

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

15 MAR 1978 ES 10 11 21 22

461360

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

(Case 6/76)

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
26050-A/76	5 Agosto 1976	Italia
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29B	
67 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR GRANULOS DE MOLDEO CON UNA COMPOSICION DE RESINA NOVOLACA"		
68 SOLICITANTE (S)		
EUTECO, S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Via Galiani, 11 MILAN (Italia)		
69 INVENTOR (ES)		
Silvio VARGIU, PierLuigi MANZONI y Mario BERNASCONI		
70 TITULAR (ES)		
EUTECO, S.p.A.		
71 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS; Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de resina fenólica de novolaca, particularmente aptas para moldeo por inyección, en forma de gránulos de flujo libre exentos de tendencia a liberar polvo.

5.

Se conocen en el arte las composiciones de moldeo a base de una resina fenólica de novolaca constituidas por el producto de condensación de fenol con formaldehído que endurecen mediante calentamiento en presencia de substratos tal como hexamina.

10.

Otros constituyentes de estas composiciones son los catalizadores de endurecimiento, elegidos normalmente de los óxidos de metales alcalinotérreos, rellenos inertes y eventualmente también pequeñas cantidades de lubricantes, colorantes y pigmentos.

15.

Como es sabido estas composiciones cambian a estado fluido con el calentamiento y endurecen irreversiblemente a temperaturas superiores.

20.

Las resinas fenólicas de novolaca pueden utilizarse para el moldeo por inyección cuando tienen un tiempo de elaborabilidad suficientemente prolongado en estado fluido (vida plástica) y endurecen por completo a temperaturas superiores a las que se vuelven fluidas dichas composiciones.

25.

Para mejorar la estabilidad térmica en el estado fluido es usual adicionar a estas composiciones de moldeo pequeñas cantidades de óxidos y ácidos de boro, tal como, por ejemplo, anhídrido bórico, ácidos ortobórico y meta-

bórico, o eventualmente combinaciones de dichos óxidos o ácidos con hexamina, tal como metaborato de hexamina.

- Según una solicitud de patente no publicada a nombre de la peticionaria (solicitud de patente italiana nº 30.494 A/75) se ha propuesto también el empleo de una composición de moldeo termofreguable constituida por:
5. (a) del 15 al 20% en peso de resina fenólica de novolaca;
 - (b) del 3 al 10% en peso de hexamina;
 - (c) de 1 a 4% en peso de mezcla estabilizante-catalizante
 10. constituida por una amina elegida entre compuestos alifáticos con dos o mas grupos amínicos, compuestos aromáticos con un grupo amínico enlazado a un anillo aromático y compuestos aromáticos con dos o mas grupos amínicos enlazados a uno o mas anillos aromáticos y ácidos ortobórico o metabórico, en
 15. donde la relación entre dicho grupo amínico y el número de equivalentes de ácido en dicha mezcla está comprendido entre 0,001:1 y 0,3:1.;
 - (d) de 0,5 a 2% en peso de óxido de metal alcalinotérreo; y
 - (e) uno o mas rellenos inertes.
 20. Las composiciones de moldeo deben encontrarse en forma física apropiada para la elaboración y transformación en artículos moldeados y para este fin es usual dar forma de gránulos a dichas composiciones.
 25. Así pues, de conformidad con un método conocido, la resina fenólica de novolaca y todos los demás constituyentes de la composición se homogenizan en una mezcladora apropiada y la mezcla homogenizada se calandra y transforma en una lámina. Esta se moltura y el producto molido se tamiza para separar los gránulos cuyo tamaño se encuentre dentro

de la gama de valores deseada.

5. De conformidad con otro método los constituyentes de la composición se funden y homogenizan en una estrusora de tornillo y el producto extruido se enfría y corta para formar gránulos del tamaño requerido.

Con el primer método descrito se obtienen gránulos irregulares, mientras que el segundo método permite obtener gránulos uniformes o sustancialmente uniformes.

10. En cada caso las características de los citados gránulos son insatisfactorias debido a su baja fluidez y su tendencia a liberar fino polvo, con la consiguiente contaminación del medio de trabajo y pérdida de producto útil.

15. Se ha propuesto tratar los gránulos con sustancias particulares aptas para formar una película sobre los gránulos.

20. Con un método de esta índole, si bien hace posible eliminar, o cuando menos reducir la liberación de polvo, implica en ocasiones una reducción de las características estéticas del producto acabado debido al fenómeno de opacidad o a la formación de manchas superficiales.

Por consiguiente las composiciones granulares revestidas de este modo son indeseables en diversos campos de aplicación, tal como, por ejemplo, el de artículos higiénicos-sanitarios.

25. Ahora se ha descubierto que es posible evitar, o cuando menos reducir sustancialmente, las desventajas del arte anterior y preparar composiciones de resina fenólica de novolaca aptas para moldear por inyección, en forma de gránulos regulares, con elevada fluidez y exentas de to-

da tendencia a liberar polvo.

Además los artículos endurecidos obtenidos de estas composiciones están exentos de defectos superficiales tal como opacidad, manchas u otros defectos.

5. Así pues, el invento proporciona un procedimiento para formar gránulos de moldeo con una composición de resina de novolaca, que se caracteriza por:
- (a) homogenizar la composición de resina de novolaca a una temperatura superior al punto de fusión de la resina novolaca;
10. (b) alimentar la composición homogenizada, a una temperatura con la que dicha composición exhibe plasticidad, pero inferior al punto de fusión de la resina de novolaca, entre por lo menos un par de cilindros con refrigeración interna
15. que giran en direcciones opuestas entre sí con una velocidad periférica de 0,15 a 0,30 m/seg., y con las superficies externas separadas entre sí por una distancia de 0,6 a 2 cm, de modo que se produzca una lámina coherente mediante calendrado;
20. (c) hacer pasar dicha lámina coherente entre un par de cilindros con refrigeración interna, presentando uno de ellos, por lo menos, una pluralidad de indentaciones, girando en direcciones opuestas entre sí con una velocidad periférica de 0,3 a 0,8 m/seg y con las superficies externas separadas
25. entre sí según una distancia de 0,02 a 0,5 cm., de modo que se obtenga una lámina con relieves coherentes;
- (d) fracturar dicha lámina con relieves coherente y separar los gránulos que tienen sustancialmente la forma de los relieves de las fracciones finas y gruesas;

- (e) mezclar dichos gránulos con un material de revestimiento líquido constituido por una cantidad comprendida entre 0,3 y 3% en peso, con respecto al peso de los gránulos, de por lo menos un agente de revestimiento elegido entre: fenoles substituidos; polifenoles; productos de la condensación, en un medio ácido o alcalino, de fenol, fenoles substituidos o polifenoles con un aldehído; y mezclas de dichos fenoles substituidos, polifenoles y productos de condensación con fenol; y
- 5.
10. (f) tratar térmicamente los gránulos revestidos así obtenidos haciendo fluir a su través una corriente de gas inerte con una temperatura no superior a 130° C.

Las composiciones que pueden someterse al procedimiento del presente invento comprenden, típicamente:

15. - una resina fenólica de novolaca en una cantidad de 15 a 50% en peso;
- hexamina en una cantidad de 3 a 10% en peso;
- uno o mas óxidos de metales alcalinotérreos en una cantidad de 0,5 a 2% en peso;
20. - ácido ortobórico o metabórico o una mezcla de los dos en una cantidad de 0,2 a 2% en peso;
- estando constituido el porcentaje restante por rellenos inertes y eventualmente también pequeñas cantidades de aditivos convencionales tales como lubricantes, colorantes y pigmentos.
- 25.

Las resinas fenólicas de novolaca se obtienen, por lo general, mediante la condensación de formaldehído con fenol en una relación molar inferior a 1:1 y de preferencia de 0,8:1 a 0,98:1, operando en presencia de ácidos

minerales u orgánicos.

Los óxidos de los metales alcalinotérreos se originan, por lo general, entre los cálcicos y magnésicos.

5. Las composiciones pueden contener también la mezcla estabilizante-catalizante antes citada en lugar de ácidos ortobórico y metabórico, en una cantidad de 1 a 4% en peso con respecto a la composición.

10. Los rollenos inertes pueden ser de naturaleza orgánica o mineral, tal como, por ejemplo, harina de madora, celulosa, fibras y tejidos orgánicos, fibras de papel, asbestos, mica, fluorita, talco, diatomita, y harina de roca. La composición contiene, usualmente, de 0,5 a 3% en peso de lubricante, de preferencia elegido entre ceras, ácido esteárico y sus ésteros y zinc, estearatos de calcio y magnesio.

15. Otros aditivos generalmente presentes en la composición son los colorantes y pigmentos.

20. Una modalidad preferida del procedimiento del invento se describirá a continuación. En el dibujo que se acompaña la figura única ilustra esquemáticamente una parte del procedimiento de conformidad con este invento, que se describe en el ejemplo 1 de realización.

Etapas a)

25. Se mezclan primero los constituyentes de las composiciones, por ejemplo en una mezcladora de palotas y luego se lleva a cabo la homogeneización.

Para este fin es conveniente utilizar una extrusora en donde las temperaturas se mantenga en forma decreciente de la entrada a la salida, con el fin de que la composición se funda (sin alcanzar la temperatura de endureci-

niento) en la parte inicial de la extrusora y se encuentre a una temperatura inferior al punto de fusión de la resina de novolaca, pero en estado plástico, en la salida de la extrusora.

5. Mas particularmente, en la parte inicial de la extrusora se mantienen temperaturas de calentamiento típicamente del orden de 100°C de modo que se obtenga una perfecta homogenización de los constituyentes de la composición. Las temperaturas de calentamiento en la salida de la extrusora se mantienen a valores de alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión de la resina de novolaca, puesto que dentro de esta gama de valores la composición tiene aquellas cualidades de plasticidad a las que se ha hecho referencia anteriormente.
- 10.
15. Etapa b)
La composición descargada de la extrusora en forma de deladuras, gránulos o en otra forma se alimenta directamente entre dos cilindros que giran en direcciones opuestas entre sí, a una velocidad periférica de 0,15 a 0,3 m/sog., manteniéndose la distancia entre las superficies giratorias externas a un valor de 0,6 a 2 cm.
20. La superficie externa de dichos cilindros puede ser lisa o rugosa y, además el enfriamiento se efectúa por medio de agua o cualquier otro fluido que circule por el interior de dichos cilindros.
25. Operando bajo estas condiciones la composición sometida a tratamiento se transforma en una lámina coherente, que puede enviarse fácilmente a su etapa c) para el tratamiento subsiguiente.

La operación fuera de los límites antes citados de velocidad periférica y distancia entre los cilindros puede dar lugar a inconvenientes, por ejemplo la lámina puede enrollarse entorno de los cilindros.

5.

Las mejores condiciones se obtienen con velocidades periféricas de los cilindros del orden de 0,15-0,2 m/seg. y con una distancia entre las superficies giratorias del orden de 1 cm. Además el enfriamiento es por lo general tal que se asegure una temperatura de la lámina producida de 20° C a 70° C.

10.

Obviamente es posible utilizar dos o más pares de cilindros giratorios en la etapa b), operando cada par dentro de la gama de condiciones previamente descrita.

Etapas c)

15.

La lámina coherente resultante de la etapa precedente se alimenta entre un par de cilindros, de los que uno por lo menos tiene una pluralidad de indentaciones, girando en direcciones opuestas entre sí con una velocidad periférica de 0,3 a 0,8 m/seg., manteniéndose la distancia entre las superficies giratorias externas a un valor de 0,02 a 0,5 cm.

20.

La profundidad de las indentaciones debe ser tal que se obtenga un espesor global de la lámina embutida (incluyendo los relieves) no superior al espesor de la lámina coherente sometida a laminado. Con el fin de proporcionar a los gránulos las propiedades mecánicas requeridas, la relación entre dicho espesor global y el espesor de la lámina sometida a laminado debe ser, de preferencia, inferior a 1:2, obteniéndose resultados satisfactorios con una relación

25.

de 1:2 a 1:4.

- La indentaciones proporcionadas sobre los cilindros pueden tener una forma hemiesférica o semicilíndrica (especialmente con los dos bordes redondeados), o pueden tener una forma semi-lenticular u otra, siendo sus dimensiones tales que se obtengan gránulos con un tamaño comprendido entre 1 y 9 mm y, de preferencia, del orden de 6 mm.
- 5.

- De preferencia ambos cilindros tienen indentaciones de forma y dimensiones idénticas, siendo las indentaciones de un cilindro complementarias con las del otro cilindro bajo las condiciones de giro de dichos cilindros. Obviamente son posibles soluciones en donde un cilindro tengan indentaciones y el otro presente una superficie externa lisa.
- 10.

- Además es conveniente refrigerar los citados cilindros por medio de circulación de un fluido en el interior de los cilindros.
- 15.

- Operando bajo las condiciones descritas se obtiene una lámina con relieves coherente y es de notar a este respecto que operando fuera de las condiciones descritas pueden producirse los inconvenientes citados en relación con la etapa b).
- 20.

- Las mejores condiciones se obtienen con velocidades periféricas de los cilindros del orden de 0,6 a 0,7 m/sog., con una distancia entre las superficies giratorias externas del orden de 0,05 a 0,2 cm y con refrigeración tal que se obtenga una lámina con relieves dura.
- 25.

Etapas d)

Se fragmenta la lámina con relieves producida de conformidad con lo descrito en la etapa precedente. De esto

modo se hace que la lámina se rompa a lo largo de las líneas de menor resistencia con separación de gránulos que tienen sustancialmente la forma y tamaño de los relieves impresos por los cilindros de la etapa c).

5. Obviamente se forman también finos polvos, aunque en pequeña cantidad, y éstos se separan mediante tamizado y se reciclan a la etapa de homogenización (etapa a).

Durante la operación de tamizado se separa también la fracción más tosca consistente en las partes de la lámina con relieves que no se han roto por completo.

10. La fracción tosca se recicla a la operación de fractura.

Etapa e)

15. Los gránulos de forma regular producidos y separados en la etapa precedente se mezclan con el material de revestimiento líquido para revestir la superficie de dichos gránulos de forma uniforme.

El material de revestimiento líquido puede estar constituido por una solución del agente de revestimiento en un disolvente orgánico. Como alternativa el agente de revestimiento puede utilizarse directamente como material de revestimiento cuando dicho agente de revestimiento sea líquido bajo las condiciones de mezcla.

20. Las mezclas con fonol contienen, por lo general, de 20 a 50% en peso de fonol y de preferencia del 30 al 40% en peso.

Los fonolos substituidos son generalmente, alquil-fonolos y aril-fonolos tal como para-fonilfonol, para-terci-butilfonol, para-cumilfonol y el fonol para-substituido que

se obtiene mediante la alquilación de fenol con estireno en un medio ácido.

5. Los polifenoles son de preferencia bisfenoles, tal como 2,2-bis-(p-hidroxifenil)propanol (bisfenol-A), trisfenoles y resinas naturales, tal como las identificadas con la marca Winsol.

10. Los productos de condensación son de preferencia aquellos obtenidos condensando formaldehído con dicho fenol, fenoles sustituidos, polifenoles y sus mezclas. La relación molar del formaldehído frente a los compuestos fenólicos citados está comprendida, por lo general, entre 0,2:1 y 0,5:1 y la reacción de condensación se lleva a cabo, por lo general, en presencia de un catalizador de ácido o boro.

15. Cuando se utiliza fenol entre los reactivos en la condensación se obtienen productos de reacción que contienen fenol libre, que puede utilizarse directamente como agentes de revestimiento. Son particularmente útiles para los fines del presente invento los agentes de revestimiento que son líquidos bajo condiciones normales o aquellos
20. agentes de revestimiento sólidos que poseen características de elevada solubilidad en disolventes orgánicos polares de naturaleza alcohólica o cetónica.

25. La mezcla de los gránulos con el material de revestimiento se lleva a cabo, convenientemente, en aparatos giratorios, por ejemplo, una unidad de doble cono o en homogenizadoras vibrantes.

La operación se lleva a cabo, generalmente a la temperatura del ambiente (20-25° C) y durante períodos de tiempo tales que aseguren la buena absorción del material

do revestimiento líquido por los gránulos. Para esta finalidad son generalmente apropiados períodos de tiempo de 5 a 30 minutos.

Etapa f)

5. Los gránulos revestidos se someten a tratamiento térmico haciéndolos fluir a través de una corriente de gas con una temperatura no superior a 130° C y de preferencia comprendida entre 90 y 120° C.
10. Para este fin se utiliza un gas inerte frente a los materiales sometidos a tratamiento, tal como el aire.
- Durante el tratamiento térmico se separa cualquier disolvente utilizado para disolver el agente de revestimiento y éventualmente también una porción del fenol contenido en dicho agente de revestimiento.
15. Además, por medio del tratamiento bajo discusión la uniformidad y consistencia de la película que reviste los gránulos se mejora de modo que se proporciona a los gránulos excelentes características estéticas y características de resistencia a la abrasión y al impacto, así como aquellas características que tienen su origen en la capacidad de no liberar polvo.
20. Generalmente el tratamiento térmico se lleva a cabo durante un período de 1 a 10 minutos.
25. Los gránulos revestidos preparados de conformidad con el procedimiento del presente invento poseen un elevado grado de fluidez, son mecánicamente resistentes y apropiados para transformarse en productos manufacturados con elevadas características estéticas.
- Además, durante las transformaciones descritas

no se producen cambios apreciables en las características de la composición tal como, por ejemplo, las relativas a su grado de fluidez, tal como se apreciará en los ejemplos experimentales siguientes.

5. EJEMPLO 1.

Se utiliza una composición en donde los constituyentes y sus partes en peso se ofrecen en la lista siguiente:

	Rosina fenólica de novolaca (p.f.: 72-73° C)	40
10.	Hoxamina	6,8
	Oxido de magnesio	1
	Estearato de zinc	1,2
	Acido ortobórico	1,5
	Diatomita	9
15.	Talco	3
	Harina de madera	34,8
	Indulina	1,3
	Nigrosina	1,2
	Oxido de calcio	0,2

20. Los constituyentes se mezclan en una mezcladora de palotas durante un período de 10 minutos a la temperatura del ambiente y se alimenta la mezcla en una extrusora de tornillo doble, cuya temperatura de la camisa calofactora decrece de alrededor de 100° C en la zona de entrada hasta a alrededor de 50° C en la zona de salida.

25.

Con referencia al dibujo que se acompaña la composición descargada de la extrusora en forma de voladuras con tamaño medio de 3-5 cm. se alimenta entre un par de cilindros huecos 10, 12, que giran en direcciones opuestas

entre sí con una velocidad periférica de 0,15 m/sog., disponiéndose las superficies externas de dichos cilindros a una distancia de 1 cm, Los cilindros 10, 12 se enfrían mediante circulación interna de agua.

5. De este modo se descarga una lámina coherente 14. Esta lámina se alimenta entre un par de cilindros indentados 16, 18 que giran en direcciones opuestas entre sí, con una velocidad periférica de 0,7 m/sog., disponiéndose las superficies externas de dichos cilindros a una distancia de 1 mm.

10.

Las indentaciones 20 impresas sobre un cilindro son complementarias con las indentaciones 20' del otro cilindro bajo las condiciones de giro. Estas indentaciones 20, 20' son cada una de forma semicilíndrica con bordes redondeados, presentando el pequeño cilindro producido por dos indentaciones complementarias las dimensiones siguientes: diámetro 3 mm y longitud 6 mm.

15.

Por último los cilindros indentados 16, 18 son huecos y se refrigeran por medio de circulación interna de agua.

20.

De este modo se descarga una lámina con relieves 14 a una temperatura de alrededor de 35°C y se fractura por medio de una rueda provista con paletas de fraccionamiento (no representada).

25.

Durante el tratamiento de fractura se forma polvo en una cantidad igual a alrededor del 10% en peso del material alimentado. Este polvo se recicla a la etapa de homogenización.

Los pequeños cilindros separados se mezclan duran-

te un periodo de 10 minutos en un doble cono giratorio con una cantidad igual al 0,4% de su peso de un agente de revestimiento liquido con las características siguientes:

- | | | |
|----|-----------------------------|---------------|
| | - viscosidad a 25° C en cps | 50 - 62 |
| 5. | - índice refractivo a 25° C | 1,577 - 1,584 |
| | - densidad a 25° C | 1,080 - 1,087 |
| | - pH | 6 - 7 |

10. El agente de revestimiento líquido se ha obtenido haciendo reaccionar fenol y estireno en una relación molar 1,87 : 1, en presencia de 0,183% en peso (con respecto al peso de los reactivos) de ácido p-toluensulfónico y neutralizando el producto de la reacción con amoníaco hasta un pH de 6-7.

15. Los pequeños cilindros así revestidos se someten a tratamiento térmico mediante el flujo de vapor de agua con una temperatura de entrada de 115-120° C y una temperatura de salida de 95-100° C. El tiempo de contacto es igual a alrededor de 2 minutos.

20. Se refrigeran los pequeños cilindros y tienen una superficie brillante y están exentos de olor. Además no liberan polvo durante la manipulación.

De la composición se determinaron las características siguientes:

"Fluido"

25. Se utiliza una prensa hidráulica provista con una unidad reductora de presión y una matriz en forma de disco con un diámetro de 34 cm, subdividida en 7 círculos concéntricos.

Las placas de la prensa se calientan eléctrica-

mento y la determinación se lleva a cabo bajo las condiciones siguientes: temperatura: 160-165°C; presión total aplicada: 30.000 kg; tiempo: 60 segundos.

5. Se disponen 50 gramos de la composición bajo examen en el centro de la matriz y la velocidad de descenso del pistón en la etapa de cierre final se controla a 0,3 cm/segundo. El tiempo que transcurre entre la carga del material en la matriz y la aplicación de presión es de $10 \pm 0,5$ segundos.

10. Después de 60 segundos se extrae la muestra de prueba en forma de un disco delgado cuyo diámetro depende de la fluidez de la composición bajo examen.

La fluidez de la composición se expresa como el número de círculos impresos sobre el disco, excluyendo el primero que se toma como el valor cero.

15. "Índice de flujo"

Se utiliza una prensa hidráulica provista con una unidad reductora de presión y una matriz cromada abierta en forma de un vaso del tipo UNI 4272.

20. Las placas de la prensa se calientan eléctricamente y la determinación se lleva a cabo bajo las condiciones siguientes: temperatura: 160-165°C; presión total aplicada: 5000 kg.

25. En particular una cantidad medida del compuesto bajo examen se dispone en la cavidad de la matriz y se aplica la presión. En el momento en que la aguja del manómetro conectado a la prensa indica un aumento de la presión se pone en marcha el cronómetro. Cuando la placa superior de la prensa ha completado su descenso se detiene el

cronómetro.

El tiempo transcurrido, expresado en segundos, se define como el índice de flujo.

"Rigidez"

5. Esta es la deformación que sufre el vaso del tipo UNI 4272 bajo una carga de 4 kg durante 30 segundos, después de permanecer en el molde durante un período de 50 segundos.

La "rigidez" se expresa en milímetros.

"Aspecto superficial"

10. Esto se evalúa sobre artículos moldeados de conformidad con una escala empírica de 0 a 10, asignándose el valor de 10 en el caso de máximo brillo y descarga de esfuerzo.

En la Tabla 1 se exponen los valores de fluidez, índice de flujo, rigidez y aspecto superficial para la composición del ejemplo 1:

15. - después de la descarga de la extrusora de homogenización en (A);
- después de la descarga del par de cilindros indentados (en B);
20. - después del revestimiento y secado de los gránulos (en C).

TABLA 1

	A	B	C
Fluidez	7	7	7
25. Índice de flujo	5-6	5-6	5-6
Rigidez	1,5	1,5	1,5
Aspecto superficial	6	6	6

De los datos que preceden se apreciará que la composición no sufre ningún cambio en sus características como

resultado de los tratamientos que conducen a la formación de los gránulos de flujo libre, revestidos.

EJEMPLO 2.

5. Esta prueba se lleva a cabo como en el ejemplo 1, utilizando en calidad de agente de revestimiento, el producto obtenido haciendo reaccionar el agente de revestimiento del ejemplo 1 con formaldehído en una relación molar de 1:0,25 y en medio ácido, y con las características siguientes:

	- contenido de materia seca (% en peso)	70,3
10.	- Viscosidad a 25°C en cps	212
	- Índice refractivo a 25°C	1,5857
	- pH	6

15. Las características de la composición después de revestimiento de los gránulos y secado se recogen en la Tabla 2.

EJEMPLO 3.

20. Esta prueba se lleva a cabo como en el ejemplo 1 utilizando en calidad de agente de revestimiento el producto obtenido haciendo reaccionar el agente de revestimiento del ejemplo 1 con formaldehído, en una relación molar de 1:0,4 y en un medio alcalino y con las características siguientes:

	- contenido de materia seca (% en peso)	63,5
	- Viscosidad a 25°C en cps	85
	- Índice refractivo a 25°C	1,5770
25.	- pH	7,2

En la Tabla 2 se recogen las características de la composición después de revestimiento de los gránulos y secado.

TABLA 2.

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Fluidez	7	7
Indice de flujo	5-6	5-6
Rigidez	2,2	1,8
5. Aspecto superficial	9	8

= . =

REIVINDICACIONES


10. Describo el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Italiana nº 26050-A/76 del 5 de Agosto de 1976.


15. 1.- Un procedimiento para preparar gránulos de molde con una composición de resina novolaca, caracterizado porque en su realización comprende las etapas de:

(a) homogenizar la composición de resina novolaca con el resto de sus constituyentes a una temperatura superior al punto de fusión de la resina novolaca;

20. (b) alimentar la composición homogenizada, a una temperatura con la que dicha composición exhibe plasticidad, pero inferior al punto de fusión de la resina novolaca, entre por lo menos un par de cilindros con refrigeración interna que giran en direcciones opuestas entre sí con una velocidad periférica de 0,15 a 0,30 m/sog., y con las superficies externas separadas entre sí por una distancia de 0,6 a 2 cm, de modo que se produzca una lámina coherente mediante calandrado;

25. (c) hacer pasar dicha lámina coherente entre un par de cilindros con refrigeración interna, presentando uno


- de ellos, por lo menos, una pluralidad de indentaciones, girando en direcciones opuestas entre sí con una velocidad periférica de 0,3 a 0,8 m/sog. y con las superficies externas separadas entre sí según una distancia de 0,02 a 0,5
5. cm., de modo que se obtenga una lámina con relieves coherentes;
- (d) fracturar dicha lámina con relieves coherentes y separar los gránulos, que tienen sustancialmente la forma de los relieves, de las fracciones finas y gruesas;
10. (e) mezclar dichos gránulos con un material de revestimiento líquido constituido por una cantidad comprendida entre 0,3 y 3% en peso, con respecto al peso de los gránulos, de por lo menos un agente de revestimiento elegido entre: fenoles sustituidos; polifenoles; productos de la condensación; en un medio ácido o alcalino, de fenol, fenoles sustituidos o polifenoles con un aldehído; y mezclas de dichos fenoles sustituidos, polifenoles y productos de condensación con fenol; y
15. (f) tratar térmicamente los gránulos revestidos así obtenidos haciendo fluir a su través una corriente de gas inerte con una temperatura no superior a 130° C.
20. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (a) se lleva a cabo extruyendo la composición, manteniendo en la parte inicial de la extrusora una temperatura por encima del punto de fusión de la resina de novolaca y una temperatura del orden de 20° C por debajo del punto de fusión de la resina de novolaca en la salida de la extrusora.
- 25.
- 

- 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la etapa (b) se lleva a cabo con una velocidad periférica de los cilindros de 0,15 a 0,2 m/sog. y con una distancia entre las superficies giratorias de alrededor de 1 cm.
- 5.
- 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa (c) se lleva a cabo con una velocidad periférica de los cilindros de 0,6 a 0,7 m/sog. y con una distancia entre las superficies de giro de 0,05 a 0,2 cm.
- 10.
- 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las indentaciones son de forma esférica, semicilíndrica o semi-lenticular, con dimensiones tales que se obtengan gránulos con un tamaño de 1 a 9 mm.
- 15.
- 6.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa (c) se lleva a cabo con dos cilindros que tienen indentaciones de forma y dimensiones idénticas, siendo las indentaciones de un cilindro complementarias con las del otro cilindro bajo las condiciones de giro de dichos dos cilindros,
- 20.
- 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho aldehído constituyente del agente de revestimiento en la etapa (e) del proceso es formaldehído.
- 25.
- 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos fenoles sustituidos constituyentes del agente de revestimiento en la etapa (e) del proceso, son alquilfenoles o
- 

arilfenoles, dichos polifenoles son bisfenoles, trifenoles y resinas polifenólicas naturales y porque dichas mezclas contienen de 20 a 50% en peso de fenol.

5. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos productos de condensación constituyentes del agente de revestimiento en la etapa (e) del proceso se forman condensando formaldehído con dicho fenol, fenoles sustituidos o polifenoles en una relación molar formaldehído/fenol comprendida entre 0,2: 1 y 0,5:1.
10. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos fenoles sustituidos se eligen entre para-fenil-fenol, para-tercibutilfenol, para-cumil-fenol y el fenol para-sustituido obtenido haciendo reaccionar fenol con estireno en un medio ácido.
15. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa (e) se lleva a cabo a la temperatura del ambiente y durante un período de 5 a 30 minutos.
20. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa (f) se lleva a cabo durante un período comprendido entre 1 y 10 minutos, utilizando una corriente de gas inerte con una temperatura de 90° a 120° C.
25. 13.- Un procedimiento para preparar gránulos de moldeo con una composición de resina novolaca.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escri-



tas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 4 AGO. 1977

D.a.

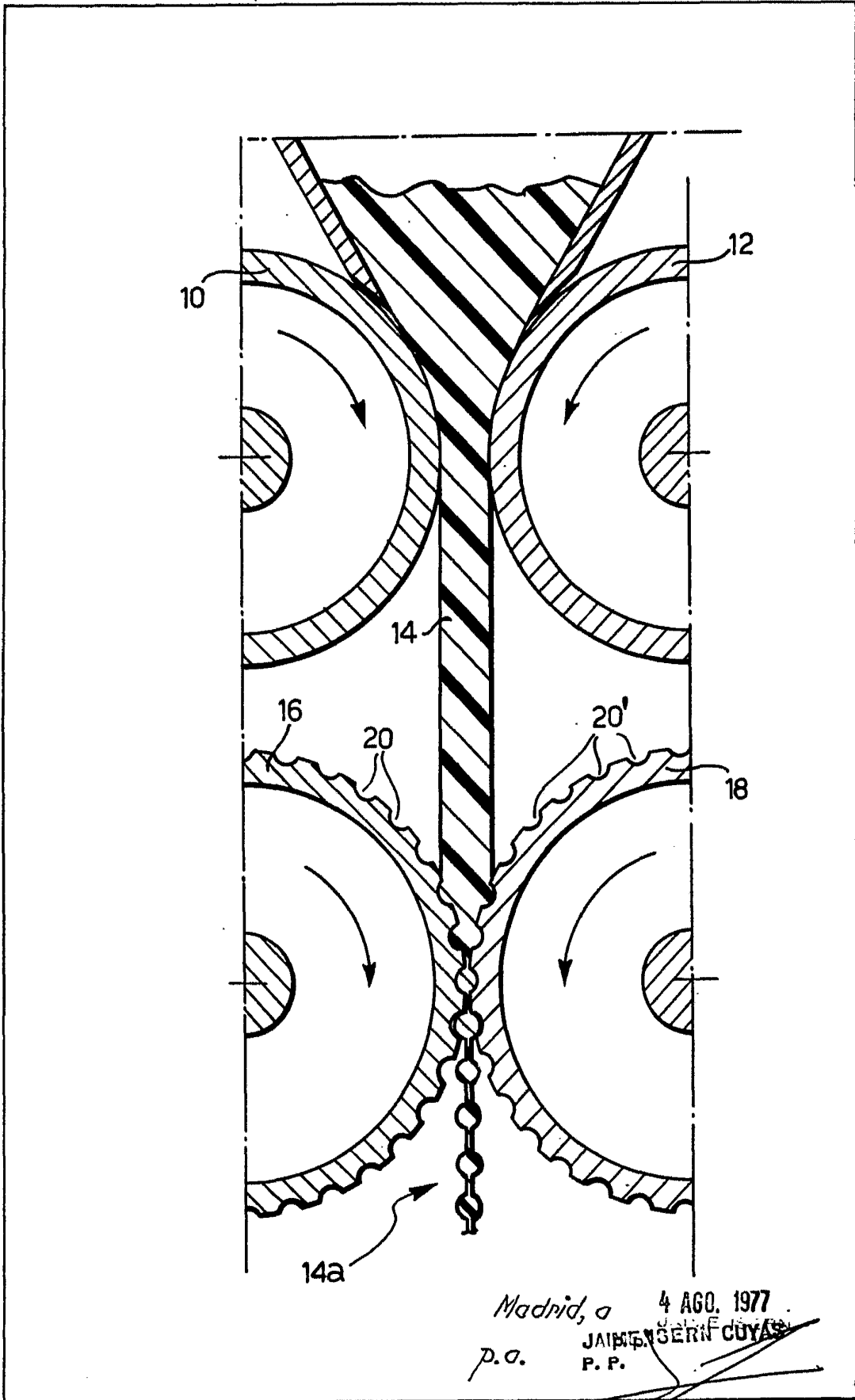
~~JAIME ISERN CUYÁS
P.P.P.~~

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~

mpc.

mpc

cas 6/76



Madrid, a 4 AGO. 1977

p.a. JAIMEN SERIN CUYAS
P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO