

372758

21 OCT 1969



372758

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u> <u>C-04</u>
SUBCLASE <u>A</u> <u>B</u>

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención a nombre de:

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en 6000 - FRANKFURT AM MAIN 1, MAINZER LANDSTRASSE 195-217 (ALEMANIA); por: PROCEDIMIENTO - PARA PRODUCIR MATERIALES ESPUMADOS RESISTENTES A LA COMPRESION MUY RESISTENTES - FRENTE AL CALOR, A BASE DE MEZCLAS DE - MASAS BITUMINOSAS Y RESINAS SINTETICAS".

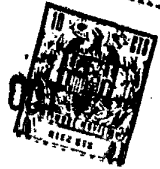
-----ooo000ooo-----

5

En la técnica se utilizan en grado creciente, para el aislamiento contra el calor y contra el frío, así como para la protección acústica, espumas sólidas, es decir, materiales con estructura celular y densidad aparente baja. Las exigencias que se plantean a estos productos son de diferente tipo, y se ajustan a la finalidad de utilización (aislamiento de viviendas contra pérdidas de calor, amortiguación del ruido de cámaras, aislamientos de cámaras de refrigeración y de conducciones de vapor, etc.). Se bus

372758

21



ca en general una capacidad de aislamiento lo más alta posible junto con una estabilidad mecánica buena, alta resistencia a la compresión, alta estabilidad de forma o dimensional, buena estabilidad frente al calor, así como pequeña absorción de vapor de agua y pequeña permeabilidad al vapor de agua.

Los materiales espumados con baja densidad aparente que se encuentran hasta ahora en el comercio son producidos en general a partir de resinas sintéticas tales como poliestireno, poliuretano, resinas epoxídicas, siliconas y resinas fenólicas. Tienen parcialmente excelentes propiedades, pero naturalmente son relativamente caros. En el caso de los materiales espumados más baratos de este grupo, deja bastante que desear también la estabilidad térmica, así como la capacidad de resistencia mecánica.

Los intentos de producir espumas utilizables a partir de materiales bituminosos, tales como los residuos que quedan del tratamiento de alquitrán y de petróleo (pez y betún) o asfalto natural, han quedado hasta ahora sin éxito. Las espumas sólidas a base de materiales bituminosos, a causa de las propiedades plásticas de las materias primas, no tienen a partir de una determinada temperatura ninguna estabilidad de forma suficiente y además son en general relativamente frágiles.

Por lo tanto, corresponde al invento la misión de producir, de modo técnicamente avanzado, materiales espuma-

210



372758

dos baratos y, no obstante, resistentes a la compresión, dimensionalmente estables, y estables frente al calor y a los productos químicos.

5 Esta misión se resuelve, de acuerdo con el invento, espumando y endureciendo mezclas de masas bituminosas y novolacas a una temperatura de 150 a 210°C, con una viscosidad de 50 hasta 5.000 cP y en ausencia de ácidos libres, simultáneamente por gases que se liberan durante el proceso de endurecimiento y por agentes de expansión conocidos que se han añadido. El proceso de espumado y de endurecimiento tiene -
10 lugar preferiblemente a una temperatura de 170 a 190°C y con una viscosidad de 100 a 1000 cP.

Las condiciones del invento para un transcurso favorable del proceso de espumado y de endurecimiento - viscosidad de 50 a 5000 cP. a 150 hasta 210°C y ausencia de ácidos
15 libres - pueden ser ajustadas, por ejemplo, mediante un corto tratamiento térmico previo a 280 hasta 350°C, o por adición de bases de alquitrán de puntos de ebullición de 160 a 190°C, a la mezcla a base de masa bituminosa, novolaca y -
20 eventualmente agentes modificadores.

Como otra forma de realización ventajosa del invento se ha encontrado también que las condiciones para un desarrollo favorable del proceso de espumado y endurecimiento pueden ser ajustadas mediante un corto tratamiento previo, que
25 dura de modo preferible aproximadamente 15 a 30 minutos, de la mezcla de masa bituminosa, novolaca y eventualmente agentes modificadores, con aproximadamente 0,1 a 0,3 partes de -

372758



hexametilentetramina por 100 partes de mezcla a base de masa bituminosa y novolaca a una temperatura de aproximadamente 150 hasta 160°C.

5 En calidad de masas bituminosas se utilizan asfalto natural, betunes de petróleo o preferiblemente alquitranes de hulla, alquitranes de turba o alquitranes de madera o, de modo especialmente preferible, peces de alquitrán de hulla, peces de alquitrán de turba, peces de madera o betunes de petróleo ricos en compuestos aromáticos, o mezclas de estas masas bituminosas, en cantidades de 50 a 80%, preferiblemente 10 de 65 a 75% calculado con relación a la mezcla de masa bituminosa y novolaca. De acuerdo con el invento, se utilizan peces con puntos de reblandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 30 a 120°C, preferiblemente peces de alquitrán de hulla con puntos de reblandecimiento de 60 a 85°C. 15

En calidad de novolacas, se utilizan las que son a base de fenol, cresoles y xilenoles en cantidades de 20 a 50%, preferiblemente de 25 a 35%, calculado con relación a la mezcla de masa bituminosa y novolaca. De acuerdo con el 20 invento, se utilizan novolacas con punto de reblandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 70 a 110°C, en unión con agentes de reticulación de novolaca conocidos y agentes de expansión conocidos, preferiblemente con hexametilentetramina que sirve al mismo tiempo como agente de reticulación y de expansión. 25

El espumado de las mezclas, que se lleva a cabo de modo preferible automáticamente por los gases que se liberan durante el proceso de endurecimiento, pero que también se -



372758

puede llevar a cabo por adición de agentes de expansión conocidos, tales como por ejemplo compuestos azoicos, urea o similares, puede ser ayudado adicionalmente por introducción o insuflación de vapor o gases finamente repartidos.

5

Las propiedades mecánicas de los materiales espumados producidos pueden ser mejoradas, en caso deseado, por tratamiento térmico posterior a 200 hasta 300°C durante varias horas.

10

Las mezclas que han de ser espumadas pueden ser mezcladas con materiales de carga tales como talco, amianto, negro de humo o similares, o pueden ser modificadas con polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno o sustancias similares.

15

Por adición de estabilizadores, agentes formadores de emulsión y agentes humectantes, se puede influir sobre la estructura celular.

20

Se ha mostrado que si se procede de acuerdo con el invento se obtienen materiales espumados con buenas propiedades de aislamiento, buena capacidad de resistencia mecánica, así como una estabilidad frente a temperaturas hasta de 350°C extraordinariamente alta, y buena resistencia química. Los materiales espumados producidos no son inflamables.

25

En el caso de expansión sin presión resultan, de acuerdo con el invento, materiales espumados con poros ampliamente abiertos, y en el caso de trabajar bajo presión, es decir en recipiente cerrado, resultan materiales espumados con poros predominantemente cerrados.

2 OCT.



372758

5 La preparación de materiales espumados sólidos a partir de mezclas de masas bituminosas y resinas sintéticas termoplásticas ya es conocida (véase memoria de patente - francesa 1.065.257), pero los materiales espumados obtenidos de esta manera muestran, naturalmente, solo estabilida-
10 des frente al calor muy limitadas. En la memoria de patente francesa 1.065.257 (página 2, columna derecha, líneas 2/3), se encuentra también una corta referencia, general al hecho de que en el sentido de esta propuesta conocida, en lugar de las resinas sintéticas termoplásticas de por si reivindicadas, se podrían utilizar también resinas sintéticas termoendurecibles. En comparación con el proceder técnicamente sencillo de acuerdo con el invento, el procedimiento conocido - se muestra como indudablemente complicado.

15 De acuerdo con la memoria de patente francesa - - 1.065.257, las masas bituminosas y - caso de que sea necesario - la resina, son molidas y, en estado sólido, después de añadir un agente de plastificación y un agente espumante, son mezcladas para formar una pasta, que es colada dentro de moldes y, por tratamiento térmico bajo presión así como por sub-
20 siguiente enfriamiento, es transformada en un producto que, a causa de su plasticidad a temperatura elevada, puede ser expandido por calentamiento lento y cuidadoso durante un largo espacio de tiempo. La expansión es producida por el hecho de
25 que el gas que se libera durante el calentamiento a partir del agente espumante dilata o expande lentamente la masa reblandecida. El procedimiento de espumado es extraordinariamente largo y exige algunos días.

372758

210



5 Por el contrario, de acuerdo con la propuesta del invento, el mezclado de masa bituminosa y novolaca se lleva a cabo en estado líquido. Junto con el espumado se desarrolla paralelamente el proceso de endurecimiento, de modo que después de terminarse el proceso de expansión está presente un producto con propiedades químicas y físicas totalmente diferentes que antes del proceso, y las propiedades son sorprendentemente mucho más favorables que lo que hubiera podido esperar el técnico en la materia para una combinación de

10 los dos componentes - considerando las propiedades conocidas de espumas de resina fenólica y de materiales espumados a partir de masas bituminosas -. En Product Engineering, 21 de Junio de 1965, páginas 59 a 68 (artículo "How to evaluate the Rigid plastic foams" de H. Gerstin) se hace referencia en la

15 página 60 (columna central, líneas 2 a 6) sobre la extrema fragilidad, la baja resistencia a la compresión y la tendencia de las espumas de resinas fenólicas a corroer metales. Aunque, desde luego, también en la memoria de patente francesa 1.065.257 se encuentra la referencia general al hecho de

20 producir materiales espumados a base de masas bituminosas y resinas termoendurecibles, la cita bibliográfica en "Product Engineering" muestra, no obstante, que para el técnico en la materia no solamente no resultaba evidente emplear una resina fenólica en calidad de resina termoendurecible, sino que

25 precisamente en contradicción con esto, las resinas fenólicas eran claramente contraindicadas para esta finalidad.

El hecho de que los materiales espumados a base de

372758

21 00



masas bituminosas no se han acreditado de ningún modo, ya fué citado anteriormente.

5 Por el contrario, los materiales espumados producidos de acuerdo con el invento no muestran la más mínima fragilidad, son resistentes a la compresión y no atacan a los metales, ya que no contienen ningún tipo de ácidos libres. También es sorprendente el hecho de que los materiales espumados de acuerdo con el invento no son de ningún modo inferiores en cuanto a la estabilidad térmica con relación a la espuma de resina fenólica, dado que los materiales espumados a base de masas bituminosas muestran, según es conocido, solo una estabilidad térmica extraordinariamente baja.

10 Las ventajas decisivas del procedimiento de acuerdo con el invento consisten especialmente en la modificación química de las propiedades de la mezcla empleada para el espumado, a base de masa bituminosa y de novolaca, así como en el proceso de expansión extraordinariamente sencillo en cuanto a técnica de procedimiento y que exige solo corto tiempo (pocos minutos).

20 Los siguientes ejemplos explican algunas formas de realización preferidas del invento (las partes citadas son partes en peso):

EJEMPLO 1:

25 400 partes de una novolaca (punto de reblandecimiento 75°C KS) y 600 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 70°C KS) son fundidas a 150°C y la mezcla

372758

270



es agitada hasta homogeneidad. A continuación, se añaden 100 partes de bases de alquitrán (punto de ebullición 160 a 190°C). Después, la temperatura es elevada hasta 180°C. La mezcla tiene entonces una viscosidad de 150 cP.

5 Bajo intensa agitación, se añaden 50 partes de hexametilentetramina. Después de aproximadamente 10 segundos se inicia el espumado, que está terminado después de 30 segundos.

Se deja enfriar el material espumado configurado - acabado. Este muestra una densidad aparente de 120 kg/m³.

10 En caso deseado, después del espumado se puede realizar un tratamiento térmico posterior a 300°C, durante varias horas.

15 El material espumado tiene una estabilidad frente al calor de 350°C, una resistencia a la compresión de 46 kg/cm² y una conductividad del calor de 0,04 kcal/m. h. °C.

EJEMPLO 2:

20 300 partes de una novolaca (punto de reblandecimiento 90°C KS) y 700 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 95°C KS) son calentadas a 300°C, y después son enfriadas bajo agitación a 190°C. La mezcla tiene entonces una viscosidad de 950 cP y está exenta de ácidos libres.

25 A esta mezcla se añade, bajo agitación, una mezcla de 50 partes de hexametilentetramina y 20 partes de negro de humo. Después de 35 a 40 segundos se inicia el espumado, de modo que queda suficiente tiempo para colar la mezcla en moldes.



372758

290

El material espumado tiene una densidad aparente de 180 kg/m³ y una estabilidad térmica frente al calor de 320°C. Muestra una resistencia a la compresión de 28 kg/cm² y una conductividad del calor de 0,045 Kcal/m. h. °C.

5 EJEMPLO 3:

50 partes de hexametilentetramina son calentadas a 150°C, bajo agitación, con 350 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 80°C KS) y 30 partes de poli-
10 liestireno. En otro recipiente, se agitan 300 partes de una novolaca (punto de reblandecimiento 100°C KS) y 350 partes del mismo pez de alquitrán de hulla durante 5 minutos a 350°C, y a continuación se enfría a 250°C. Ambas mezclas son reunidas. La mezcla total tiene entonces una viscosidad de 530 cP y no contiene nada de ácidos libres.

15 Después de 20 segundos comienza el espumado y está terminado después de aproximadamente 40 segundos.

El material espumado tiene una densidad aparente de 210 kg/m³ y una estabilidad frente al calor de 300°C. Muestra una resistencia a la compresión de 41 kg/cm².

20 EJEMPLO 4:

500 partes de una novolaca (punto de reblandecimiento 75°C KS) y una mezcla de 300 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 70°C KS) y 200 partes de betún 85/25 son fundidas a 150°C, y la mezcla es agitada hasta
25 homogeneidad. Después se añaden a la mezcla 100 partes de

372758

21 OCT 1964



bases de alquitrán (punto de ebullición 160 a 190°C). A continuación, la temperatura es elevada a 175°C. La mezcla tiene entonces una viscosidad de 310 cP.

5 La mezcla es mezclada, bajo intensa agitación, con 50 partes de hexametilentetramina. Después de aproximadamente 10 segundos, se inicia el espumado, y está terminado después de aproximadamente 30 segundos. El material espumado tiene una densidad aparente de 172 kg/m³.

10 Después de un tratamiento térmico posterior a 300°C, el material espumado muestra una estabilidad frente al calor de 325°C.

EJEMPLO 5:

15 300 partes de una novolaca (punto de reblandecimiento 110°C KS) son mezcladas con 700 partes de alquitrán de hulla. Bajo agitación y calentamiento a 174°C, se añaden 50 partes de poli(cloruro de vinilo). Se continúa agitando durante aproximadamente 1 hora. Después se añaden, bajo intensa agitación, 50 partes de hexametilentetramina suspendidas en 100 partes de bases de alquitrán (punto de ebullición 160 a 190°C).
20 La mezcla tiene entonces una viscosidad de 120 cP. Después de 30 segundos está terminado el espumado.

25 El material espumado tiene una densidad aparente de 105 kg/m³. Después de un tratamiento térmico posterior a 300°C, el material espumado muestra una estabilidad frente al calor de 310°C.



372758

21

EJEMPLO 6:

300 partes de una novolaca (punto de reblandecimiento 75°C KS) y 700 partes de pez de alquitrán de turba (punto de reblandecimiento 55°C KS) son fundidas a 150°C y la mezcla es agitada hasta quedar homogénea. A continuación, se añaden 100 partes de bases de alquitrán (punto de ebullición 160 a 190°C). Después se eleva la temperatura a 180°C. La mezcla tiene entonces una viscosidad de 110 cP.

Bajo intensa agitación, se incorporan 50 partes de hexametilentetramina. El espumado está terminado después de 30 segundos.

El material espumado tiene una densidad aparente de 150 kg/m³.

EJEMPLO 7:

300 partes de novolaca (punto de reblandecimiento 85°C) y 700 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 70°C KS) son mezcladas con 2 partes de hexametilentetramina a 150°C y son agitadas durante 15 minutos a esta temperatura. Después, la mezcla es calentada a 185°C y el espumado de la masa se lleva a cabo por adición de 50 partes de hexametilentetramina.

El material espumado totalmente endurecido acabado muestra una densidad aparente de 170 kg/m³. Tiene una estabilidad frente al calor de 300°C y una resistencia a la compresión de 27 kg/cm².



372758

21

EJEMPLO 8:

400 partes de novolaca (punto de reblandecimiento 92°C) y 600 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 51°C KS) son mezcladas con 3 partes de -
5 hexametilentetramina a 160°C y son agitadas durante 15 minutos a esta temperatura. Después, la mezcla es calentada a 185°C y el espumado de la masa se lleva a cabo por adición de 50 partes de hexametilentetramina.

10 El material espumado totalmente endurecido posee una densidad aparente de 150 kg/m³. Tiene una estabilidad frente al calor de 300°C y una resistencia a la compresión de 36 kg/cm².

EJEMPLO 9:

15 350 partes de novolaca (punto de reblandecimiento 78°C) y 500 partes de pez de alquitrán de hulla, (punto de reblandecimiento 60°C KS) y 150 partes de pez de alquitrán de turba (punto de reblandecimiento 55°C KS) son mezclados a 150°C con 2,5 partes de hexametilentetramina y son agita-
das a esta temperatura durante 15 minutos. Después, la mez-
20 cla es calentada a 190°C y el espumado de la masa se lleva a cabo por adición de 50 partes de hexametilentetramina.

El material espumado tiene una densidad aparente de 175 kg/m³. Tiene una estabilidad frente al calor de 300°C y una resistencia a la compresión de 29 kg/cm².

372758
N O T A
=====



Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5 1.- Procedimiento para producir materiales espumados resistentes a la compresión muy resistentes frente al calor, a base de mezclas de masas bituminosas y resinas sintéticas, caracterizado porque se espuman y endurecen mezclas de masas bituminosas y novolacas a una temperatura de 150 - hasta 210°C con una viscosidad de 50 a 5000 cP y en ausencia de ácidos libres, simultáneamente por los gases que se liberan durante el proceso de endurecimiento y por agentes de expansión añadidos.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso de espumado y endurecimiento tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 170 hasta 190°C y con una viscosidad de 100 a 1000 cP.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las condiciones para el desarrollo del proceso de espumado y endurecimiento - viscosidad de 50 hasta 5000 cP a 150 hasta 210°C y ausencia de ácidos libres - son ajustadas por un corto tratamiento térmico previo de la mezcla de masa bituminosa, novolaca y eventualmente agentes modificadores a 280 hasta 350°C.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las condiciones para el desarrollo del proceso de espumado y endurecimiento - viscosidad de 50 a 5000 cP a 150 hasta 210°C y ausencia de ácidos libres - son ajustadas por adición de bases de alquitrán de punto de ebu-

372758 2100



llición 160 a 190°C a la mezcla de masa bituminosa, novolaca y eventualmente agentes modificadores.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de masas bituminosas se utilizan asfalto natural, betunes de petróleo, o preferiblemente alquitranes de hulla, alquitranes de turba o alquitranes de madera o, de modo especialmente preferido, peces de alquitranes de hulla, peces de alquitranes de turba, peces de madera o betunes de petróleo ricos en compuestos aromáticos, o mezclas de estas masas bituminosas en cantidades de 50 a 80%, preferiblemente de 65 a 75%, calculado con relación a la mezcla de masa bituminosa y novolaca.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utilizan peces con puntos de reblandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 30 a 120°C, preferiblemente peces de alquitrán de hulla con puntos de reblandecimiento de 60 a 85°C.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utilizan novolacas a base de fenol, cresoles y xilenoles en cantidades de 20 a 50% preferiblemente de 25 a 35%, calculado con relación a la mezcla de masa bituminosa y novolaca.

25 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque se utilizan novolacas con puntos de reblandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 70 a 110°C, en unión con agentes de reticulación de novolacas conocidos y agentes de expansión conocidos, preferiblemente con hexameti-

372758 21007-108



lentetramina en calidad de agente de reticulación y de expansión.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los materiales espumados configurados - acabados son tratados térmicamente de modo posterior a 200 - hasta 300°C durante varias horas.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en las mezclas que han de ser espumadas se incorporan materiales de carga tales como talco, amianto, negro de humo o similares y/o agentes modificadores tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno o sustancias similares.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las condiciones para el desarrollo del proceso de espumado y endurecimiento son ajustadas por un corto - tratamiento previo, que dura de modo preferible aproximadamente 15 a 30 minutos, de la mezcla de masa bituminosa, novolaca y eventualmente agentes modificadores, con aproximadamente - 0,1 hasta 0,3 partes de hexametilentetramina por 100 partes de mezcla a base de masa bituminosa y novolaca, a una temperatura de aproximadamente 150 a 160°C.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el proceso de espumado y endurecimiento tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 170 hasta 190°C y con una viscosidad de 100 a 1000 cP.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque, en calidad de masas bituminosas, se

372758



utilizan asfalto natural, betunes de petróleo o preferible-
mente alquitranes de hulla, alquitranes de turba o alquitra
nes de madera o, de modo especialmente preferido, peces de
alquitranes de hulla, peces de alquitranes de turba, peces
5 de madera o betunes de petroleo ricos en compuestos aromáti
cos o mezclas de estas masas bituminosas, en cantidades de
50 a 80%, preferiblemente de 65 a 75%, calculado con rela -
ción a la mezcla de masa bituminosa y novolaca.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a
10 13, caracterizado porque se utilizan peces con puntos de re-
blandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 30 a 120°C,
preferiblemente peces de alquitrán de hulla con puntos de re
blandecimiento de 60 a 85°C.

15 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a
14, caracterizado porque se utilizan novolacas a base de fenol,
cresoles y xilenoles en cantidades de 20 a 50%, preferiblemen
te 25 a 35%, calculado con relación a la mezcla de masa bitu
minosa y novolaca.

20 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a
15, caracterizado porque se utilizan novolacas con puntos de
reblandecimiento de 70 a 110°C. en unión con agentes de reti-
culación de novolacas conocidos y agentes de expansión conoci
dos, preferiblemente con hexametilentetramina en calidad de
agente de reticulación y expansión.

25 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a
16, caracterizado porque los materiales espumados configura-
dos acabados son tratados térmicamente de modo posterior a -

372758 2457



200 hasta 300°C durante varias horas.

5 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 17, caracterizado porque en las mezclas que han de ser espumadas se incorporan materiales de carga tales como talco, - amianto, negro de humo o similares y/o agentes modificados - res tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno o sustancias similares.

10 19.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MATERIALES ESPUMADOS RESISTENTES A LA COMPRESION MUY RESISTENTES FRENTE AL CALOR, A BASE DE MEZCLAS DE MASAS BITUMINOSAS Y RESINAS SINTETICAS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 OCT. 1969

Juanada