

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
24 de junio de 2010 (24.06.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/070174 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 41/45 (2006.01) **C04B 41/53** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/070583

(22) Fecha de presentación internacional:
15 de diciembre de 2009 (15.12.2009)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200803545
15 de diciembre de 2008 (15.12.2008) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];
C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ALONSO ALONSO, M^a Cruz** [ES/ES]; Instituto De Ciencias de la

Construcción Eduardo Torroja (IETCC), C/ Serrano Galvache, 4, E-28033 Madrid (ES). **SÁNCHEZ MORENO, Mercedes** [ES/ES]; Instituto De Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETCC), C/ Serrano Galvache, 4, E-28033 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Dario, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: DEVICE AND USE METHOD FOR THE REMOVAL OF AGGRESSIVE AGENTS FROM, AND THE REPASSIVATION OF THE REINFORCEMENT OF REINFORCED CONCRETE WITH THE INTRODUCTION OF ANIONIC INHIBITORS

(54) Título : DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO DE USO PARA LA ELIMINACIÓN DE AGENTES AGRESIVOS Y REPASIVACIÓN DE LA ARMADURA DE UN HORMIGÓN ARMADO CON INTRODUCCIÓN DE INHIBIDORES ANIÓNICOS

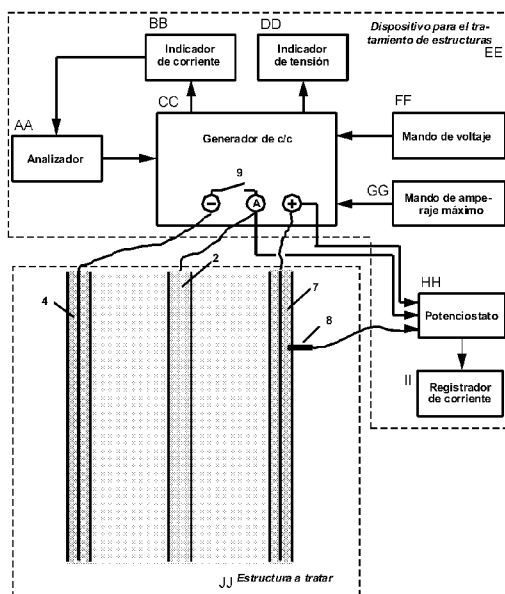


FIG. 2

AA: Analyser
BB: Current indicator
CC: DC generator
DD: Voltage generator
EE: Device for the treatment of structures
FF: Voltage control
GG: Maximum amperage control
HH: Potentiostat
II: Current recorder
JJ: Structure to be treated

(57) Abstract: The invention relates to a device and use method for the removal of aggressive agents from reinforced concrete and the repassivation of the reinforcement with the introduction of anionic inhibitors, whereby two external electrodes, an anode and a cathode, are positioned on the surface of the concrete on either side of the reinforcement and the reinforcement is connected to the cathode. The assembly is completed with the connection of the reinforcement to the cathode. The length of the method is controlled according to the recorded intensity of the current flowing through the system, such that said system will be disconnected in the event of a sharp drop in intensity. The effectiveness of the treatment is assessed subsequently by measuring the density of the corrosion current and/or the corrosion potential.

(57) Resumen: Dispositivo y procedimiento de uso para la eliminación de agentes agresivos en hormigón armado, y repasivación de la armadura por introducción de inhibidores aniónicos, mediante la colocación de dos electrodos externos, ánodo y cátodo, que situados

[Continúa en la página siguiente]

WO 2010/070174 A1

**(84) Estados designados** *(a menos que se indique otra cosa,**para toda clase de protección regional admisible):*

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

sobre la superficie del hormigón a ambos lados de la armadura y la conexión a su vez de la armadura al cátodo. El montaje se completa con la conexión de la armadura al cátodo. La duración del procedimiento está controlada por el registro de la intensidad de corriente que pasa a través del sistema, de manera que éste se desconectará al registrar una brusca caída de esta intensidad. La eficacia del tratamiento se evalúa posteriormente, por medida de la densidad de corriente de corrosión y/o del potencial de corrosión.

DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO DE USO PARA LA ELIMINACIÓN DE AGENTES AGRESIVOS Y REPASIVACIÓN DE LA ARMADURA DE UN HORMIGÓN ARMADO CON INTRODUCCIÓN DE INHIBIDORES ANIÓNICOS.

Sector de la técnica

El dispositivo presentado en esta patente pertenece al sector de las técnicas y métodos de protección, reparación y preservación de las estructuras de hormigón armado. Su aplicación práctica se centra en construcciones ya en servicio, edificios antiguos, puentes u otros tipos de estructuras en los cuales hayan aparecido zonas de corrosión en su armadura debido a la presencia de agentes agresivos en el interior del hormigón (como cloruros y/o carbonatación). Se trata, desde luego, de un método para la eliminación de los agentes agresivos causantes de la corrosión de la armadura en estas estructuras, tanto aquellos que hayan penetrado en el hormigón en servicio desde el ambiente exterior, como porque hayan sido añadidos en el momento de su construcción. El método se completa con la repasivación de la armadura por la introducción de inhibidores aniónicos, especialmente nitritos. El procedimiento presentado también es aplicable a los casos en los cuáles no exista aún una corrosión o agente agresivo presente para las armaduras en el hormigón y, tan sólo, se quiera reforzar la protección de la capa pasiva, con la introducción del inhibidor aniónico.

Estado de la técnica.

El empleo del hormigón armado como material de construcción ha sido masivo desde hace varias décadas. La naturaleza del hormigón permite la protección de las armaduras, no sólo al actuar como barrera física a la penetración de los elementos agresivos, sino que además, el contenido acuoso de los poros presenta un carácter fuertemente alcalino que favorece la formación de una película pasiva que protege a las armaduras frente a la corrosión.

Sin embargo, en los últimos años cada vez son más frecuentes las situaciones de pérdida de prestaciones de las estructuras por problemas de corrosión de las armaduras antes de cumplirse el tiempo de vida en servicio para el que han sido diseñadas. Son notables las pérdidas económicas que se producen anualmente como consecuencia de este fenómeno tan natural. Desde luego, la característica porosa del hormigón permite la entrada de agresivos para las armaduras a través de los poros, como el ión cloruro o el CO₂ atmosférico, o bien, del mismo modo, porque se incorporen cloruros al hormigón durante su fabricación. Cuando el agente agresivo se encuentra en el entorno de la armadura, puede causar la rotura de la película pasiva protectora, iniciándose así un proceso de corrosión activa que viene acompañado de pérdidas en la sección de las armaduras, e igualmente, la generación de óxidos de carácter expansivo que, al final, provocan tensiones en el seno del hormigón, llegando incluso a producir su fisuración o delaminación.

En ocasiones de la práctica habitual, cuando una estructura está expuesta a ambientes muy agresivos, es necesario recurrir al empleo de métodos adicionales de protección, como son los inhibidores de corrosión con el fin de aumentar su resistencia, garantizando, de este modo, que la estructura cumpla con el "tiempo de servicio" para el que ha sido diseñada. En los últimos años, se están realizando estudios enfocados a evaluar la viabilidad de aplicar inhibidores de corrosión sobre la superficie del hormigón. Aprovechando la naturaleza porosa del hormigón, el inhibidor se transportará disuelto en el contenido acuoso de los poros, hasta alcanzar la armadura incrementando su resistencia a la corrosión.

En otras situaciones, por contra, una estructura puede requerir de una reparación que permita recuperar sus prestaciones de diseño, garantizando su vida en servicio. Generalmente, lo que se plantea es una reparación basada en eliminar el hormigón en torno a la armadura, que está dañado por los fenómenos de corrosión a los que ésta se haya visto expuesta como consecuencia de la presencia del agresivo; se limpian los óxidos de la armadura y el hormigón se

sustituye por un hormigón nuevo. No obstante, en los últimos años, se está haciendo un importante esfuerzo en el desarrollo de metodologías de reparación que proponen la eliminación del agresivo de la estructura. Estas técnicas se basan en la aplicación de un campo eléctrico entre la armadura conectada como cátodo y un ánodo externo. Entre todas ellas destaca la extracción electroquímica del cloruro y la realcalinización del hormigón. La extracción electroquímica del cloruro se enfoca a la eliminación de este ión del interior del hormigón gracias a su transporte favorecido este por la atracción electrostática del mismo hacia un ánodo externo. La realcalinización del hormigón busca recuperar el carácter alcalino de la fase acuosa del hormigón en torno a la armadura, a partir de la generación de iones hidroxilo que acompaña a la conexión de la armadura como cátodo.

A continuación se presentan, por orden cronológico, las memorias de patentes en la que se describen los procedimientos, considerados como más representativos, relacionados con la extracción por vía electroquímica de productos perjudiciales (especialmente los cloruros) que por diversas circunstancias pueden haberse introducido en el hormigón dañando su armadura, así como, también, se explica la manera de conseguir la repasivación de la armadura del hormigón por introducción de inhibidores. Como podrá comprobarse, en ningún de ellos se ha tratado el problema (y, consecuentemente, no se propone una solución) de extracción del cloruro y la introducción de inhibidores aniónicos.

- 17/04/1985 EP0200428. Removal of chlorides from concrete.
- 11/01/1988 US4865702. Process of electrochemically re-alkalizing reinforced concrete.
- 16/05/1989 US352266. Process for rehabilitating internally reinforced concrete by removal of chlorides. (véase ES2022031).
- 18/04/1991 JP3093681. Desalting of rc, src structure.
- 27/12/1991 JP5178678. Method for repairing concrete.
- 19/08/1992 CA2076436. Method and apparatus for the removal of chlorides from steel reinforced concrete structures.

- 01/09/1992 DE4229072. Restoring reinforced concrete by electrolytic removal of chloride ions - using electrolyte with resistance not negligible compared with that of concrete to reduce decomposition of water caused by varying thickness.
- 07/07/1993 GB2279664. Anode for impressed current re-alkalization and dechlorination of reinforced concrete subjected to carbonation attack or aggressive ion penetration.
- 13/05/1994 US5427819. Corrosion inhibiting repair and rehabilitation treatment process for reinforced concrete structures.
- 24/01/1995 FR2729694. Process for the regeneration and protection of reinforced concrete.
- 15/02/1997 GB2322139. Electrochemical treatment of concrete (véase WO9835922).
- 30/05/1998 EP0962432. Method and apparatus for the removal of ionic impurities from reinforced concrete structures.
- 05/08/1998 ES2151410. Incorporation of ionic and ionizable materials in a concrete structure consists of application of a water container and of an ionizable solution container to opposite sides of the concrete.
- 18/10/2000 US6387244. Cathodic protection of reinforced concrete with impregnated corrosion inhibitor (véase WO0233147).

De la lectura de los documentos reseñados, se consigna que la mayor parte de las patentes presentadas hasta la fecha, están, preferente y únicamente, enfocadas a la rehabilitación de estructuras por extracción del ión cloruro o realcalinización del recubrimiento. En efecto, la Figura 1 resume, de un modo esquemático, dos tipos distintos de dispositivo empleados en general. En la opción A de la figura 1, en contacto con la superficie de hormigón a tratar [100] se coloca un dispositivo que contiene un electrodo exterior [104] sumergido en una disolución conductora [105]. Este electrodo exterior actúa como ánodo conectado al polo positivo de la fuente de tensión [102], mientras que la armadura [103] actúa como un cátodo, conectado al polo negativo de la fuente de tensión [102]. La opción B de la misma figura 1, contempla la posibilidad de conectar dos electrodos externos [104'] y [106] entre los que se sitúa

la armadura [103'] y, a su vez, ambos electrodos se encuentran inmersos en sendas disoluciones conductoras [107] y [105']. Una fuente de tensión continua [102'] completa el montaje.

5

Cuál o cuáles son los electrodos exteriores hace que los diferentes modelos expuestos en los documentos antes referidos, se puedan clasificar en las dos opciones que aparecen a continuación descritas con un mayor detalle.

- 10 En la opción A de la figura 1: Hay un solo electrodo exterior [104] que actúa como ánodo, inmerso en un electrolito [105], mientras que la armadura [103] actúa como cátodo. Esta opción se presenta en los documentos de patentes EP0200428, US35226, JP3093681, JP5178678, GB2279664, DE4229072. La última invención se centra en el desarrollo de un dispositivo para evitar los
- 15 problemas del tratamiento asociados a variaciones del espesor del recubrimiento de hormigón a partir de un electrolito de resistencia no despreciable. La patente CA2076436 está enfocada fundamentalmente al desarrollo de un aparato para mantener la estructura porosa del hormigón continuamente saturada, aumentando de este modo la eficacia del método de eliminación de cloruros de
- 20 las estructuras de hormigón armado. En la invención US6387244 es importante destacar que no se propone un método para la extracción electroquímica del ión cloruro, sino una metodología de protección catódica de las armaduras. En otra invención patentada, la EP0962432, destaca la particularidad de emplear un ánodo de sacrificio, de modo que la armadura actúa como cátodo frente
- 25 al ánodo de sacrificio, y el transporte del ión cloruro hacia el exterior del hormigón es forzado por la corriente galvánica que se produce por conexión entre ánodo y cátodo. Finalmente, en la ES2151410, el procedimiento no se plantea para eliminación del ión cloruro del hormigón sino para la introducción en él de especies iónicas o ionizables, (contemplando entre este tipo a los
- 30 inhibidores catiónicos).

En la opción B de la figura 1: Hay dos electrodos exteriores [106] y [104'], que actúan respectivamente como cátodo y como ánodo, inmersos en sendos elec-

trolitos [107] y [105'] y en contacto con la superficie del hormigón [100'], mientras que, en este planteamiento, la armadura [103'] queda despolarizada. Esta opción sólo se propone en la patente española ES2151410 aunque sólo se reivindica para introducir inhibidores de corrosión de cualquier naturaleza. Si se trata de anión, el inhibidor se sitúa en el compartimento catiónico [107] y, por el contrario, si es un catión en el compartimento anódico [105'], sin contemplar la eliminación de agresivo (como cloruros).

10 Los documentos US4865702 y FR2729694 reivindican, solamente, la realcalinización del hormigón armado. En US4865702 se propone un método de realcalinización electroquímica del hormigón. Sin embargo, en la patente FR2729694 la propuesta es un método para restaurar el pH del entorno de una armadura embebida en un hormigón, por medio de la difusión de una disolución acuosa básica. Esto se lleva a cabo a partir de un electrodo externo (de un material distinto al de la armadura), de modo que entre ambas aparece una diferencia de potencial suficiente para provocar la migración de la disolución hacia el interior del hormigón.

20 El documento US63887244 propone un tratamiento de protección catódica de una estructura entre un ánodo externo y la armadura conectada como cátodo, contemplando la aplicación simultánea de un inhibidor de corrosión por flujo electroosmótico a partir de un circuito eléctrico secundario. A efectos de la presente patente, en US63887244 se está proponiendo un método de tratamiento diferente, al ser la protección catódica un tratamiento de protección permanente en contraste con el carácter temporal de los tratamientos de extracción de cloruros.

Igualmente, en la patente CA2076436 se plantea la aplicación de un inhibidor de corrosión simultáneo a un tratamiento de extracción de cloruros. Sin embargo en este caso, dada la disposición de los electrodos, con la armadura actuando como cátodo, no es posible favorecer el transporte de un inhibidor aniónico, como es el caso propuesto en la presente patente.

El documento US5427819 explica un procedimiento para la reparación de estructuras de hormigón armado basado en la eliminación del hormigón contaminado en torno a la armadura y posterior saturación de la armadura con un inhibidor de corrosión.

El documento GB2322139 reivindica la aplicación de una corriente eléctrica entre un ánodo exterior sumergido en una disolución embebida en un material poroso adherido a la superficie del hormigón y un cátodo localizado internamente en el hormigón. Esta patente está enfocada al diseño de un dispositivo para la reducción de la producción de gases de cloro cuando el ión cloruro llega al ánodo procedente del interior del hormigón.

Descripción de la invención.

15

Descripción breve de la invención.

En la presente patente de invención se describe un procedimiento para la eliminación del agente agresivo del hormigón, causante de la corrosión de la armadura, acompañada por la regeneración de la película pasiva.

El procedimiento está basado en la eliminación del agente agresivo para las armaduras por la actuación electroquímica del sistema en el seno del hormigón armado, contemplando una introducción simultánea de un compuesto aniónico, preferentemente un nitrito, como inhibidor de corrosión a fin de reforzar la regeneración de la película pasiva. Para ello se propone un dispositivo, en el que además de dos electrodos externos entre los que se aplica un campo eléctrico, la armadura se conecta a su vez al cátodo, según se puede observar en la figura 2.

La novedad de esta propuesta reside en el hecho de que la conexión de dos electrodos externos [1] y [2] no sólo favorece la eliminación del elemento agresivo (como cloruros o carbonatación del hormigón) en el seno del hormigón [3] sino también el transporte del inhibidor aniónico a través del recubrimiento de

hormigón [3]. Además, al estar conectada la armadura [4] al cátodo externo [1] se evita cualquier riesgo de corrosión de la misma durante el tratamiento y además al generarse iones OH^- en la superficie de la armadura se alcaliniza el hormigón del entorno, acción importante en el caso de que el hormigón se encuentre carbonatado.

Al hacer funcionar el sistema de este modo para el caso particular del ión cloruro, este se extrae del hormigón por migración hacia el compartimento [5] que contiene el ánodo externo [2] conectado al polo positivo de la fuente de corriente [7]. Simultáneamente, el transporte del inhibidor aniónico (por ejemplo, nitrito cálcico), colocado en el compartimento [6] en contacto con el cátodo externo [1], es también acelerado a través del hormigón por el ánodo externo [2]. De esta manera, el anión inhibidor (por ejemplo nitrito), al atravesar el hormigón [3] desde el cátodo externo [1] alcanza a la armadura [4], conectada como cátodo interno. Debido a la conexión de la armadura al cátodo ésta queda protegida de cualquier proceso de oxidación anódica durante del tratamiento. Así el inhibidor aniónico queda disuelto en los poros del hormigón y en el entorno de la armadura, de modo que una vez terminada la operación, puede éste actuar sobre aquella ejerciendo su acción inhibidora y favoreciendo la formación de una nueva película pasiva.

Descripción detallada de la invención.

En la Figura 2 se describen las partes y componentes esenciales del dispositivo presentado en esta patente de invención. Se diferencia una parte A (recuadro superior) que contiene los dispositivos electrónicos para realizar el tratamiento y una parte inferior, B, correspondiente a los elementos a colocar sobre la estructura de hormigón a tratar. Los componentes de ambas partes son:

30

- a) Dos electrodos metálicos externos [1] y [2], en contacto con dos superficies opuestas del bloque de hormigón a tratar, y conectados respectivamente como cátodo [1] y ánodo [2].

- b) La conexión eléctrica del cátodo, a la armadura interna del hormigón [4].
- c) Dos compartimentos, católito [6] y anólito [5], que pueden ser un recipiente conteniendo las disoluciones y/o con material poroso (por ejemplo, spontex, o similar) en contacto con los electrodos externos y conteniendo las disoluciones: disolución conductora o agua en el anólito [5] y disolución de inhibidor aniónico en el católito [6].
- d) Un generador de corriente continua estabilizada, con mandos de ajuste de tensión de trabajo y corriente máxima [7].
- e) Relé [8] para la conexión de la armadura [4] al cátodo exterior [1].
- f) Aparatos de medida para la monitorización y registro de tensión eléctrica y de corriente [9a] generada durante el tratamiento.
- g) Un analizador de la corriente registrada [9b] con temporizador, para determinar el momento de desconexión y finalización del tratamiento.
- h) Un potencióstato/galvanostato [10] para confirmar a partir de medidas electro químicas la eficacia del tratamiento una vez terminado.
- i) Electrodo de referencia [11].
- j) Un registrador de corriente de corrosión y del potencial de corrosión [12]

Para mayor claridad, en la figura 3 se describen en detalle los componentes de la parte B del dispositivo inventado, dichos componentes esenciales son:

[3] Hormigón, [4] armadura, [7], generador de corriente, [6] compartimento catódico, [1] cátodo externo, [2] ánodo externo, [5] compartimento anódico.

25

Tanto el cátodo externo [1] como el ánodo externo [2] que deben cubrir toda la superficie a tratar de hormigón, están constituidos por un elemento conductor o metálico, preferiblemente de malla de óxido de titánio activado (TiO_2).

La necesidad de introducir un compuesto inhibidor aniónico, justifica la presencia de un compartimento anódico [6] para contener la disolución con el inhibidor (católito); asimismo, el sistema exige la inclusión de un compartimento catódico [5] con un electrolito conductor (anolito), que incluso puede contener un

inhibidor catiónico que también puede penetrar en el bloque de hormigón hacia la armadura, durante el tratamiento. En el compartimento catódico es donde se recogerán los cloruros en el caso de la extracción de los mismos. Ambos compartimentos, [5] y [6], contribuyen a favorecer el contacto entre los electrodos externos y la superficie del hormigón, así como para alojar los electrolitos del anolito y del catolito, se coloca un material poroso, como por ejemplo spontex, o similar.

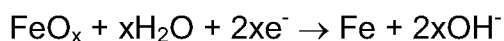
La disposición de la interfase descrita, electrodos/compartimentos/compuestos inhibidores, constituyen una parte esencial de la invención, que se completa con la conexión de los electrodos con la armadura: cátodo externo conectado con armadura y ambos conectados al ánodo externo. Es conocido que una armadura se corroe como consecuencia de la presencia de agentes agresivos (como cloruros o carbonatación) en el hormigón que la rodea, bien porque procedan del ambiente exterior (ambiente marino, sales de deshielo, reacción con el CO₂ atmosférico) o porque hayan sido incorporados desde el amasado. A partir de medidas electroquímicas, como el potencial de corrosión (E_{corr}) y/o la resistencia a la polarización (R_p), parámetro directamente relacionado con la velocidad de corrosión de las armaduras, es posible detectar este fenómeno. En la norma ASTM C-876-91 se recogen los criterios que asocian los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) de la armadura al riesgo de corrosión. En cuanto a los criterios de pasividad a partir de la velocidad de corrosión, empleados aquí como referencia, se recogen en el Informe final de la acción COST 521, Corrosion of steel in reinforced concrete structures, Edt. Cigna R., Andrade, C., Nurnberger, U., Polder, R., Weydert R. and Seitz E., European communities, (2003) 82-11.

De este modo, una vez se ha detectado que una armadura está sufriendo un proceso de corrosión activa, en muchas ocasiones es necesario reparar la estructura en la que se encuentra. Entre los múltiples métodos de reparación que existen, en los últimos años están jugando un papel importante los métodos de reparación electroquímica de las estructuras, basados en la eliminación del

agente agresivo de la estructura, según se ha descrito en cualquiera de los procedimientos de la opción A referidos en el apartado estado de la técnica.

- 5 El procedimiento que se describe continuación (esquematizado en la figura 3) contempla no solo la eliminación del agente agresivo, que en el caso del ión cloruro migrará desde el interior del hormigón hacia el anolito [5] (disolución conteniendo el ánodo exterior [2]), si no que al mismo tiempo, se introduce un inhibidor aniónico desde el catolito [6] (disolución conteniendo el cátodo exterior [1]) hacia el anolito [5], pasando por el hormigón [3] en contacto con la armadura [4] conectada a su vez al cátodo [1], todos ellos conectados al generador o fuente de corriente [7].

- Adicionalmente, la conexión de la armadura como cátodo favorece la reacción de reducción de los óxidos de hierro que sobre ella existieran previamente durante su corrosión activa, así como su inmunidad frente a la corrosión:

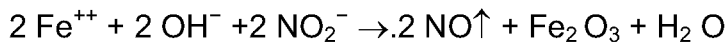


- 20 La conexión de la armadura como cátodo está acompañada también de un proceso de generación de iones hidroxilo que contribuirán a mantener el elevado pH del hormigón cerca de la armadura y por tanto se verá favorecida la regeneración de la película pasiva.

- 25 Como ya se ha apuntado en líneas arriba, el problema técnico que se trata de resolver es evitar que el proceso de corrosión de la armadura aparezca, o se reproduzca, para lo cual se puede plantear la posibilidad de introducir un inhibidor de la corrosión. Si éste es catiónico no debe haber dificultad en realizar ambas operaciones simultáneamente, introduciendo en el compartimento anódico el inhibidor y favoreciendo su transporte hacia la armadura conectada como cátodo, de modo que no se está contemplando la posibilidad de utilizar inhibidores aniónicos, como los nitritos, inhibidor que hasta la actualidad ha demostrado ser el inhibidor más eficaz. Este efecto inhibidor de los nitritos está

explicado en la patente US5427819 ya citada, en la que se incluye como mecanismo de actuación del nitrito la reacción con los iones Fe^{++} en la superficie del acero de la armadura de acuerdo con el siguiente proceso:

5



En la citada patente se plantea la aplicación superficial de inhibidores de corrosión únicamente después del tratamiento de reparación por eliminación del hormigón dañado.

10

Se ha comprobado experimentalmente que la opción B de la figura 1, antes comentada, al dejar la armadura sin conectar al generador de corriente, no es muy apropiada para realizar ambas operaciones simultáneamente, posiblemente debido a que, al estar la armadura en medio de un campo eléctrico, ésta se polariza a un potencial intermedio actuando, en cierto modo como ánodo, y evitando así la deseable pasivación de la armadura.

15

Se ha comprobado, así mismo, que estas dificultades pueden resolverse simplemente conectando la armadura al cátodo exterior como se indica en la figura 3. De esta manera, dado que el hormigón armado está constituido por barras, conectadas eléctricamente entre sí, lo que permite que el campo eléctrico pase entre ellas. En la figura 4 se muestra la dirección y sentido del transporte de cloruro, OH^- e inhibidor aniónico dentro de la probeta de hormigón. Como se indica en la figura 4, la línea llena indica que se está favoreciendo la introducción de los nitritos en el hormigón y la salida de los cloruros del mismo, mientras que la armadura, actuando como cátodo, da lugar a un segundo campo (línea de puntos) que permite la reducción del óxido y generación de OH^- , al tiempo que el ión cloruro es electrostáticamente repelido por la superficie de la armadura, además de la llegada del inhibidor aniónico.

20

25

30

En concreto, en la figura 4 se presentan como círculos el corte transversal de las armaduras [4]; al estar todas ellas en contacto entre sí, basta que la conexión eléctrica entre el cátodo externo [6] y la armadura [4] se haga sobre una

de ellas. En esta figura se representan las líneas del campo eléctrico aplicado; en línea llena las líneas de campo eléctrico que van del cátodo exterior [6] al ánodo exterior [5] y que transportan el inhibidor aniónico hacia la masa del hormigón [3]) y, también, se ven las líneas de puntos que van de las armaduras [4] al ánodo externo [5]. Naturalmente entre cátodo externo y armadura no aparecen estas líneas de campo discontinuas ya que ambos electrodos están al mismo potencial.

Es importante destacar que el procedimiento propuesto en la presente invención para la eliminación del agente agresivo y/o extracción del ión cloruro, al contemplar la conexión de la armadura como cátodo, favorecerá a su vez la regeneración de la película pasiva en situaciones en las que además de la presencia de cloruros exista un problema de carbonatación en las cercanías de la armadura. A su vez, la introducción simultánea del inhibidor aniónico va a contribuir a recuperar y reforzar la película pasiva sobre la armadura en situaciones en las que la extracción del ión agresivo (por ejemplo, el cloruro) haya sido parcial.

Procedimiento de control de funcionamiento del dispositivo durante el tratamiento.

Durante el tratamiento al aplicar el campo eléctrico desde el generador de corriente [7] en la figura 2, se detecta un incremento brusco de la corriente pasada por el sistema, registrada por [9a] y analizada por [9b], de forma que al producirse una caída brusca de corriente el temporizador de [9b] salta y se desconecta el generador de corriente [7] y salta el relé en [8].

En la figura 5 se muestra la medida de la densidad de corriente pasada durante la conexión del tratamiento llevado a cabo por aplicación de un voltaje de 12 V DC entre ánodo y cátodo mantenida durante 5 días. Esta gráfica prueba la posibilidad de disponer un sistema de control cuando se mide en modo continuo la intensidad que pasa a través de las armaduras durante el tratamiento. De esta forma, cuando se detecta una caída de este parámetro (superior al 70 %) se desconecta el sistema y finaliza el tratamiento.

El análisis del contenido de los poros del hormigón en las proximidades de la armadura después del tratamiento ha mostrado que cuando tiene lugar esta caída de intensidad, se ha alcanzado una eficacia en la extracción de cloruros por encima del 75% y que el ión nitrito ha llegado a la armadura, estando presente en una concentración 0.1 M.

Criterio para determinar cuando el tratamiento ha terminado satisfactoriamente por medio de la medida de la densidad de corriente de corrosión de la armadura.

Cuando se termina el tratamiento, el inhibidor queda disuelto en los poros del hormigón y favorece la regeneración de la película pasiva al ejercer su capacidad protectora sobre los procesos de pasivación de la armadura. La figura 6 indica como debe tener lugar la conexión para la comprobación de la eficacia del tratamiento. El dispositivo (una vez desconectada la corriente del generador [7] y abierto el relé [8] de la figura 2) para comprobar la eficacia del tratamiento se conecta internamente, como se indica en la figura 6, cerrando un circuito de tres electrodos entre los que se mide el potencial y la densidad de corrosión de la armadura con el potencióstato/galvanostato [10]: electrodo de trabajo (armadura [4]), electrodo auxiliar (el cátodo externo [2] introducido en el compartimento [5]) y electrodo de referencia [11] directamente en contacto con la disolución del compartimento [5], para las medidas de potencial de corrosión y densidad de corrosión de la armadura.

En la figura 7 se puede observar la respuesta electroquímica de la armadura tras la desconexión del tratamiento en medidas de densidad de corriente de corrosión y del potencial de corrosión. En el Informe final de la acción COST 521, Corrosion of steel in reinforced concrete structures, Edt. Cigna R., Andrade, C., Nurnberger, U., Polder, R., Weydert R. and Seitz E., European communities, (2003) 82-111, los valores por debajo de $0.1 \text{ microA} \cdot \text{cm}^{-2}$ se consideran despreciables en cuanto a pérdida de acero por corrosión de la armadura. De este modo se confirma que pasados 10 días desde el tratamiento, la situación de pasivación de la armadura se ha recuperado, encontrándose ésta protegida

frente a la corrosión, situación que se ha mantenido durante más de 3 meses desde el tratamiento.

5 Procedimiento para llevar a la práctica el objeto de esta invención

A continuación se describe con detalle una de las posibles maneras de llevar a cabo el procedimiento objeto de la presente invención. El dispositivo propuesto (que ha sido el empleado en los ensayos del ejemplo que se expondrá a continuación), se esquematiza en la Figura 2 de la que pasamos a describir sus
10 elementos fundamentales:

Partiendo de una fuente de corriente continua conectada a la corriente de la red de 220/380 V (salvo que se desee que la unidad sea autónoma, caso en el que será necesario utilizar baterías) se alimenta un rectificador capaz de dar una
15 tensión estabilizada de hasta 12 V de corriente continua regulable mediante el correspondiente potenciómetro. En elementos de gran tamaño puede contemplarse la necesidad de aumentar esta tensión en función del espesor del bloque de hormigón a tratar. A efectos de evitar cortocircuitos, mediante otro potenciómetro se fija la corriente máxima que puede obtenerse del dispositivo.
20 Los valores de la tensión aplicada así como la corriente consumida podrán verse en los correspondientes instrumentos situados en el panel de control del dispositivo en el cual se sitúan tres bornes (con las correspondientes identificaciones) para la conexión a los electrodos exteriores y a un punto de la armadura.

25 Tras situar el material poroso impregnado con electrolito del catolito y del anolito en las paredes exteriores de la estructura a tratar y conectar los electrodos a los bornes correspondientes, se pulsa el interruptor de arranque, con lo que se cierra la conexión [8] de la figura 2 que conecta la armadura con el borne negativo al que se conecta el cátodo exterior. Se ajustan los parámetros de tensión
30 y corriente y comienza a realizarse el proceso.

Las soluciones con las que está impregnado el material poroso (spontex o similar), con la disolución de inhibidor aniónico, la que contiene el cátodo exterior, y con agua o disolución conductora con inhibidor catiónico, la que contiene el ánodo exterior, se reponen periódicamente mediante un sistema de goteo o cualquier otro adaptable a las condiciones físicas.

Un sistema eléctrico apropiado, analiza de forma continua la intensidad de la corriente que atraviesa la masa de hormigón a tratar y determina el momento en que la intensidad cae de forma casi instantánea (véase la figura 5) a más del 70 %. Mediante un temporizador se mantendrá la corriente durante un tiempo que se fijará previamente (en principio 24 horas).

Transcurrido este tiempo el sistema acaba su cometido y se desconecta de la fuente de corriente. Sin embargo, como es conveniente confirmar el estado de corrosión de la armadura y la eficacia del tratamiento, es importante tomar medidas de potencial de la corrosión y de la densidad de corriente de corrosión de la armadura tras la desconexión del tratamiento. Esta comprobación puede hacerse independientemente o bien incluyendo en el equipo una unidad comercial la cual puede conectarse como se indica en el esquema de la Figura 6. En este caso, cuando termina el proceso y se desconecta la fuente de tensión, se abre el interruptor [8] y se manda la tensión de red al potencióstato [10] el cual, en función de la curva corriente-tiempo (figura 7), permitirá obtener la medida de la resistencia a la polarización (R_p) en la armadura, directamente relacionada con la densidad de corriente y el potencial de corrosión, conectando para ello los electrodos [2] y [11] a la armadura [4], para conocer si el proceso ha terminado correctamente. Si pasado un tiempo superior a 15 días no se han alcanzado valores de densidad de corrosión inferiores a $0.2 \text{ microA} \cdot \text{cm}^{-2}$ o potenciales de corrosión $> -250 \text{ mV (ESC)}$ será necesario repetir el proceso. Dada la duración de la confirmación de la eficacia del tratamiento (un mínimo de unos 90 días) el dispositivo puede disponer de un sistema de alarma y/o de repetición del ciclo.

Descripción detallada de las figuras.

Figura 1. Esquema de los dispositivos según las dos opciones de colocación de los electrodos de acuerdo con los documentos analizados en el apartado del estado de la técnica: Opción A y Opción B.

Figura 2. Descripción de componentes electrónicos en el montaje para llevar a cabo la presente invención: A) Descripción de los componentes electrónicos para llevar a cabo el procedimiento, B) componentes para colocar sobre la estructura.

Figura 3. Esquema simplificado de la manera de llevar a cabo la presente invención en el dispositivo B. Dirección del flujo de líneas de corriente

Figura 4. Esquema de un corte transversal (vista cenital) perpendicular a un bloque de hormigón armado.

Figura 5. Diagrama densidad de corriente-tiempo en el transcurso del tratamiento descrito en la presente invención.

Figura 6- Esquema del circuito potencioestático para confirmación de la eficacia del tratamiento.

Figura 7. Evolución temporal de la densidad de corriente de corrosión de la armadura tras el tratamiento de eliminación de agresivos (como cloruros) con introducción simultánea de inhibidor aniónico (como nitrito) en el hormigón.

Ejemplo de realización de esta invención.

Para demostrar la aplicación industrial de esta invención se realizó una prueba que consistió en la pasivación de una probeta de mortero armado, de 8x5.5x2 cm, fabricado con cemento portland y arena silicea en proporción 1/3 y

agua/cemento= 0,5 añadiendo 1% de cloruro en peso de cemento. El procedimiento de pasivado de la probeta se describe a continuación.

5 Paso 1. Preparación de las probetas

Se partió de una muestra de mortero contaminada con cloruro desde el inicio, para ello, el cloruro se añadió durante el amasado del bloque. Las probetas de mortero se mantuvieron en ambiente controlado de humedad ($> 95\%$ HR) y temperatura ($20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) y periódicamente se tomaron medidas de potencial y
10 densidad de corriente de corrosión a partir de un potenciostato dotado de un sistema de compensación de la caída óhmica (en este ejemplo AMEL 551). Las probetas de mortero con cloruro se mantuvieron un tiempo con elevados valores de intensidad de corrosión ($> 0.2\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) y posteriormente se llevó a cabo un tratamiento de reparación. Como compartimentos anódico y catódico
15 se emplearon mantas de spontex.

Paso 2. Tratamiento de la probeta corroída

Una vez registradas densidades de corriente de corrosión indicativas de un proceso de corrosión activa para garantizar una corrosión sobre la armadura, se
20 montó el dispositivo para el tratamiento de extracción electroquímica de cloruros simultánea a la incorporación del inhibidor aniónico según se ha descrito en la presente invención. En este caso se empleó nitrito cálcico, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 0,5 M.

La figura 5, corresponde a la identificación del buen funcionamiento de la etapa
25 del tratamiento con el campo eléctrico, durante la extracción del cloruro e introducción del inhibidor. Se aprecia claramente como durante el tratamiento se registran elevados valores de corriente que pasa por el sistema, superiores a $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ indicativos del buen funcionamiento del procedimiento, así como una caída brusca de la corriente cuando el final del tratamiento había tenido lugar,
30 aunque en este caso se mantuvo un tiempo extra conectado con el fin de conocer si el cambio era permanente.

Paso 3. Evaluación de la eficacia del tratamiento y análisis de la muestra

Según se ha descrito en la invención, tras detectar una caída de la intensidad registrada durante la conexión del tratamiento éste se desconectó y se tomaron medidas periódicas del potencial de corrosión y de la densidad de corriente de corrosión de la armadura para evaluar la eficacia del tratamiento y confirmar que la armadura tras el mismo recuperaba nuevamente una situación de pasividad.

Al final del ensayo, la probeta de hormigón se rompió con el fin de hacer la evaluación visual del estado superficial de la armadura. Se pudo hacer análisis del contenido de cloruro y de nitrito de los poros del hormigón para evaluar la eficacia de extracción de cloruros y de la introducción del inhibidor.

Los resultados de esta prueba se describen gráficamente en la Figura 7. En cuanto a la figura 7, La determinación de la densidad de corriente de corrosión a lo largo del tiempo en la armadura tras el tratamiento que va descendiendo con el tiempo hasta alcanzar valores inferiores a $0,1 \text{ microAcm}^{-2}$ que se mantuvieran constantes en el tiempo e indicando que la repasivación de la armadura se había logrado.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para eliminar agentes agresivos de un bloque de hormigón armado y repasivación de su armadura metálica mediante la introducción de inhibidores de la corrosión, **caracterizado** porque comprende las partes siguientes:
- a) Dos electrodos metálicos externos [1] y [2], en contacto con dos superficies del bloque de hormigón a tratar, y conectados respectivamente como cátodo [1] y ánodo [2],
 - b) La conexión eléctrica del cátodo externo [1], a la armadura interna del hormigón [4],
 - c) Dos compartimentos, catolito [6] y anolito [5], que pueden ser un recipiente conteniendo las disoluciones y/o con material poroso (por ejemplo, spontex, o similar) en contacto con los electrodos externos y conteniendo las disoluciones: disolución conductora de inhibidor catiónico o agua en el anolito [5] y disolución de inhibidor aniónico en el catolito [6],
 - d) Un generador de corriente continua estabilizada, con mandos de ajuste de tensión de trabajo y corriente máxima [7],
 - e) Un relé [8] para la conexión de la armadura [4] al cátodo exterior [1],
 - f) Aparatos de medida para la monitorización y registro de tensión eléctrica y de corriente [9a] generada durante el tratamiento,
 - g) Un analizador de la corriente registrada [9b] con temporizador, para determinar el momento de desconexión y finalización del tratamiento,

h) Un potencióstato/galvanostato [10] para confirmar a partir de medidas electroquímicas la eficacia del tratamiento una vez terminado,

5 i) Electrodo de referencia [11],

j) Un registrador de corriente de corrosión y del potencial de corrosión [12].

10 2. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los electrodos, el ánodo [2] y el cátodo [1], están formados por una malla de titanio activado, eléctricamente conductora, y colocados en contacto con una superficie porosa (spontex o similar), humedecida con el compuesto inhibidor aniónico en contacto con el cátodo, y con agua, o inhibidor catiónico, en el ánodo.

15 3. Dispositivo según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el campo eléctrico asociado a una tensión continua aplicada entre los electrodos [1] y [2] guía los iones cloruro hacia la superficie del bloque en contacto con [2], mientras que los iones de los inhibidores se introducen en el bloque de hormigón hacia la armadura [4] conectada al electrodo [1] para pasivarla.

20 4. Procedimiento para eliminar agentes agresivos de un bloque de hormigón armado y repasivación de su armadura metálica, según las reivindicaciones anteriores, 1, 2 y 3, **caracterizado** porque favorece la introducción de inhibidores, y que comprende los pasos de aplicación siguientes:

25 a) polarizar positivamente el ánodo [2] del dispositivo (reivindicación 1) con una tensión eléctrica continua de valor determinado. El electrodo ánodo se coloca bajo contacto presionante en la superficie externa del
30 bloque de hormigón,

b) polarizar negativamente el cátodo [1] del dispositivo y la armadura del hormigón [4] (reivindicación 1) con una tensión eléctrica continua. El electrodo, previamente bien humedecido con una solución acuosa del compuesto inhibidor, se coloca en contacto presionante con otra superficie del bloque de hormigón.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque permite al usuario un continuo control de la intensidad de corriente eléctrica y así establecer un criterio para dar por terminado el tratamiento, mediante una simple medida de la corriente eléctrica que circula entre ambos electrodos [1] y [2].

6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado** porque comprende el control preciso y continuo, por medio de un potencióstato [10], de la eficacia del tratamiento de eliminación de agentes agresivos, a partir de medidas electroquímicas.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 4, 5, y 6, **caracterizado** porque la conexión de las armaduras del hormigón a repasar, al estar éstas conectadas como cátodo, se facilita la regeneración de la película pasivante, al ser favorecidas por la penetración de productos inhibidores de la corrosión en aquellos casos en que los agentes agresivos, como los iones cloruro y la carbonatación, hayan sido los causantes de la degradación de las armaduras.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 4, 5, 6 y 7, **caracterizado** porque la introducción simultánea de los agentes inhibidores contribuye a recuperar y reforzar la película pasivadora sobre la armadura, en casos o situaciones en los cuales la extracción, del ión, o iones, agresivos, o la eliminación de las condiciones agresivas, haya sido parcial.

9. Dispositivo y procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, **caracterizados** porque se permite su uso, o aplicación, en bloques de hormigón armado ya corroído con el fin de eliminar la causa de ese daño

5 estructural. Así como también, en hormigón no dañado por la corrosión y mejorar, entonces, su pasivado ante posibles agentes agresivos de inclusión posterior.

10

15

20

25

30

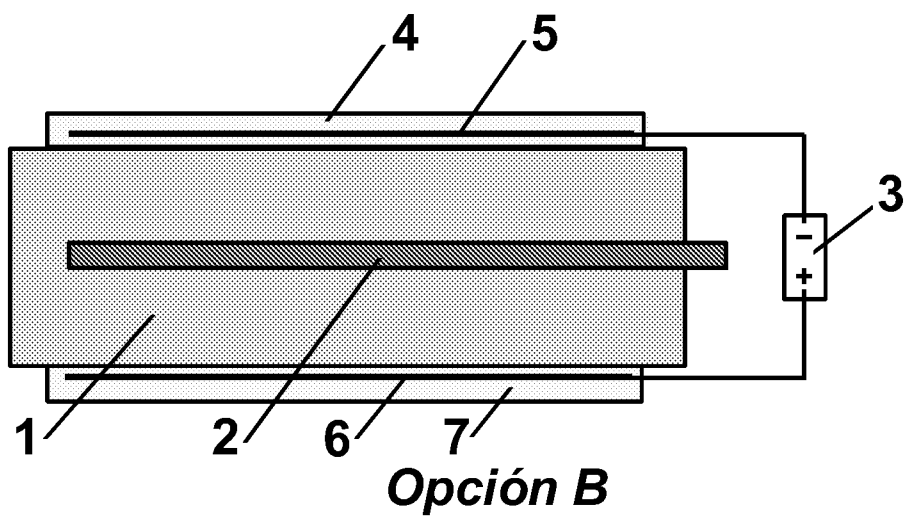
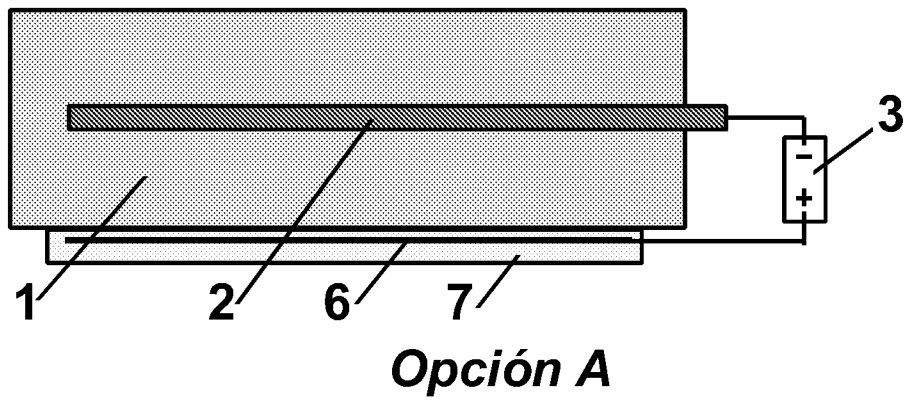


FIG. 1

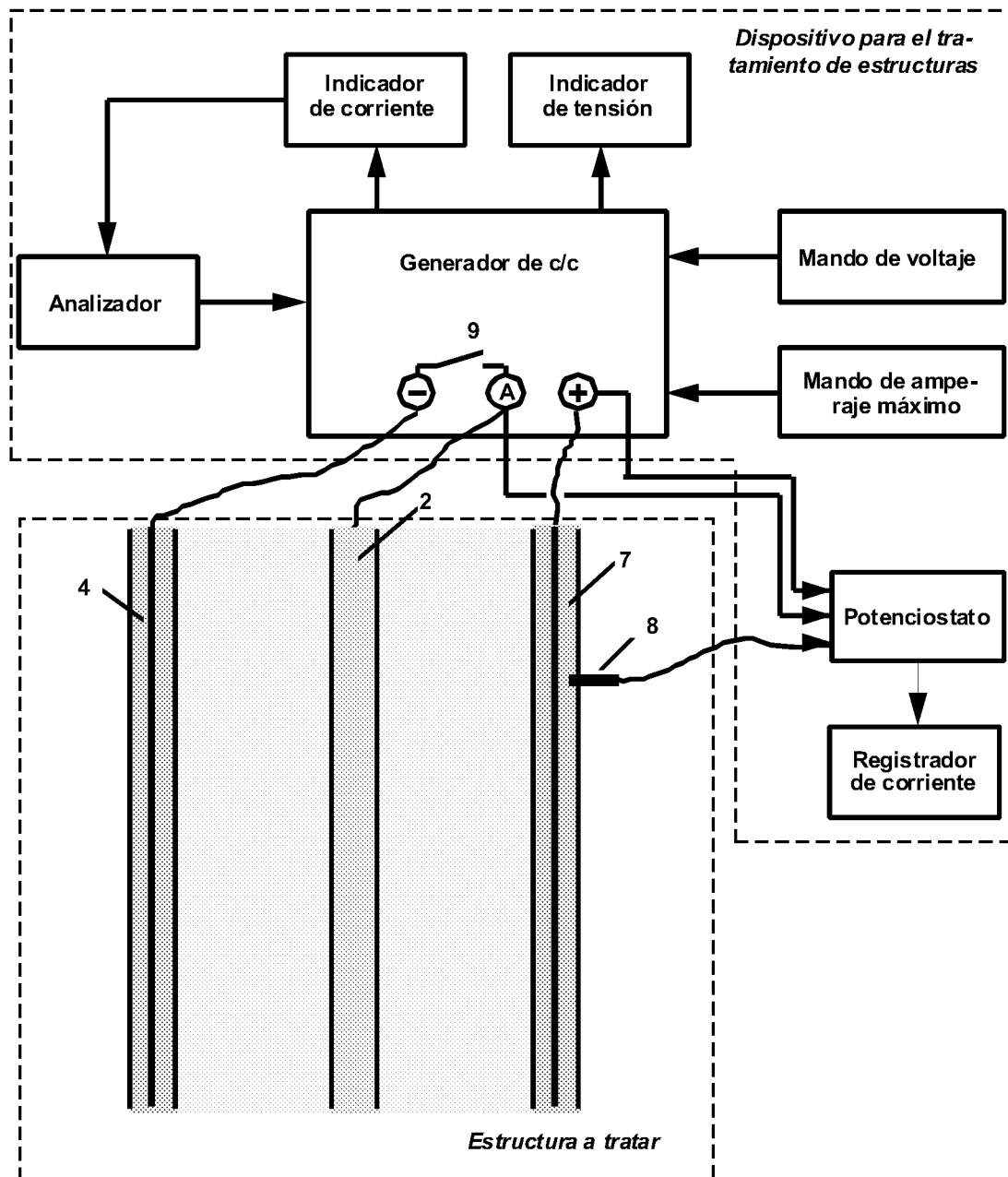


FIG. 2

3/5

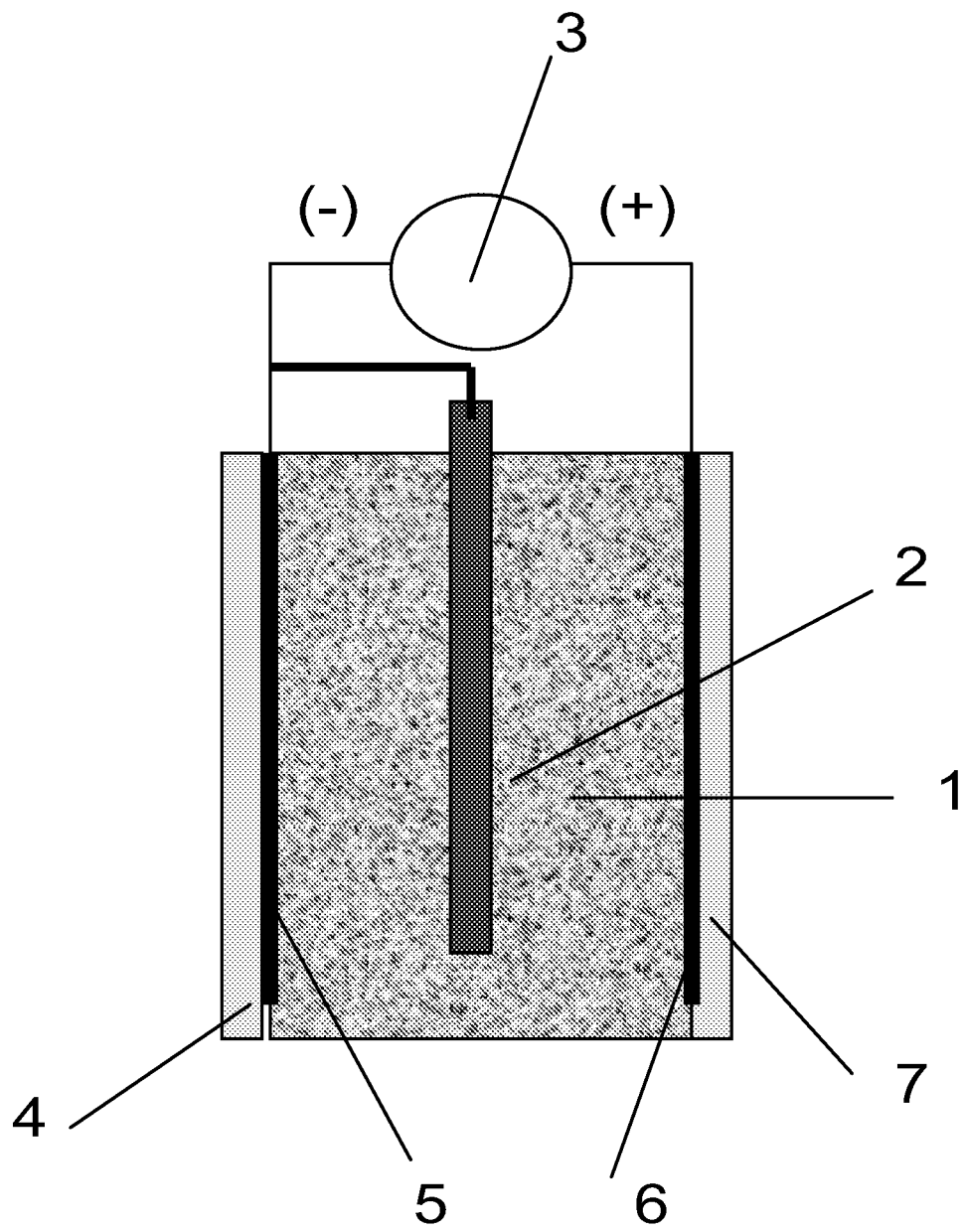


FIG. 3

4/5

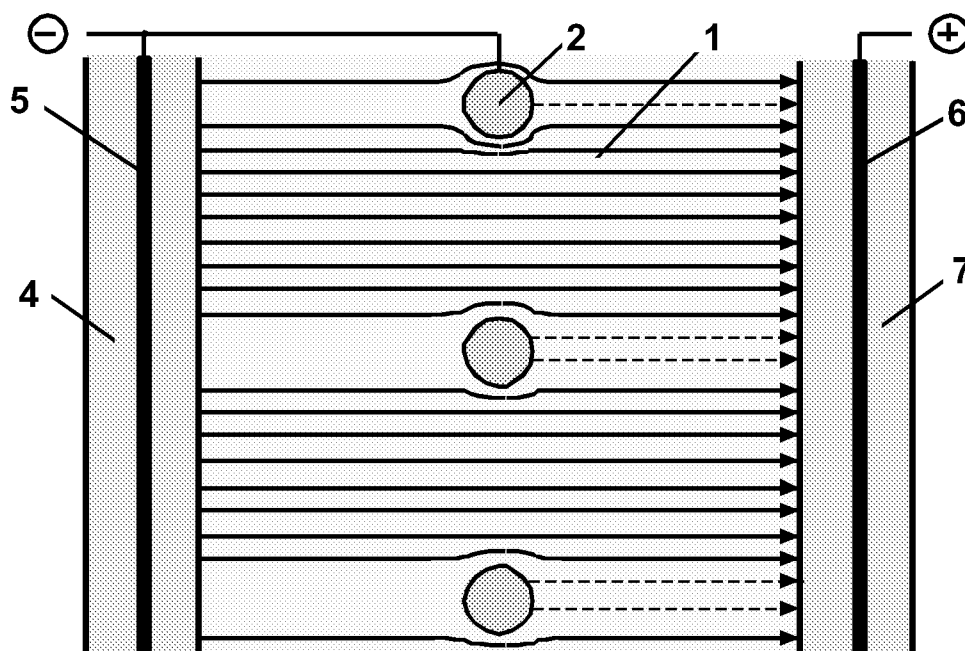


FIG. 4

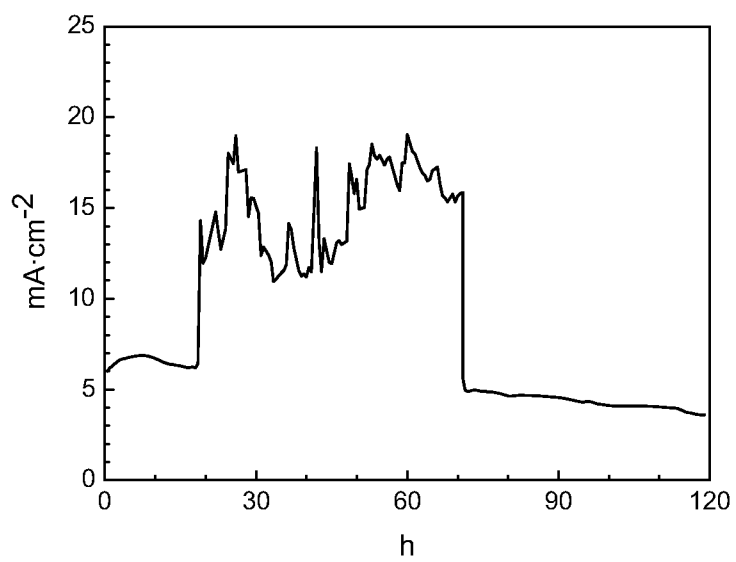


FIG. 5

5/5

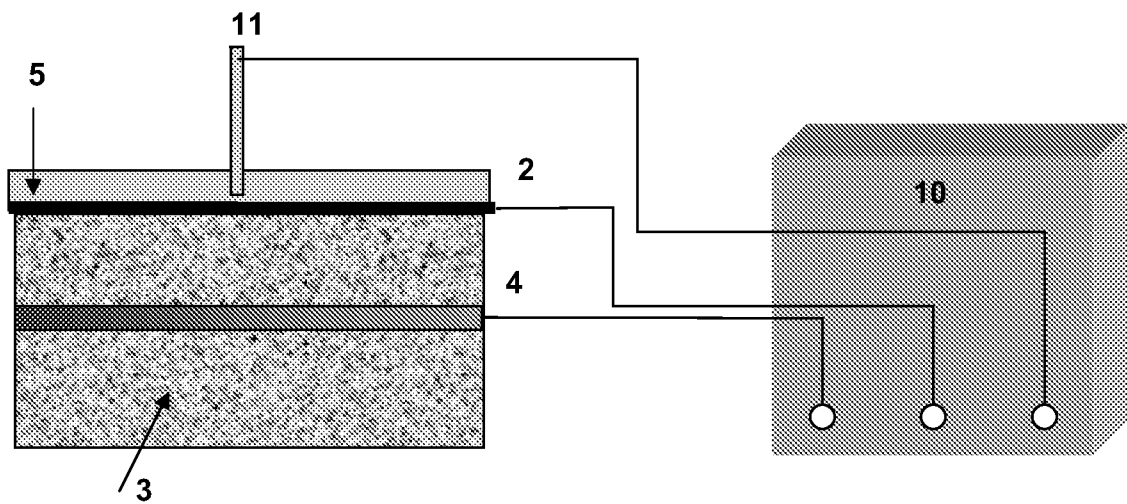


FIG. 6

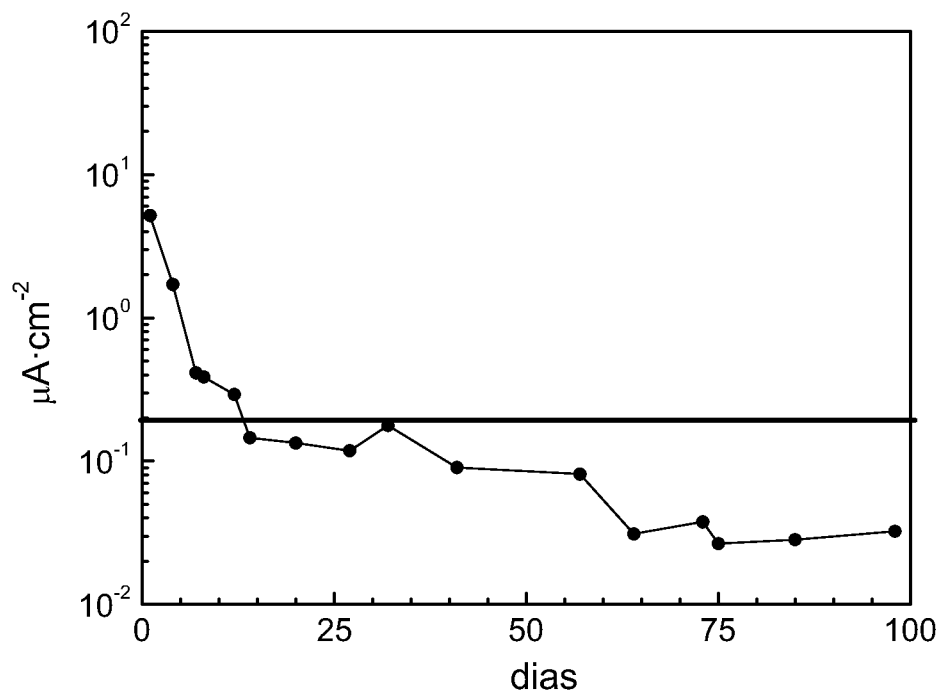


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2009/070583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B, E04C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, EPODOC, WPI, TEXTEN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6212814 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 02.08.1994, the whole document.	1-9
Y	US 6419816 B1 (LYUBLINSKI) 16.07.2002, abstract; column 1, line 9 - column 2, line 54; column 3, line 15 - column 4, line 32; column 5, line 11 - column 8, line 40; figures 1(a) and 3(a).	1-9
A	ES 2151410 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 16.12.2000, abstract; column 5, line 54 - column 6, line 50; figure 4.	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2010 (28.04.2010)

Date of mailing of the international search report

(04/05/2010)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

A. Figuera González

Telephone No. +34 91 349 55 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/070583

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6212814 A	02.08.1994	JP 3325322 B	17.09.2002
US 6419816 B	16.07.2002	WO 0233148 A CA 2426289 AC AU 1178902 A EP 1334221 A SK 5692003 A BR 0114993 A CN 1476490 A CN 1246499 C CZ 20031374 A CZ 295222 B EA 005454 B	25.04.2002 25.04.2002 29.04.2002 13.08.2003 02.12.2003 17.02.2004 18.02.2004 22.03.2006 16.06.2004 15.06.2005 24.02.2005
ES 2151410 A B	16.12.2000	NONE	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070583

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 41/45 (2006.01)

C04B 41/53 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/070583

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C04B, E04C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

INVENES, EPODOC, WPI, TEXTEN

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	JP 6212814 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 02.08.1994, todo el documento.	1-9
Y	US 6419816 B1 (LYUBLINSKI) 16.07.2002, resumen; columna 1, línea 9 - columna 2, línea 54; columna 3, línea 15 - columna 4, línea 32; columna 5, línea 11 - columna 8, línea 40; figuras 1(a) y 3(a).	1-9
A	ES 2151410 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 16.12.2000, resumen; columna 5, línea 54 - columna 6, línea 50; figura 4.	2

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28 Abril 2010 (28.04.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
04-MAYO-2010 (04/05/2010)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
O.E.P.M.

Funcionario autorizado
A. Figuera González

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
N° de fax 34 91 3495304

N° de teléfono +34 91 349 55 16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070583

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP 6212814 A	02.08.1994	JP 3325322 B	17.09.2002
-----	-----	-----	-----
US 6419816 B	16.07.2002	WO 0233148 A	25.04.2002
		CA 2426289 AC	25.04.2002
		AU 1178902 A	29.04.2002
		EP 1334221 A	13.08.2003
		SK 5692003 A	02.12.2003
		BR 0114993 A	17.02.2004
		CN 1476490 A	18.02.2004
		CN 1246499 C	22.03.2006
		CZ 20031374 A	16.06.2004
		CZ 295222 B	15.06.2005
		EA 005454 B	24.02.2005
-----	-----	-----	-----
ES 2151410 A B	16.12.2000	NINGUNO	-----
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 41/45 (2006.01)

C04B 41/53 (2006.01)