

423879

Int. Cl.²: C08J / C04B

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE SAINT-GOBAIN INDUSTRIES, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA) -
62, BULEVARD VICTOR HUGO,

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ESPUMAS DE RESINAS FENOLICAS"

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de resinas fenólicas del tipo resol obtenidas por condensación del fenol o de uno de sus derivados con formaldehído.

5 Tiene por objeto, la obtención de espumas a partir de las resinas termoendurecibles de este tipo.

Conforme a la invención, se obtienen estas espumas por medio de un procedimiento que consiste en partir de una resina fenólica del tipo resol en estado sólido, reactiva y fusible, en poner esta resina bajo una forma particular, en distribuir un agente de expansión de una materia regular en la citada masa particular, y en hacer
10 expansionar y endurecer esta masa bajo la única acción del calor, - sin hacer intervenir la acción de un catalizador.

Este procedimiento permite obtener, y esto constituye una característica importante de la invención, a título de productos in
15 dustriales nuevos, espumas que son químicamente neutras, mientras que las espumas de resinas fenólicas actualmente conocidas, contienen un ácido residual que proviene del catalizador utilizado para la ex pansion de la espuma y su endurecimiento.

Siendo las espumas según la invención, químicamente neutras,
20 se las puede utilizar en particular, en contacto directo con las piezas metálicas, tales como en especial, de acero y aluminio, sin correr el riesgo de provocar un ataque de estas piezas. Tales espumas pueden, en consecuencia, ser utilizadas con ventaja en la industria de la construcción.

25 Además, las espumas según la invención, conservan su coloración, mientras que el ácido residual de las espumas conocidas provoca cambios de coloración que tienden hacia el violeta oscuro, incluso cuando estas espumas están fuera del contacto de un metal.

La invención se refiere igualmente, a título de productos in
30 dustriales nuevos, a todos los objetos moldeados o conformados cons-

tituidos a partir de espumas, químicamente neutras, formadas por resinas fenólicas del tipo resol.

Según otra característica de la invención, la resina fenólica del tipo resol, en estado sólido, reactiva y fusible, que es utilizada en el procedimiento, es obtenida por condensación de 1,2 a 3,1 moles de formaldehído con 1 mol de fenol, siendo el catalizador de policondensación, un catalizador alcalino.

Esta resina de partida, puede en particular ser preparada según el procedimiento que es objeto de la patente francesa número 70 27010, depositada el 22 de julio de 1970 a nombre de Compagnie de Saint-Gobain - Pont-a-Mousson, encontrándose la resina obtenida en estado de perlas. El procedimiento según la presente invención, puede utilizar estas perlas, o partículas que resulten de la trituración de estas perlas.

La resina de partida obtenida por este procedimiento no contiene prácticamente agua. Resulta de ello, que las espumas o productos obtenidos a partir de estas últimas no necesitan ningún secado, contrariamente a las espumas conocidas de resinas fenólicas que contienen una proporción de agua relativamente elevada, lo que obliga a someterlas a tratamiento de secado. Para obtener este secado hay la necesidad de calentar estas espumas o estos productos, para provocar la salida del agua en forma de vapor a través de las membranas de las células. Si este calentamiento es rápido, se provoca el estallido de las células. Se destruye así la estructura continua de la espuma, la cual debería ser mantenida para conservar sus propiedades. Si este calentamiento es moderado, el tiempo de secado se hace prohibitivo, pues puede llegar a ser de varios días, resultando, sin embargo, incompleto el secado.

La expansión de la espuma y su endurecimiento podrían ser realizados sin ningún agente de adición, por un sencillo calentamiento

to de la resina en perlas o en polvo obtenido a partir de estas perlas, estando dispuesta la resina en un molde colocado en una estufa a temperatura superior a 100° C. En este caso las partículas funden y después coalescen y dando una pasta viscosa que se expande poco a poco y llena el molde. Sin embargo, tal modo operatorio no daría más que objetos de densidad aparente muy heterogénea y no controlable. La misma dimensión de los poros sería muy heterogénea. Resultaría de ello que los productos obtenidos tendrían una conductibilidad térmica relativamente elevada, así como propiedades mecánicas poco satisfactorias.

Es pues necesario utilizar un agente de expansión que se debe incorporar a la resina antes de la expansión y el endurecimiento de la espuma. Las cantidades de agentes de expansión utilizadas, están generalmente comprendidas entre el 0,5 y 5 % del peso de resina, según la naturaleza del agente de expansión, y según la densidad aparente deseada de las espumas.

Como agentes de expansión se pueden utilizar:

- líquidos orgánicos compatibles con las resinas utilizadas y susceptibles de vaporizarse a temperaturas comprendidas generalmente entre 100 y 170° C. aproximadamente y de preferencia entre 120 y 150° C. Como líquidos orgánicos utilizables con este objeto, se pueden citar en particular los alcoholes y las cetonas, en particular los alcoholes y las cetonas siguientes:

		<u>Temperatura de ebullición °C.</u>
25	pentanol-1	138
	pentanol-2	119
	pentanol-3	115
	3-metil butanol-1	130
	hexanol-1	157
30	hexanol-2	140

	2-metil hexanol-2	139
	heptanol-2	160
	2-metil butanol-2	114
	pentanona-2	101
5	2.4-dimetil pentanona-3	123,7
	hexanona-5 metil	144
	heptanona-3	148,5
	4-metil pentanona-2	119

- sólidos orgánicos nitrogenados y/o sulfurados, que contienen
10 en general en su molécula los grupos azo o nitroso o sulfonil
hidracida, y susceptibles de desprender nitrógeno a temperatu
ras superiores a 100° C. Como compuestos de este tipo utiliza
bles en el procedimiento de la presente invención, se pueden
citar: la dinitrosopentametileno tetramina; la azoisobutirodi
15 nitrilo; el azo 1, 1' ciano 1-ciclohexano; la bencenosulfonil-
hidracida; la azodicarbonamida; la p, p' -oxi bis (bencenosul
fonil) hidracida; el azodicarboxilato de di-isopropilo; el mor
folil-5 tio-1,2,3,4, triazol, etc...

La solicitante ha comprobado que se obtienen resultados -
20 particularmente ventajosos, utilizando agentes de expansión en for
ma sólida y más particularmente en forma de polvo.

Por otra parte es ventajoso agregar a las mezclas destina-
das a ser sometidas a la expansión, agentes tensio-activos que ase
guren una mayor regularidad de la expansión de la espuma. Estos -
25 agentes tensio-activos ayudan además a realizar la mezcla íntima y
muy homogénea de los constituyentes incorporados a la resina. Con
tienen en su molécula cadenas de polioxialcoholes por naturaleza
solubles en agua, asociadas a cadenas alifáticas u organosilícicas,
por naturaleza insolubles en agua. Los productos convenientes con
30 este fin, son por ejemplo: el laurato de polioxietilsorbitol, el no

nilfenolpolioxietileno o preferentemente los aceites de siliconas del tipo copolímeros secuenciados de dialcohilsiliconas y de óxidos de alcohilos. Son utilizados a razón de 0,1 al 5 % y preferentemente 0,2 al 2 % del peso de la resina.

5 En fin, puede ser ventajoso en ciertos casos de realización, aunque no indispensable, incorporar además a las mezclas, lubricantes tales como: ácido esteárico, estearato de metales pesados (por ejemplo estearato de zinc), amidas de ácidos grasos de larga cadena. Son utilizados a razón de 0 al 5 % y de preferencia de 0,5 al 2 %
10 del peso de la resina.

Se dan a continuación modos de puesta en práctica del procedimiento de la invención con miras a asegurar la mezcla de la resina con el agente de expansión y eventualmente otros aditivos, siendo esta operación de mezcla muy importante, y debiendo conducir a una buena distribución del agente de expansión y de los aditivos en la resina, para obtener productos de la calidad referida.
15

- Se utiliza un mezclador que gira, cerrado (tonel rotativo, mezclador en Y, etc...), en el cual se introducen la resina en perlas, o en perlas reducidas a polvo, y los aditivos. La mezcla se efectúa a temperatura ordinaria.
20

- Se utiliza, en las mismas condiciones, un mezclador a contracorriente del tipo denominado "Ribbon-Blender".

- Se trituran simultáneamente la resina y los aditivos a temperatura ordinaria, siendo obtenida la mezcla en forma de polvo, por ejemplo en un molino del tipo de martillos, refrigerando el molino.
25

- Se funde la resina en un mezclador calentado, con brazos giratorios, tal como un mezclador Werner con brazos helicoidales y se incorporan a la masa resinosa fundida, los aditivos necesarios. Se opera entonces a una temperatura de aproximadamente 50 a 80° C. Se obtiene una mezcla que tiene el aspecto de una masa viscosa, homogé
30

nea, que es utilizada tal cual después de la conformación, o bien enfriada y eventualmente triturada antes de la expansión de la espuma. Este producto, bajo forma compacta o molido, puede ser conservado varias semanas, antes de la expansión de la espuma, sin perder sus propiedades.

5 - Se utiliza un mezclador rápido, por ejemplo del tipo Henschel o Papenmaier, constituido por un eje vertical que lleva un agitador con palas que giran en una cuba cilíndrica, provista o no de una doble envolvente, pudiendo este mezclador ser de un tipo utilizado corrientemente para la densificación de las resinas termoplásticas en polvo. La resina, en forma de perlas, es cargada en la cuba y el agitador se pone en marcha. Se agrega entonces el o los aditivos, continuando la agitación. Se detiene a continuación la agitación y después se introduce eventualmente el o los aditivos pulverulentos, y se comienza de nuevo la agitación. La operación de mezcla es efectuada a una temperatura de alrededor de 15 a 35° C. y su duración total es de algunos minutos. Se obtiene una mezcla constituida por perlas de resina, recubiertas de forma regular por el agente de expansión, y eventualmente por otros aditivos.

15
20 Se obtienen resultados particularmente buenos, cuando los aditivos son incorporados por agitación en la resina fundida, utilizando con este objeto, en particular, mezcladores del tipo Werner calentados.

25 Las mezclas obtenidas son a continuación sometidas a la expansión bajo la acción del calor. Esta operación puede realizarse en moldes o por extrusión, siendo calentado el extruido, por ejemplo, durante su traslado sobre un transportador.

30 En el caso del moldeado, se introduce la mezcla en forma de polvo, juncos o placas, en moldes que son calentados a una temperatura de 120 a 200° C. en una estufa a temperatura regulada, o que -

llevan a su vez, medios de calentamiento homogéneos, tales como resistencias eléctricas o circulación de un agente de calentamiento en una doble pared.

En el caso de extrusión, la mezcla atraviesa en continuo una estructura de donde sale en forma de una banda o de un perfil, que es llevado sobre cinta transportadora a una estufa donde se produce la expansión. Este procedimiento permite obtener un producto expandido que se corta a la salida de la estufa en secciones de la longitud deseada. Entre los diversos perfiles que se pueden así fabricar, se pueden citar las coquillas y semi-coquillas utilizables para el aislamiento de tuberías.

La extrusora puede ser, del tipo de un solo tornillo o de dos tornillos, o también del tipo de plato giratorio (con efecto Weeissenberg), con extrusión por el centro del plato fijo.

Se han obtenido resultados particularmente interesantes, utilizando como aparato de extrusión, un aparato con dos movimientos, uno de rotación según un ciclo fijo, el otro de traslación alternativa según el eje, igualmente siguiendo un ciclo fijado. Los aparatos de este tipo están constituido por un cuerpo exterior cilíndrico provisto de aletas interiores helicoidales, y por un eje provisto a su vez de aletas helicoidales. Ejemplos de aparatos de este tipo, son los aparatos Buss. El interés de este tipo de aparatos es que permite proseguir eficazmente en estado fundido, en caliente, la homogenización de la mezcla de la resina y de los aditivos, ya comen- zada en otro tipo de mezclador, a temperatura ordinaria, y al mismo tiempo la extrusión a través de una hilera.

La conformación en banda del extruido, puede ser realizada por una hilera con labios colocados a la salida de la extrusora o del aparato Buss. Se puede proceder a la extrusión de uno o, simultáneamente, de varios juncos, que se hacen pasar por una calandra

constituida por uno o varios pares de rodillios refrigerados.

La estufa está provista de una cinta transportadora horizontal, que sostiene la banda de materia en curso de expansión. Esta estufa, puede ventajosamente estar provista de otra cinta, encima de ésta, situada paralelamente y por encima de la cinta transportadora inferior, y que asegura la conformación en un espesor constante de la espuma en período de expansión. Se obtiene así paneles de espuma expandida de un espesor constante a la salida. Cintas sin fin, pueden estar igualmente colocadas lateralmente en la estufa, siendo sus caras verticales paralelas entre sí, de manera que den a los paneles formas paralelepípedicas.

La presente invención permite realizar, y esto constituye una característica particularmente importante de la invención, productos intermedios nuevos, de fácil almacenamiento, que permiten obtener en condiciones particularmente ventajosas y fáciles, espumas de resina fenólicas del tipo resol.

Ello permite en especial obtener a título de producto intermedio industrial nuevo, una masa de resina fenólica particular del tipo resol, sólida, reactiva y fusible, en la cual se ha repartido de manera regular un agente de expansión, siendo susceptible la citada masa de expansionarse y endurecerse por la única acción del calor. Esta masa particular puede ventajosamente estar constituida por perlas de resina fenólica, recubiertas de un revestimiento que comprende el agente de expansión y eventualmente un agente tensioactivo y un agente lubricante.

La invención prevee igualmente la realización, a título de producto industrial intermedio nuevo, de una masa sólida de resina fenólica del tipo resol reactiva y fusible en la cual está distribuido de una forma regular y especialmente homogénea un agente de expansión, siendo estable la citada masa y susceptible de expansión

narse y de endurecerse bajo la acción única del calor.

5 Está en particular previsto, conforme a la invención, preparar tales productos distribuyendo además, siempre de una forma regular y en particular homogénea, un agente tensio-activo y eventualmente un lubricante.

La Solicitante ha comprobado que es particularmente ventajoso para la realización de estos productos intermedios, introducir el agente de expansión en forma de polvo.

10 Se dan a continuación ejemplos de realización del procedimiento según la invención.

En todos estos ejemplos, las resinas de partida son obtenidas de la manera siguiente:

15 En un reactor de 20 litros de acero inoxidable, provisto de un agitador con palas del tipo "Impeller", de una contrapala, y de un motor variador de velocidad de agitación, se introducen sucesivamente a 45-50° C. y a 90 v/minuto: 6266 g. de fenol, 109 g. de hidracina hidratada, 7900 g. de formaldehído en solución a 36 % en peso y 3320 g. de agua (todas las calidades de agua pueden convenir: destilada, descationizada, doblemente desionizada, agua no tratada
20 sino simplemente filtrada).

25 Después de haber llevado la mezcla reaccional a 60° C., se agregan 666 g. de una solución de amoniaco al 30 % en NH₃. La temperatura se eleva y se estabiliza a 80° C. Se agregan también 20 g. de carboximetilcelulosa y 15 g. de Naconol 90F (dodecibencenosulfonato de sodio de Allied Chemical) para estabilizar la suspensión. Después de tres horas de policondensación, se enfría a la temperatura ordinaria y se separan 7500 g. de una resina que se lava con agua, se pasa a una secadora centrífuga y se seca en una estufa con circulación de aire a 40° C. Esta resina se presenta bajo forma de esferoides cuya granulometría gaussiana está centrada en 0,8 mm. de diámetro
30

metro y comprendida entre 0,3 y 1,2.

EJEMPLO 1.-

Calentamiento de la resina y agente de expansión líquido.-

A 200 g. de la resina anterior en forma de perlas, se agregan 6 g. de alcohol n-amilico y se funde a 50° C. durante 5 minutos en un mezclador con dos palas en Z, de las cuales una gira a 23 vueltas/minuto y la otra a 40 vueltas/minuto. La pasta fundida obtenida es calandrada en una banda de 7 mm. de espesor. Esta banda es colocada en un recinto paralelepédico de 30 x 30 x 10 cm. y el conjunto se lleva a una estufa a 140° C. durante 30 minutos (o a 160° C. durante 20 minutos, o también a 130° C. durante 40 minutos).

Se obtiene un cuerpo celular de 100 kg/m³ de densidad media, constituido por células comunicantes cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 30 mm.

15 EJEMPLO 2.-

Calentamiento de la resina y agente de expansión sólido.-

Se reproduce el ejemplo 1, salvo que se reemplaza el alcohol n-amilico por 6 g. de azo-1.1'-ciano-1-ciclohexano en polvo.

Se obtiene después de 30 minutos de cocción en molde a 140° C., un cuerpo celular con células bastante finas (diámetro medio 0,1 a 3mm.), de densidad aparente 40 kg/m³. Se observa la presencia de zonas heterogéneas con estructura celular de diámetro superior a 3 mm.

EJEMPLO 3.-

25 Mezcla en tambor con agente de expansión sólido y agente ten-
sio-activo.-

Se introducen en un recipiente cilindrico de 5 litros: 1000 g. de la resina anterior en perlas. Estando girando el recipiente, se introducen poco a poco, 30 g. de azo-1.1'-ciano-1-ciclohexano en polvo, después 5 g. de aceite de silicona (L 5340 de Union Carbide).
30 Se continúa girando el recipiente cilindrico durante 15 minutos a

20° C. y a 60 v/minuto.

La composición mezclada obtenida, es recuperada y colocada en un molde paralelepédico. Se cuece el conjunto durante 35 minutos a 140° C. Se obtiene una espuma de 38 kg/m³, constituida en su mayoría por células finas de 0,1 a 2 mm. de diámetro, y por un cierto número de células alargadas en el sentido de la expansión, de 3 a 7 mm. de diámetro.

EJEMPLO 4.-

10 Mezcla por fusión en una mezcladora Werner con agente de expansión sólido y agente tensio-activo.-

En la mezcladora con palas en Z, se introducen sucesivamente 400 g. de la resina anterior en perlas, 12 g. de azo-1.1'-ciano-2-ciclohexano en polvo y 2 g. de aceite de silicona (L 5340 de Union Carbide). Se funde el conjunto en una masa continua, a 70° C. en 6 minutos. Se recupera esta masa y se la calandra en una banda de 3 mm. de espesor, después se la transfiere a un molde y se lleva todo a 140° C. durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo, se obtiene una espuma homogénea, muy regular, cuyas células tienen diámetros comprendidos entre 0,2 y 2 mm. La densidad aparente es de 35 kg/m³. Esta espuma tiene una resistencia a la compresión de 1,0 bar con 5 % de -
15 aplastamiento según NF T 56.101. Es autoextinguible según la norma ASTM D 1692-68 (índice de propagación = 0). El coeficiente de conductibilidad térmica es de 0,030 Kcal (m.h.0° C.m²) a 23,9° C.

EJEMPLO 5.-

25 Mezclador rápido + extrusora con un tornillo.-

En un mezclador rápido DIOSNA de 10 litros, se introducen sucesivamente 4000 g. de la resina anterior en perlas, 20 g. de aceite de silicona (L 5340 de Union Carbide), y 120 g. de azo-1.1'-ciano-1-ciclohexano en polvo. La mezcla se efectúa a la temperatura ambiente durante 3 minutos. La mezcla homogénea obtenida es transferida a la tolva de una extrusora monotornillo GOTTFERT de 20 mm. de
30

diámetro y 360 mm. de longitud con tornillo de paso constante. La temperatura de las tres zonas del manguito, está regulada a 90° C. Se efectúa la extrusión a 1 kg/h, a través de una hilera rectangular de 18 x 10 mm., mantenida a 90° C., después se calandra entre dos rodillos refrigerados por agua a 20° C., en una banda de 3 mm. de espesor, y se transfiere en continuo esta banda sobre la cinta transportadora, a un horno túnel. Después de 30 minutos a 150° C., se obtiene una espuma de características idénticas a la del ejemplo 4.

EJEMPLO 6.-

10 Mezclador rápido + amasadora del tipo Buss.-

Se procede como en el ejemplo 5 para el tratamiento con mezcladora rápida.

La composición mezclada es introducida en la tolva de una amasadora con dos movimientos; tipo Buss PR 46. Se amasa, habiendo regulado a 65-70° C. la temperatura en las tres zonas del tornillo y del cuerpo de amasado. Se efectúa la extrusión a través de una hilera mantenida a 80° C. redonda, de 15 mm. de diámetro, con caudal de 17 kg/h. Después se transfiere el junco obtenido sobre una calandradora con dos rodillos refrigerados con agua a 20° C; después, sobre una cinta transportadora. La banda obtenida de 4 mm. de espesor, pasa a un horno túnel donde se desarrolla la expansión y el endurecimiento de la espuma. Se obtiene así de forma continua, una banda de espuma, después de una estancia de 20 minutos a 150° C. en el horno tunel. La espuma presenta las mismas características que la del ejemplo 4, y puede ser cortada en paneles utilizables como aislamiento térmico en la edificación; y en particular, en aislamiento para techos formados por cajas de acero. Siendo la espuma neutra y no corrosiva, la ausencia de corrosión es efectiva al cabo de cualquier período.

30 Por otra parte, un ensayo ha mostrado que 5 g. de la espuma

enfriada a la salida de la máquina, y pulverizada, agregada a 45 g. de agua bipermutada, en equilibrio con el gas carbónico del aire, hace pasar el pH de esta agua de 0,95 a 6,10.

EJEMPLO 7.-

5 Mezcla de polvos.-

En un triturador con martillos del tipo FORPLEX, se introducen a temperatura ambiente 100 g. de la resina anterior en perlas, 0,5 g. de silicona L 5340, y 3 g. de benceno sulfonhidracida en polvo. Se obtiene, después de 3 minutos, un polvo de 200 micras aproximadamente de diámetro medio. Se toma inmediatamente, u 8 días más tarde, este polvo, y se le introduce en un molde que se lleva a 150° C. durante 20 minutos. Se obtiene una espuma de 30 kg/m³, con estructura celular fina y regular, constituida por células de 1 a 3 mm. de diámetro. La resistencia a la compresión con 3,8 % de aplastamiento según NF T.56.101 es de 0,75 bar.

10

15

EJEMPLO 8.-

El polvo que sale del triturador del ejemplo 7, alimenta una extrusora monotornillo GUTTFERT del ejemplo 5. Estando regulada la temperatura de las tres zonas del manguito a 90° C, se efectúa la extrusión a razón de 1 kg/h, después se calandra entre dos rodillos refrigerados por agua a 20° C, bajo forma de una banda de 3 mm. de espesor, y se transfiere esta banda en continuo, sobre una cinta transportadora, a un horno túnel. Después de 30 minutos de calentamiento a 150° C. se obtiene una espuma de características idénticas a las del ejemplo 7.

20

25

EJEMPLO 9.-

El polvo obtenido a la salida del triturador del ejemplo 7, es transferido de forma continua sobre la cinta transportadora del ejemplo 8. La espuma tiene las mismas propiedades que las del ejemplo 7.

30

NOTA:

En resumen, la presente patente de Invención se contrae a las siguientes reivindicaciones :

- 5 1ª.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
espumas de resina fenólica del tipo resol, caracterizadas porque son químicamente neutras.
- 10 2ª.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se obtiene una resina fenólica particularmente del tipo resol, sólida, reactiva y fusible, en la cual se ha distribuido de forma regular un agente de expansión, un agente tensio-activo y eventualmente un agente lubricante, siendo capaz la citada resina de expansionarse y de endurecerse bajo la sola acción del calor, para dar las citadas espumas.
- 15 3ª.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en una masa sólida de resina fenólica del tipo resol, reactiva y fusible, en la cual están distribuidos de manera uniforme un agente de expansión, un agente tensio-activo y eventualmente un agente lubricante, siendo
20 do la citada masa químicamente estable en el tiempo a la temperatura ordinaria y capaz de expansionarse y de endurecerse por la sola acción del calor, en forma de un junco extruido, o de una banda calandrada.
- 25 4ª.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las perlas de resina fenólica del tipo resol, reactiva y fusible, recubiertas de una mezcla que comprende un agente de expansión, un agente tensio-activo y eventualmente un agente lubricante, siendo dichas perlas químicamente estables en el tiempo a la temperatura ordinaria y
30 capaces de expansionarse bajo la acción única del calor.

5^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
el agente de expansión es una sustancia sólida en estado especial.

6^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
5 según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, ca
racterizado porque el agente de expansión es una sustancia líquida.

7^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según una de las reivindicaciones 2^a. a 6^a., caracterizado
porque se pone en contacto una resina fenólica de tipo resol en esta
10 do sólido, reactiva y fusible y que se encuentra bajo forma especial
y prácticamente anhidra, obtenida de forma conocida por condensación
de 1 a 3,1 moles, y más particularmente de 1,2 a 1,8 moles de formal
dehído con 1 mol de fenol, con un agente de expansión, un agente ten
sio-activo y eventualmente un agente lubricante.

8^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
15 según la reivindicación 7^a, caracterizado porque se mezcla
la resina con el agente de expansión a una temperatura de 50 a 80^oC.
aproximadamente.

9^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
20 según la reivindicación 7^a, caracterizado porque se mezcla
simultáneamente con la resina, el agente de expansión, el agente -
tensio-activo y eventualmente el agente lubricante.

10^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según la reivindicación 7^a, caracterizado porque se mezcla
25 la resina con el agente de expansión, el agente tensio-activo y even
tualmente el agente lubricante, a la temperatura ordinaria.

11^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
según la reivindicación 10^a, caracterizado porque la mezcla
se lleva a una temperatura comprendida entre, alrededor de 65 y 90^oC.

12^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",
30

según una cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 11^a, caracterizado porque la resina fenólica reactiva y fusible está en forma de perlas.

13^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",

5 según una cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 11^a, caracterizado porque la resina fenólica reactiva y fusible esta en forma de polvo.

14^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",

10 según una cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 13^a, caracterizado porque el agente tensio-activo es un copolímero secuencia do de dialcohilsiliconas y óxidos de alcohilenos.

15^a.) "Procedimiento de Obtención de espumas de resinas fenólicas",

15 según una cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 14^a., caracterizado porque se utiliza un agente de expansión en forma sólida, en particular en forma de polvo.

16^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",

según una cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 9^a, carac terizado porque se utiliza un agente de expansión en forma líquida.

17^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",

20 según una cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 16^a, caracterizado porque las partículas de resina son perlas obtenidas por el procedimiento.

18^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",

25 según una de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado - porque la resina mezclada a los aditivos es extruída en caliente de manera que se obtenga un junco o una banda.

19^a.) "Procedimiento de obtención de espumas de resinas fenólicas",

según la reivindicación 18^a., caracterizado porque la banda extruída es a continuación calandrada entre rodillos refrigerados.

30 20^a.) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ESPUMAS DE RESINAS FENOLICAS",

según queda escrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de 18 páginas mecanografiadas.

MADRID.- 4 MAR. 1974

