

P.- 38.228

353045

Nº 1747
U.S. Serial Nº 538.983

Memoria descriptiva



15 JUN 1968

para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de PUREX CORPORATION, LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 5101 Clark Avenue, Lakewood, California,
Estados Unidos de América

por: "METODO-DE CORROER QUIMICAMENTE ARTICULOS METALICOS"
(Clase Internacional C23f)

10.6.1968



Este invento se refiere a corrosión química y, más particularmente, a una composición para reserva mejorada, para utilizarse en corrosión química. El invento se refiere también a un método de corrosión química mejorado que resulta de la utilización de dicha composición para reserva.

En corrosión química, se elimina material o metal desde una superficie de un artículo metálico sometiendo al mismo a una solución corrosiva para obtener una pieza que tiene una configuración estructural u ornamental deseada. En muchos casos, con el fin de producir una deseada configuración corroida sobre un artículo en una manera práctica, es necesario reservar ciertas porciones de la superficie del artículo para impedir el contacto de dichas porciones de superficie con la solución corrosiva.

Se han empleado un número sustancial de compuestos orgánicos y resinas en calidad de agentes de reserva de corrosión, por la técnica anterior. Estos incluyen resinas vinílicas, epoxídicas, siliconas, poliamidas polietileno y otros polímeros químicamente resistentes. Estos materiales, sin embargo, son insatisfactorios por un cierto número de razones, tales como el "descolgamiento", o formación de delgadas hebras, de la composición para reserva entre el equipo de aplicación y la pieza, incluso cuando dicha composición tiene un apropiado contenido de sólidos, fallo de la capa de reserva formada por dicha composición en resistir el ambiente de la solución corrosiva, fallo de la capa de reserva en adherirse suficientemente al substrato o a la superficie de la pieza, difi-



5 cultad de eliminar la capa de reserva, después de completarse el procedimiento de corrosión, necesidad de utilizar un agente de imprimación antes de la aplicación de la capa de reserva, necesidad de tener un cuidado extremado en limpiar antes de la aplicación de la capa de reserva, una limitada duración en recipiente abierto de la composición para reserva, después de añadir el acelerador (en el caso de las capas de reserva que requieran un acelerador), necesidad de un excesivo
10 tratamiento térmico con el fin de completar el ciclo de curado, necesidad de utilizar cinta de reserva, y la falta de reproducibilidad con respecto a las características generales que afectan al funcionamiento de la capa de reserva.

15 Los problemas más graves que se encuentran con la utilización de los agentes de reserva anteriores son (1) adherencia insuficiente de la capa de reserva a la pieza, (2) insuficiente resistencia de la capa de reserva a la solución corrosiva, especialmente en los
20 bordes de la capa de reserva, que permite una penetración indeseable de la solución entre la capa de reserva y el sustrato situado debajo, (3) incapacidad de ser separable con facilidad de la pieza después de la corrosión, y (4) excesivo "descolgamiento" o formación de filamentos, que frecuentemente acompaña a la pulverización
25 de la composición para reserva sobre la pieza.

Desventajas adicionales de las composiciones para reserva conocidas son los problemas que éstas presentan para lograr resistencia química y tenacidad mecánica adecuadas. Generalmente, en agentes para reserva
30 basados en elástomeros, que son preferidos sobre otros



5 . materiales para hacer mínimos los problemas antes in-
dicados, la tenacidad es llevada hasta los valores re-
queridos "curando" o aumentando el peso molecular del
elastómero por reacción química realizada entre molé-
culas del elastómero por utilización de aceleradores
o de agentes de curado, tales como azufre o compuestos
de azufre y compuestos de amina. Las composiciones pa-
ra reserva basadas en no elastómeros son generalmente
demasiado frágiles o indeseables mecánicamente por otras
10 razones, para una utilización en un margen amplio.

En el presente invento, se ha encontrado aho-
ra que las limitaciones y las desventajas de los agentes
para reserva de la técnica anterior son evitadas por
la utilización en corrosión química de las nuevas com-
15 posiciones para reserva de esta patente, que tienen
una matriz que consiste esencialmente en (1) un copo-
límico en bloque compuesto por estireno y butadieno en
la proporción de 40 : 60 a 20 : 80, que tiene una elas-
ticidad de al menos 40% en el estado no curado, y que
20 tiene al menos un bloque de poliestireno de una longi-
tud suficiente para que el copolímero en bloque exhiba
una temperatura de transición vítrea por encima de apro-
ximadamente 50°C y un bloque de polibutadieno de una
longitud suficiente para que el copolímero en bloque
25 exhiba una temperatura de transición vítrea por deba-
jo de aproximadamente -50°C, y una proporción secunda-
ria de un polímero de alfa-metil estireno.

El término "matriz" se refiere aquí al mate-
30 rial en el que, y por todo el cual, se distribuyen otros



ingredientes del agente de reserva tales como materiales de carga, si los hay.

5 Por utilización de copolímeros en bloque de estireno y butadieno, descritos por primera vez aquí, diferente de los copolímeros al azar de estireno y butadieno hasta ahora conocidos, por ejemplo en la Patente USA 3.227.589 de Deutsch, se logran múltiples beneficios. En primer lugar, a causa de que estos copolímeros en bloque tienen la resistencia química y la resistencia mecánica típicas de la porción no elastomérica, es decir el bloque de poliestireno, y la flexibilidad y la adherencia de la porción elastomérica, es decir el bloque de polibutadieno, en un material de matriz, se proporcionan las propiedades críticas necesarias en un agente de reserva. En segundo lugar como estas propiedades de resistencia mecánica se logran sin la utilización de agentes de curado ni de aceleradores, tal como se considera en la técnica anterior, los copolímeros en bloque dan como resultado ahorros de costos de materias primas, de pérdidas de material debidas al curado prematuro, de costos de mezclado, de equipos de curado y de tiempo, y una mayor uniformidad global y posibilidad de predecir los resultados. Por lo tanto, aunque puede estar presente un agente de curado, se presentan los valores adecuados de resistencia a la tracción para las utilizaciones actualmente conocidas de los agentes de reserva en el copolímero en bloque crudo o de materia prima de goma "no curado" que aquí se considera.

30 Los copolímeros en bloque se diferencian en su estructura molecular de los copolímeros al azar. En estos



últimos, las dos especies monoméricas están en una relación alternada aproximadamente proporcional a su proporción en el sistema de polimerización y en su velocidad de reacción. Por otra parte, en los copolímeros en bloque se polimerizan primero una especie monomérica y después la otra, de manera que se forman largas cadenas homogéneas de una especie monomérica unidas a cadenas homogéneas de la otra especie monomérica. Este tipo de estructura de copolímero en general es detectable por la presencia de dos temperaturas de transición vítrea distintas para el copolímero, una para cada especie que se aproxima a la temperatura de transición vítrea para el polímero de este monómero sólo, mientras que un copolímero alternativo o al azar muestra solamente una temperatura de transición vítrea "de término medio". Por ejemplo, el copolímero en bloque empleado en los ejemplos presentes está compuesto por bloques de poliestireno y de polibutadieno y exhibe una temperatura de transición vítrea a -84°C , que es muy aproximada a la temperatura de transición vítrea publicada del homopolímero de polibutadieno, y una segunda temperatura de transición vítrea a $+98^{\circ}\text{C}$ que es muy aproximada a la temperatura de transición vítrea publicada del homopolímero de poli-estireno.

Tal como se utiliza aquí, el término "temperatura de transición vítrea" se refiere a la temperatura a la que el movimiento molecular en un material es tan lento que el material aparece duro o vítreo, o pasa de ser un material blando a ser un material duro y quebradizo. Cualquier ensayo que mida el margen de tempera-



5 turas al que un líquido que no cristaliza se hace que-
bradizo, dará una buena indicación de las temperaturas
de transición vítrea. El ensayo descrito por L. N. Ka-
ttas en una publicación, "An Evaluation of the Torsion
Pendulum in the Accelerated Environmental Testing of
Paint Films", presentada en la ACS División of Organic
Coatings and Plastics Chemistry, March 1.966, proporcio-
na dicha medición.

10 Otras características distintivas de los copo-
límeros en bloque son su elasticidad o "recuperación"
en el estado no curado. Los copolímeros en bloque, sin
curado, exhiben una elasticidad, medida de acuerdo con
ASTM D-945, mayor de 40% y frecuentemente de 50% y supe-
rior. Por otra parte, los copolímeros al azar tienen una
15 elasticidad bastante baja cuando están en estado no cu-
rado o de "materia prima de goma", que es del orden de
solamente 20% (por ejemplo un copolímero al azar de es-
tireno y butadieno SBR 1.500).

20 La combinación de elasticidad y de resisten-
cia química proporcionada por los copolímeros en bloque
presentes los hace ser materiales superiores para utili-
zarse en agentes de reserva en los que la resistencia
mecánica de coherencia, para hacer posible el despren-
dimiento desde el substrato, es tan importante como la
25 resistencia a los productos químicos de corrosión en
soluciones corrosivas. Se ha encontrado que la resisten-
cia química es aumentada considerablemente por la inclu-
sión de una proporción secundaria, generalmente de al
menos 2 partes, y preferiblemente entre 5 y 20 partes en
30 peso, por 100 partes en peso del copolímero en bloque,



de un polímero de alfa-metil estireno. Este polímero tiene preferiblemente un peso molecular entre 5000 e inferior y 60.000 y superior, pero esto no es crítico.

5 La capa de reserva formada por las composiciones para reserva del invento tiene las características de (a) ser impermeable a las soluciones corrosivas y (b) adherirse en un grado controlado, o controlable, de adherencia suficiente para hacer que se adhiera al substrato bajo las severas condiciones del baño corrosivo; es decir, a temperaturas elevadas y/o con alta actividad química, pero que, no obstante, es fácilmente retirable por separación con la mano tanto antes como después de la corrosión y que, además, tiene en las porciones separadas con la mano antes de la corrosión, una adherencia adecuada a la superficie de la pieza en los bordes cortados de la capa de reserva. Las composiciones para reserva del invento poseen también las ventajas de ser aplicables a la superficie de la pieza sin "descolgarse", y de ser muy inertes a las soluciones de corrosión química.

10

15

20

Sin embargo, la naturaleza separable de la capa de reserva y sus resistencia química al ataque por soluciones corrosivas, son propiedades sobresalientes de la capa de reserva aquí producida, que hacen a dicha capa de reserva particularmente adaptable y útil en conexión con la eliminación de metal por medio de soluciones corrosivas para formar piezas estructurales que pueden tener configuraciones relativamente complejas. La naturaleza separable de esta capa de reserva hace posible aplicar por pulverización, inmersión o con bro-

25

30



cha un recubrimiento de la nueva composición para re-
serva sobre un substrato tal como una aleación de alu-
minio y, sin curar la composición, la capa de reserva
puede ser separada del substrato cortando con una cu-
5 chilla afilada o instrumento similar y arrancando con
la mano la capa de reserva cortada desde la superficie,
antes o después de la corrosión. Esta propiedad es con-
veniente ya que es posible recubrir toda una superficie
con la capa de reserva y después eliminar la capa de
10 reserva desde la superficie por etapas después de una
pluralidad de sucesivas operaciones de corrosión, de
acuerdo con un diseño previamente determinado. La zo-
na que es dejada reservada en cada etapa está definida
por lo tanto por líneas nítidas que están exactamente
15 de acuerdo con el diseño deseado. Además, esta nueva
capa de reserva posee adherencia de manera que los lí-
mites entre la zona reservada y la no reservada son ní-
tidos y definidos incluso después de completarse la co-
rrusión. No es necesario realizar ninguna operación
20 adicional para asegurar la adherencia de la capa de re-
serva en los límites entre las zonas reservadas y no re-
servadas. También, empleando la presente composición
para reserva se puede cortar un diseño en la capa de re-
serva, se puede corroer la pieza en una magnitud desea-
25 da, se puede cortar otro diseño en la capa de reserva
y se puede continuar la corrosión. De esta manera, la
capa de reserva hace posible preparar cortes múltiples
(o niveles de corrosión) por corrosión química sin ne-
cesidad de descubrir completamente la pieza después de
30 cada etapa de corrosión y volver a cubrir con la capa de

10.6.1968



reserva para formar un nuevo diseño. El ahorro de trabajo y de costos es correspondientemente sustancial. Además, la capa de reserva puede ser separada con la mano después de completarse la corrosión sin recurrir a la utilización de agentes descubridores, especiales. Sin embargo, la composición para reservar también puede ser retirada por tratamiento con materiales descubridores conocidos, si se desease dicha operación.

Se ha encontrado que para obtener las ventajas del invento, la composición para reserva debe contener, en calidad de matriz, 5 a 25%, preferiblemente aproximadamente 15%, de copolímero en bloque de estireno y butadieno que tiene una proporción de estireno a butadieno desde 40 : 60 a 20 : 80, y preferiblemente de aproximadamente 34 : 66 a 28 : 72, y una proporción secundaria, generalmente al menos de 2 partes en peso basada en el copolímero en bloque y preferiblemente de 5 a 20 partes de un polímero de alfa-metil estireno, por 100 partes de copolímero en bloque, que tiene preferiblemente un peso molecular entre 5000 y 60.000. A esta matriz se pueden añadir acto seguido otros materiales, conocidos generalmente por ser útiles en agentes de reserva para la corrosión química. El resto de la composición está constituido por disolventes orgánicos, por ejemplo desde 50% a 90% en peso de disolvente. Disolventes útiles incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados, así como ésteres. Disolventes específicos son hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, benceno e hidrocarburos aromáticos clorados tales como clorobenceno, hidrocar-



buros alifáticos tales como hexano, y ésteres alifáticos tales como ésteres alcohólicos de ácidos carboxílicos inferiores, por ejemplo acetato de butilo y de amilo.

5 Igual que con las composiciones para reserva hasta ahora conocidas, es deseable emplear pequeñas cantidades de resina fenólica, generalmente de 0,25 a 10% en peso, basado en la composición total, para controlar el grado específico de adherencia y de aptitud para ser desprendida. Entre las resinas fenólicas, se 10 prefieren las resinas de fenól y aldehído y particularmente las de alcohol-fenól tales como resinas de nonil-fenol y formaldehído. Utilizada en unión con la resina fenólica hay una pequeña cantidad de óxido metálico, preferiblemente un óxido de metal alcalino-térreo tal 15 como óxido de magnesio o de zinc, en cantidades de 0,025 a 1% en peso basado en la composición total en proporción con la cantidad de resina fenólica empleada.

También se pueden emplear una gran variedad de agentes de carga y extendedores para reducir el costo y modificar ciertas propiedades. Por ejemplo, se pueden 20 incorporar en la matriz arcillas, incluyendo arcillas orgánicas, por ejemplo arcillas recubiertas con amina, negro de humo, sílices y talco.

No se requieren aceleradores ni agentes de curado, pero se pueden utilizar, tal como se ha explicado 25 anteriormente.

Aunque la preparación de los copolímeros en bloque no forma parte del presente invento, se puede 30 indicar que existen diversos modos para su preparación. Por ejemplo, estos copolímeros en bloque pueden ser pre-



parados por la utilización de iniciadores a base de litio en disolventes polares o no polares dependiendo de la estructura de los bloques de polímero de dieno conjugado deseados. Los catalizadores a base de litio incluyen metal litio, alcohol-litios y -dilitios, prefiriéndose alcohol-litios tales como bitil-litio hasta octil-litio y alcohol-litios similares. La polimerización se lleva a cabo alimentando alternativamente monómero de estireno y de butadieno en el sistema de reacción durante un tiempo y con una velocidad previamente determinadas para proporcionar las longitudes de cadena deseadas de las dos especies de monómero. Alternativamente, cadenas previamente formadas pueden ser conectadas por una reacción de copulación utilizando un reaccionante polifuncional tal como divinil-estireno.

Por otra parte, monómeros copolimerizables pueden ser incorporados en los copolímeros en bloque de estireno y butadieno. En general, cualquier compuesto insaturado vinílico y cualquier dieno conjugado puede ser incorporado en el copolímero en bloque. Por ejemplo, además de poliestireno, los bloques de poli(vinilo) pueden incluir polímeros y copolímeros de monómeros vinílicos tales como vinil-arilenos, por ejemplo vinil tolueno, vinil xileno, etil vinil benceno, y vinil naftaleno, vinil piridina, halogenuros de vinilo y carboxilatos de vinilo, así como monómeros acrílicos, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácidos acrílicos y similares. Los bloques de poli(dieno) pueden ser preparados a partir de dienos conjugados tales como isopreno, copolímeros de estireno y butadieno, y homólogos de los mismos, además



de butadieno.

Tal como se ha indicado anteriormente, los copolímeros en bloque, útiles en este caso, exhiben dos temperaturas de transición vítrea diferentes, una por encima de 50°C y otra por debajo de -50°C. Los pesos moleculares de constituyentes copoliméricos suficientes para proporcionar estos valores de transición vítrea son en general de un bloque de poliestireno de al menos 5000 y preferiblemente 15.000 a 100.000 y más, y de un bloque de polibutadieno de al menos 15.000 y preferiblemente de 25.000 a 150.000 y más.

Los componentes de la composición para reserva pueden ser mezclados de cualquier manera deseada. En este aspecto, se observa otra ventaja de los agentes de reserva a base de los copolímeros en bloque. Con agentes de reserva a base de elastómeros convencionales, la práctica al preparar la formulación ha consistido en romper primeramente el tejido de nervio del polímero amasando en un equipo amasador apropiado, tal como una máquina Banbury. Esta etapa de amasado para asegurar la dispersión apropiada de otros ingredientes del agente de reserva es necesaria con la matriz elastómera del presente invento ya que el copolímero en bloque se disuelve con facilidad, por ejemplo en tolueno, proporcionando una facilidad de mezclado hasta ahora desconocida en la preparación del agente de reserva.

La composición puede ser preparada en márgenes de viscosidad variables dependiendo particularmente de la cantidad de disolvente incorporado en la formulación y de las proporciones relativas del polímero en bloque

10.6.1968



presente, y la formulación puede ser almacenada o aplicada inmediatamente a la superficie del artículo que ha de ser recubierto.

5 La anterior composición para reserva puede ser aplicada al substrato o superficie metálica de cualquier manera apropiada, tal como pulverización, aplicación con brocha, recubrimiento por colada, inmersión, serigrafía o cualquier otro método convencional para aplicar pinturas, barnices o recubrimientos. Aunque la nueva formulación de reserva es particularmente apropiada para ser utilizada sobre aluminio y sus aleaciones en calidad de sustratos, se ha de sobreentender que dicha formulación puede ser emplada también sobre otros materiales tales como aleaciones ferreas y otras aleaciones no férreas para proteger ciertas zonas de las mismas de la corrosión por soluciones corrosivas. Por lo tanto, la formulación es resistente a los álcalis y es también resistente a los ácidos no oxidantes, y a los ácidos oxidantes cuando está suficientemente diluída y a temperatura moderadamente elevada.

10

15

20

Después de aplicar la composición para reserva al substrato, el recubrimiento es secado para formar una película continua. La pieza es tratada acto seguido con una solución corrosiva para hacer que las superficies no cubiertas o expuestas de la pieza sean corroídas o atacadas por la solución corrosiva hasta la profundidad deseada, y para formar el dibujo o configuración de corrosión deseado. Generalmente, la composición para reserva es aplicada inicialmente a toda la superficie de la pieza, y la capa de reserva es cortada y separada

25

30



con la mano de acuerdo con un diseño previamente se-
leccionado, para descubrir o exponer una porción de su-
perficie de la pieza que corresponda a dicho diseño.
Esto puede lograrse con o sin una plantilla.

5 Se pueden emplear diversos tipos de soluciones
corrosivas, ácidas o alcalinas, para corroer la super-
ficie expuesta de la pieza adyacente a la capa de reser-
va, dependiendo de la naturaleza del metal que ha de ser
10 corroído. Por ejemplo, en el caso de aluminio y sus alea-
ciones, que son solubles en álcalis, se emplea general-
mente una solución corrosiva acuosa caliente que contie-
ne un álcali tal como hidróxido de sodio o de potasio,
fosfato trisódico, cenizas de sosa o similares, o mez-
clas de los mismos, preferiblemente solución de hidró-
15 xido de sodio. La temperatura es mantenida generalmente
en un margen por ejemplo desde 38°C hasta aproximada-
mente la temperatura de ebullición, aunque se pueden uti-
lizar temperaturas inferiores. Generalmente la concentra-
ción de álcali empleada en dichas soluciones oscila entre
20 0,1 N a 10 N.

 Es digno de mención que la capa de reserva que
utiliza las presentes composiciones para reserva es muy
resistente a los agentes corrosivos alcalinos y ácidos,
y forma una unión fuerte y estanca con la superficie del
25 substrato sustancialmente sin la formación de orificios
capilares entre la capa de reserva y el substrato o su-
perficie cubierta, especialmente en los bordes de la capa
de reserva. Debido a esta última característica la solu-
ción corrosiva es incapaz de pasar dentro de la superficie
30 de contacto entre el substrato y la capa de reserva, y



la capa de reserva es tan resistente a la solución co-
rrosiva a lo largo de sus bordes como lo es en su su-
perficie superior. Otra ventaja sobresaliente de la capa
de reserva consiste en que mientras que es muy adheren-
5 te al substrato y resistente a la solución corrosiva,
tal como se ha indicado anteriormente, al completarse
la corrosión la capa de reserva es susceptible de ser se-
parada con facilidad del substrato sin necesidad de agen-
tes de separación especiales.

10 Particularmente cuando el aluminio o sus alea-
ciones han de ser recubiertos con el agente de reserva
para la corrosión la superficie metálica es preferible-
mente limpiada. Ordinariamente, estos metales contienen
un delgado recubrimiento superficial o película de acei-
15 te con partículas de suciedad en la película de aceite.
El tratamiento de dicha superficie con un agente limpia-
dor alcalino suave tal como una mezcla de silicatos, fos-
fatos, cenizas de sosa y agentes humectantes, elimina
esta película de aceite y de suciedad. Si la superficie
20 metálica tiene grasa sobre ella, ésta puede ser elimina-
da por tratamiento con un disolvente tal como tetraclo-
roetileno antes del tratamiento con el agente limpiador
alcalino.

25 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la
práctica del invento.

EJEMPLO 1.- Todas las partes y porcentajes están
aquí en peso salvo que se indique otra cosa.

30 Un copolímero en bloque de estireno y butadieno
en una proporción de 31/69, que exhibe temperaturas de

15 JUN



transición vítrea de -84°C y de $+98^{\circ}\text{C}$, y que tiene una elasticidad, según ASTM D-945 de aproximadamente 60%,
5 fué preparado polimerizando en primer lugar butadieno en la presencia de un catalizador de butil-litio en un disolvente de hexano y, después de polimerizar de forma sustancialmente completa el butadieno, se añade estireno y se polimeriza de forma sustancialmente completa, y se alterna de esta manera hasta que se alcanza un peso molecular suficiente.

10 La matriz del agente de reserva fué preparada disolviendo 100 partes del copolímero en bloque en 450 partes de tolueno y añadiendo un polímero de alfa-metil estireno (Amoco Resin Nº 18) a 10 partes de polímero de estireno por 100 partes de copolímero en bloque. Se añadieron entonces a la matriz aproximadamente 14 partes
15 de resina de nonilfenol y formaldehído (Bakelite CKR 1634) y 1,4 partes de óxido de magnesio por 100 partes del copolímero en bloque. Se añadieron arcilla y talco en cantidades de 75 y 40 partes, respectivamente, por 100 partes del copolímero en bloque. La mezcla resultante fué
20 utilizada como una composición para reserva. Se ha de hacer observar la ausencia de un acelerador.

25 Una pieza de aleación de aluminio 2024 fué tratada con un agente limpiador alcalino no corrosivo y la pieza fue enjuagada con agua. La composición para reserva, que consistía en la mezcla anterior, fue aplicada como recubrimiento sobre la superficie de la pieza de aleación de aluminio para formar un recubrimiento de aproximadamente 0,0125 mm. de espesor: Se cortó un diseño en la superficie de la capa de reserva, y la porción
30

10.6.1968



5 cortada de la capa de reserva fué retirada por separación con la mano, dejando una porción de superficie expuesta que correspondía al diseño que había de ser corroído.

5 La pieza fué sumergida, sin curado de la capa de reserva, en una solución alcalina caústica al 11% a una temperatura de 88°C. Después de corroer la pieza hasta la profundidad deseada en las zonas expuestas, la pieza fué retirada de la solución. Se observó que la capa de reserva estaba todavía fuertemente unida a la superficie de la pieza y particularmente que los bordes de la capa de reserva estaban todavía limpios y nítidos sin ningún deterioro por corrosión observable de los mismos, y que dichos bordes estaban adheridos fuertemente al

10 substrato. Acto seguido, la capa de reserva fué desprendida del substrato introduciendo primeramente un instrumento de borde afilado por debajo de un borde de la capa de reserva, siendo después de esto la capa de reserva fácilmente desprendible desde la superficie de la

15 pieza.

20

EJEMPLO 2.- La misma composición para reserva se prepara como en el ejemplo 1, excepto que se utilizan 2 partes de polímero de estireno en lugar de 10%, siendo completa la diferencia aumentando la cantidad de tolueno.

25 Después de la aplicación a las piezas y del tratamiento, tal como se indica en el ejemplo 1, se encuentra que la capa de reserva resultante tiene una adecuada resistencia química y que por lo demás es satisfactoria.



EJEMPLO 3.- Utilizando los procedimientos del Ejemplo 1, se prepara una composición para reserva pero utilizando 20 partes de polímero de alfa-metil estireno. La adherencia a la pieza de aluminio es satisfactoria y la resistencia química es sobresaliente.

5

TESTIGO 1.- Se repite el ejemplo 1 pero utilizando un copolímero al azar de estireno y butadieno SER 1.500, que tiene aproximadamente la misma proporción de monómeros que el copolímero en bloque utilizado en el ejemplo 1, una elasticidad de 28% y una temperatura de transición vítrea única de -50°C . Además de los ingredientes citados en el ejemplo 1, se añade a una porción de la formulación, designada por "B", un acelerador de aldehído y amina conocido como Acelerador 833. La formulación B fué dividida, y una porción de ella fué curada entre 107 y 149°C . La otra porción fué secada en aire. Todas las composiciones son aplicadas como recubrimiento sobre paneles y son ensayadas en cuanto a su eficacia. Solo la porción curada de la formulación "B" es equivalente en rendimiento a la capa de reserva del Ejemplo 1 ilustrando que las composiciones del presente invento son iguales a las versiones curadas de la técnica anterior incluso sin agentes de curado ni etapas de curado, y son superiores a las formulaciones no curadas anteriormente conocidas.

10

15

20

25

EJEMPLO 4.- Se repite el ejemplo 1, empleando una proporción 60/40 en el copolímero en bloque. Disminuye la elasticidad hasta aproximadamente 45% pero la resistencia química aumenta algo en los ensayos de corrosión química.

30



5 EJEMPLO 5.- Se repite el ejemplo 1, empleando una proporción 80/20 en el copolímero en bloque. Se logra una adherencia adecuada con suficiente resistencia mecánica de coherencia para permitir el desprendimiento antes y después de la inmersión en la solución corrosiva.

10 EJEMPLO 6.- Se repite el ejemplo 1, pero utilizando metales diversos corroídos en calidad de substratos, incluyendo acero, acero inoxidable, cobre y similares. Se obtiene de la formulación para reserva una buena adherencia y una buena resistencia química con fácil desprendimiento.

15 EJEMPLO 7.- La formulación del ejemplo 1 es modificada por adición de un acelerador de aldehído y amina, Accelerator 833 (Dupont), y curando durante dos horas a 107°C. No se observa diferencia de rendimiento con relación a la formulación del ejemplo 1, no curada, mostrando la falta de curado de los copolímeros en bloque aquí considerados.

- N O T A -

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de



Patente de Invención en España por veinte años son los siguientes.

5 1.- Método de corroer químicamente artículos metálicos que incluye las etapas de reservar porcio-
nes seleccionadas de la superficie del artículo metálico con una capa adherente de una composición para reserva que tiene una matriz que consiste esencialmente en un copolímero en bloque que tiene una elasticidad de al menos 40% en el estado no curado, compuesto por estireno y butadieno en la proporción de 40 : 60 a 20 : 80
10 y que tiene al menos un bloque de poliestireno de una longitud suficiente para que el copolímero en bloque exhiba una temperatura de transición vítrea por encima de aproximadamente 50°C y al menos un bloque de poli-
butadieno de una longitud suficiente para que el copolímero en bloque exhiba una temperatura de transición
15 vítrea por debajo de aproximadamente -50°C y una proporción secundaria de polímero de alfa-metil estireno, y someter el artículo metálico reservado a una solu-
ción de corrosión química.
20

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que la reserva de porciones seleccionadas de la superficie del artículo metálico incluye las etapas de aplicar a la superficie una solución en un disolvente hidrocarbonado líquido de la matriz para reserva,
25 evaporar el disolvente desde la misma, inscribir el dibujo deseado en el agente de reserva y eliminar el agente de reserva inscrito en las zonas de superficie que han de ser sometidas a la solución de corrosión
30 química.



3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en que la solución aplicada de copolímero en bloque contiene de 5 a 25% en peso del copolímero en bloque y el disolvente es un hidrocarburo aromático.

5 4.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, que incluye mantener el agente de reserva libre de curado después de la aplicación y mientras se somete el artículo metálico a la solución de corrosión química.

10 5.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en que el metal del artículo es aluminio y la solución de corrosión química es una solución caústica caliente.

15 6.- Método de corroer químicamente artículos metálicos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20 La presente memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 5 JUN 1968

P.A.

Alberto de Ezabara
P.A. / *[Signature]*