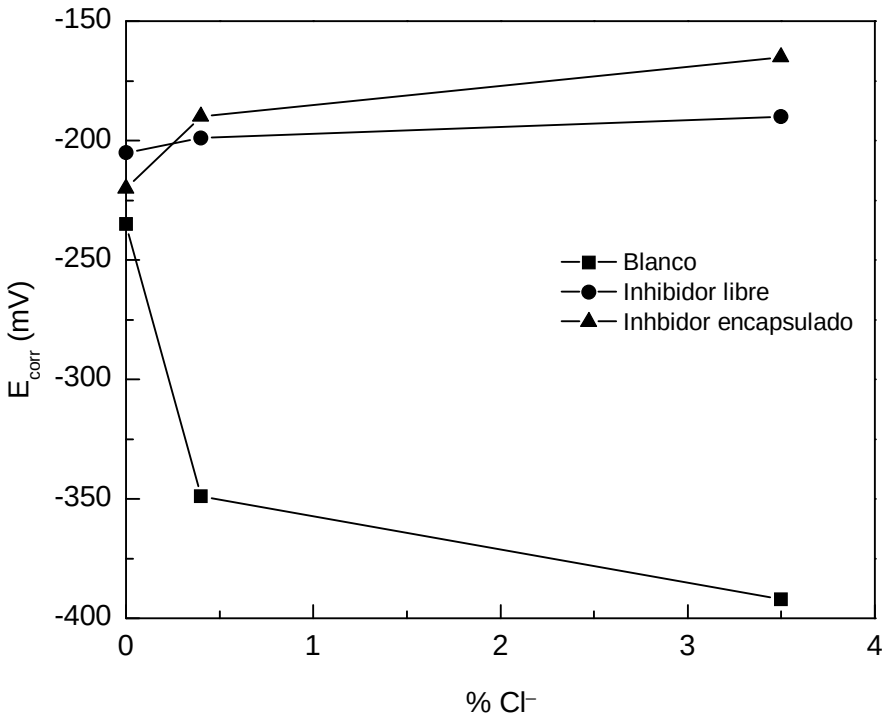

-150
-200
-250
-300
-350
-400
0
1
2
3
4
E_corr (mV)
% Cl⁻
Blanco
Inhibidor libre
Inhbidor encapsulado

Figura 7

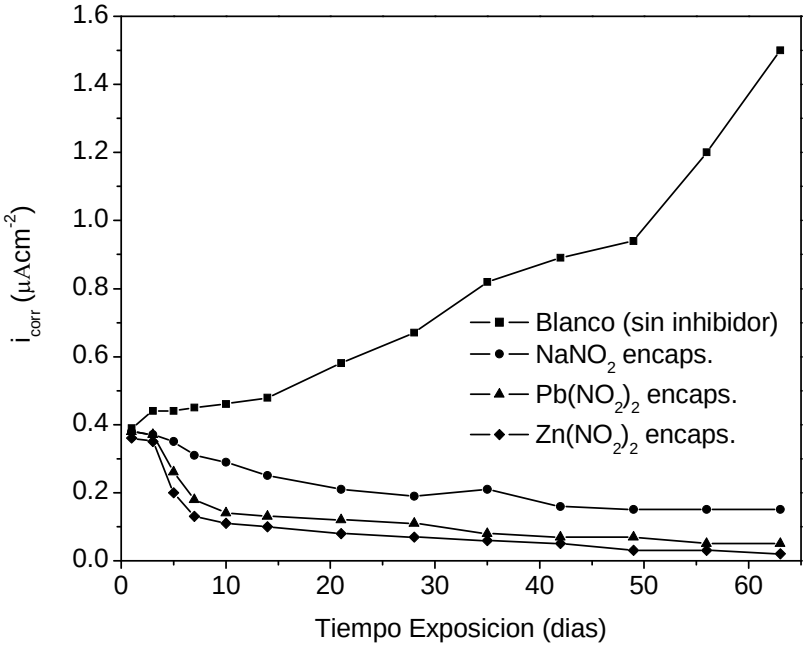

1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
i_{corr} (µAcm^{-2})
0
10
20
30
40
50
60
Tiempo Exposicion (dias)
Blanco (sin inhibidor)
$NaNO_2$ encaps.
$Pb(NO_2)_2$ encaps.
$Zn(NO_2)_2$ encaps.

Figura 8