

Tesis de Posgrado

Pentaeritritol

Schejtman, Angel J.

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Schejtman, Angel J.. (1960). Pentaeritritol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1043_Schejtman.pdf

Cita tipo Chicago:

Schejtman, Angel J.. "Pentaeritritol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1043_Schejtman.pdf

1045
UNIVERSIDAD de BUENOS AIRES
FACULTAD de CIENCIAS EXACTAS y NATURALES

PENTAERITRITOL

ANGEL J. SCHEJTMAN

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL
TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

Año 1960

PENTAERITRITOL

La teoría de la funcionalidad cuya expresión son los tres postulados ó leyes fundamentales de Kienle constituye la base en la que se apoyó fundamentalmente en sus comienzos el desarrollo de la química de los altos polímeros. Como consecuencia directa de su aplicación y de necesidades de guerra nacieron y se ubicaron en el mercado compuestos químicos polifuncionales, es decir polirreactivos, como el Sorbitol, el pentaeritritol, el hexanotriol, etc. Entre ellos el versátil pentaeritritol, tetraedro simétricamente dispuesto alrededor de un carbono central ha adquirido ya en el mercado mundial un puesto de preferencia ya que su uso se ha extendido a la fabricación de cementos, adhesivos, vehículos especiales, gomas de mascar, explosivos, cubiertas para pisos, plastificantes, tintas de imprenta, cristales ópticos especiales, emulsionantes, intermediario de síntesis generales, ceras, poliésteres, etc. sólo superado por otro polialcohol menos funcional, la glicerina. La realización del estudio funcional de este alcohol se orientó en tres campos principales: oleorresinoso, alquídico y resinas modificadas.

Como todo el estudio se hizo comparativamente con la glicerina y el sorbitol, se prepararon las tres gomas ésteres y sus respectivas modificaciones con anhídrido maleico y dos fenólicas distintas: el para-terciario-butil-fenol y el bisfenol A también llamado difenilolpropano. Se estudiaron sus propiedades como tales y se procedió luego a preparar las oleorresinas correspondientes (de lino y de lino-tung).

Para estudiar su comportamiento comparado en el campo de las resinas sintéticas se prepararon tres alkyds de un largo de 30% de ftálico y modificado con aceite de lino especialmente tratado: desmucilaginado y blanqueado, por el método común de monoglicéridos y por el procedimiento de cocinamiento en medio solvente.

En el comportamiento físicoquímico de estos productos ante diversos agentes se observa el mayor punto de fusión de las modificaciones resinosas con pentaeritritol, una mayor viscosidad en solución y compatibilidad inferior ante solventes de bajo índice de Kauri Butanol.

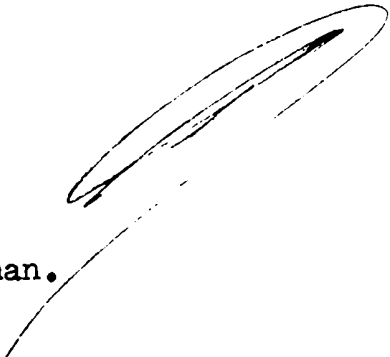
Las oleorresinas fueron preparadas con aceite de lino (tipo A) y con mezcla de aceite de lino y de aceite de tung (tipo B). En todas estas oleorresinas nuevamente la influencia del alcohol tetrahédrico, el pentaeritritol, se hace sentir en forma de un secado superior tanto en rapidez (al tacto, al algodón y completo) como en la calidad del mismo, amén de una mayor resistencia física y química. Todas las cualidades distintivamen-

Rev de Tesis: 100

te superiores observadas en las oleorresinas preparadas con pentaeritritol en comparación con los otros dos ya mencionados polialcoholes se observan también en los respectivos alquyds modificados, es decir mejor secado, resistencia química y física. En lo que a su resistencia a la intemperie se refiere se observa en todos los casos tanto en las resinas alquídicas como en las oleorresinas una manifiesta superioridad por parte de los compuestos preparados a base de pentaeritritol.

De todos los ensayos realizados se concluye que si bien el pentaeritritol no constituye una panacea universal ya que tiene defectos tales como cierta inestabilidad, imposibilidad de formular alquyds cortos salvo mezclándolo con otro polialcohol menos polifuncional, es por lo menos en estos momentos una interesante y beneficiosa aparición, de múltiples aplicaciones y con un futuro bien asentado en ciertas industrias.

Presentado por Angel J. Schejtman.



1043

A MIS PADRES
Y A TODOS AQUELLOS
QUE DE UNA U OTRA FORMA
HAN COLABORADO
EN SU DESARROLLO

TESIS: 1043

- P E N T A E R I T R I T O L -

Contribución al estudio del pentaritritol comparado en la producción de compuestos que dan capas protectoras.

El trabajo de tesis constará de los siguientes capítulos:

I) Antecedentes - El alcohol en la industria

- a)- Historia - Química del Pentaeritritol
- b)- Razones teóricas para su utilización en resinas sintéticas
- c)- Usos
- d)- Características físicas, químicas y fisiológicas.

II) Parte Experimental

(Aparatos-controles-análisis de materia	(
	Experiencias	
		Objeto: comparar el
		con el Sorbitol
		y la glicerina
		en el campo
		Resinas sintéticas
		Gomaesteres
		Resinas fenólicas mod
		cadas
		Resinas maleicas mod
		cadas
		Oleoresinas
		Alkyds
		(
		Observar: secado-bril
		dureza-res
		tencia al
		fría y cal
		a las solu
		nes salina
		ácidas y b
		cas. Resist
		a la intem

III) Conclusiones

IV) Bibliografía

- ANTECEDENTES -

El alcohol en la industria

H I S T O R I A

Cuando se produjo la escasez de aceite de tung debido a la guerra, la industria de los barnices de Norte América se vió abocada al problema de reemplazarlo, tratándose de obtener un producto cuyas características fuesen lo más semejantes posible a dicho aceite.-

Para ello se siguieron tres procesos principales:

A)- Deshidratación del aceite de castor:

Si bien es perfectamente factible su producción desde el punto de vista industrial, su preparación requiere muchos cuidados para obtener el producto conjugado con bajo o nada del no conjugado amén de una perfecta deshidratación.

B)- Aumentar la no saturación efectiva de los aceites por medio de:

- 1º)- Destilación fraccionada o extracción por solventes.
- 2º)- Conjugar las dobles ligaduras por tratamiento con álcalis.

Este procedimiento fué de ayuda muy limitada pues no dió los resultados esperados y fué necesario caer en el tercer proceso.

C)- Esterificar los ácidos grasos con alcoholes más polihídricos que el glicerol:

El método de la reesterificación fué la consecuencia natural y lógica basada en la teoría de la funcionalidad de Carothers (J. Am. Chem. Society, 51 2548-70, 1929), especialmente como fué interpretada por Bradley (Ind. Eng. Chems. 29, 440-5, 579-84, 1937; 30, 688-96, 1938). A tal efecto se desarrollaron varios alcoholes en el curso del tiempo; pentaeritritol, sorbitol, trimetiloletano, hexanotriol, etc. En la práctica solo un limitado número de ellos probaron ser útiles de acuerdo a su comportamiento. El pentaeritritol, uno de ellos, fué rápidamente aceptado y aumen-

tada su demanda debido a la guerra, su fabricación industrial creció en forma vertiginosa.-

La preparación del pentaeritritol, (tetrametilolmetano), fué publicada por primera vez por Tolleus y Wigaud (Ann. 265,316-40 (1891)). Este es un alcohol con cuatro grupos hidroxilos primarios unidos simétricamente en forma de un tetraedro a un carbono central.

Sus ésteres de ácidos grasos fueron preparados y patentados mucho tiempo atrás por Krzikalla y Wolf (Patente alemana, 529.428 (1930); patente francesa 703.792 (1931) y luego por Buisson (patentes estadounidense 1.835.203 (1931) y Arvin (U.S. Patente No 2.029.851 (1936)). Drinberg y Blagonravova (J. Applied Chem (U.R.S.S.) 11,1642-7 (1938); 12,1718-22 (1939), Bynll. Malyarnoi Tekh, No 4,27-8 (1939); Org. Chem. Ind. (U.R.S.S.) 4,114-17 (1937); Sci. Sect. Circ. 501 (1936) reportaron muchos datos de valor teórico, incluyendo comparaciones con ésteres de otros alcoholes, algunos más y otros menos polihídricos.

Como reemplazante del aceite de tung sus ésteres de ácidos grasos de lino son muy útiles debido a su tiempo de secado, resistencia al agua y a la intemperie (Oil and Soap 21, 206-11, (1944). Su mayor diferencia reside en el tiempo de polimerización que es mayor.

Fig. N°1



GLICERINA



ANHÍDRIDO FTÁLICO

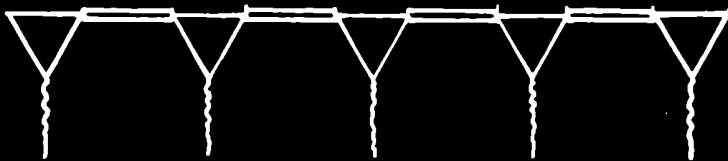


PENTAERITRITOL

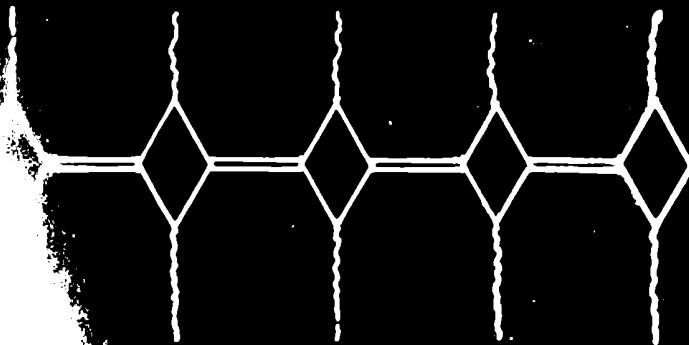


ÁCIDO GRASO

so A)



CON GLICERINA

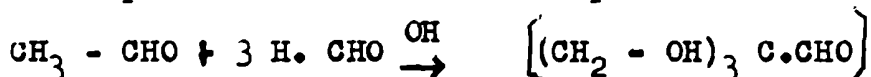


CON PENTAERITRITOL

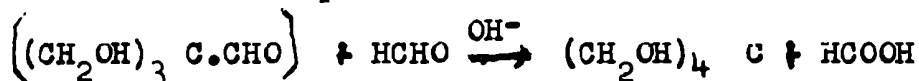
QUIMICA DEL PENTAERITRITOL

El P.E. se prepara por reacción entre el formaldehído y el acetaldehído en presencia de H₂O y un agente catalítico alcalino que normalmente es hidróxido de calcio, de bario o soda cáustica.- De los trabajos de rilleus et al (Ann. 1891), 265, 318; 1893, 276,58; 1895, 289, 34) y Lieben et al (Monotsh, 1900, 21, 216, 1122; 1901, 22, 1, 14, 21, 66, 289, 443) la síntesis se sabe que es una reacción en dos etapas:

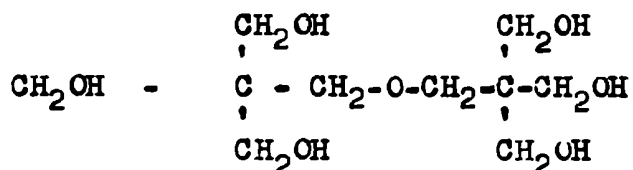
En la primera con formación de pentaeritrosa



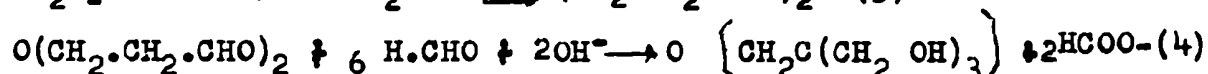
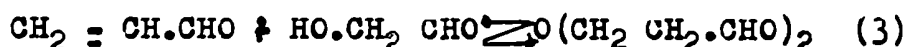
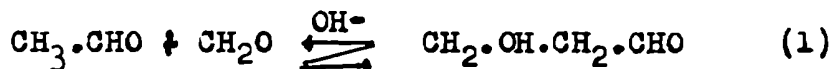
y en la segunda una reacción tipo Cannizzaro con reducción de pentaeritritosa a pentaeritritol



La posibilidad de reacciones secundarias fué indicada por Maunnich (Ber., 1919, 52, 160), que observó que bajo condiciones semejantes a las que se obtiene pentaeritritol el formaldehído es polimerizado a polioximetilenos, Friedrich y Brün, (Ber., 1930, 63B, 2681) apuntaron la formación del dipentaeritritol como un sub-producto de la síntesis, asignándole la siguiente estructura:



Más recientemente una explicación para la formación de di-PE y poliéteres de más alto peso molecular fué sugerida por Wauzonck y Rees (J. Am. C.S. 1948, 70, 2433), basados en el equilibrio existente entre acroleína y β -hidroxipropionaldehído establecido por Lucas (J. Am. C.S. 1942, 64, 1953). El mecanismo de la reacción ha sido descrito así:



Reacciones similares explicarían la formación de éteres mayores del P.E. La cantidad producida dependería de las condiciones reaccionantes empleadas (Peters et al., Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 1715). Teóricamente es posible que otros alcoholes secundarios puedan formarse durante la síntesis de la interacción de los polioximetilenos y acetaldehído y también por la prematura reducción del grupo aldehído. Una mezcla compleja de compuestos lineales y cíclicos puede también, en ciertas circunstancias ser formado en las condiciones de reacción.-

No obstante la gran cantidad de reacciones laterales que son posibles en la síntesis las únicas impurezas que se han encontrado en una cantidad apreciable son los poliéteres, juntamente con cantidades mínimas de productos inorgánicos: formiato de calcio, formiato de sodio, sulfato de sodio, sulfato de calcio, etc., que tienen decisiva influencia en las características y comportamiento del pentaeritritol, por ello los productos comerciales vienen hoy en día muy purificados sobre todo de las ya mencionadas impurezas inorgánicas de tan decisiva influencia y que en los productos comerciales es menos del 0,2% sobre ceniza.-

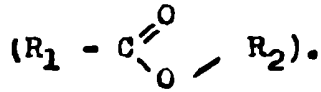
Al presente estos dos polipentaeritritoles son industrialmente muy importantes.-

En los primeros intentos para usarlo, el pentaeritritol se comportaba bien cuando se usaba como reemplazante de la glicerina en alkyds donde se usaban ácidos grasos solamente, pero cuando se intentó alcoholizar a los aceites en forma semejante a como se realiza con la glicerina, se encontró que los resultados eran no satisfactorios. El producto se quemaba y se oscurecía parcialmente dando productos finales de secado defectuoso y colores oscuros.- La continua investigación sin embargo, desarrolló técnicas especiales con catalizadores apropiados lo que hizo posible alcoholizarlo en forma semejante a la glicerina.-

Con ello el amplio campo de los barnices quedó abierto al pentaeritritol.

RAZONES TEORICAS PARA SU UTILIZACION

Las resinas alquídicas son fundamentalmente altos polímeros constituidos por macromoléculas que son el producto de policondensaciones y polimerizaciones de alto peso molecular con una estructura reticular carbonada y caracterizada por enlaces éster



Si observamos detenidamente la resina sólida veremos que presenta las siguientes características:

- Pegajosidad más o menos acentuada
- Rango de ablandamiento en lugar de P. Fusión.
- Plasticidad.
- Brillo resinoso.
- etc.

Lo mismo que cualquier alto polímero polifuncional, estas resinas atraviesan durante su preparación 3 etapas:

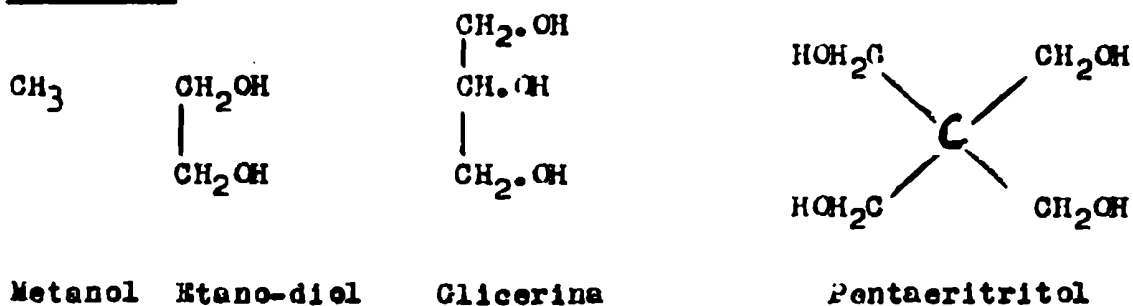
- Resina al estado A o Resol, soluble en agua, acetona y alcohol.
- Resina al estado B o Resitol, insoluble en agua, soluble en alcohol, poco fusible.
- Resina al estado C ó Resita Insoluble e infusible.

La teoría de la funcionalidad, cuya expresión son los tres postulados ó leyes de Kienle es una base bastante sólida como para poder apoyarse y dar una explicación logística y racional a la formación de estos compuestos:

1º)- Sólo se forman compuestos orgánicos de gran peso molecular cuando las moléculas reaccionantes son polirreactivas:

Ej.

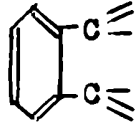
Alcoholes



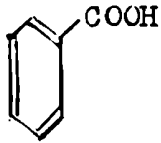
Acidos



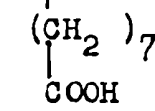
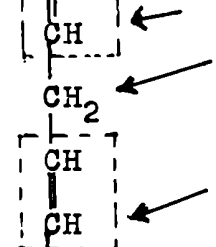
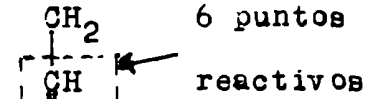
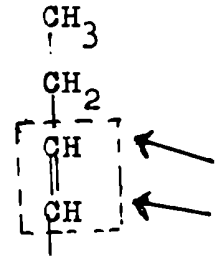
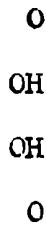
ác. acético



ác. Ftálico



ác. benzoico



ác. linolénico

2º)- En el enlazamiento de las moléculas se realiza según la probabilidad que tienen dos puntos reactivos de entrar en contacto.

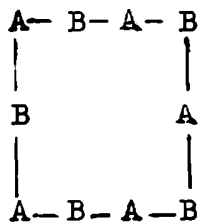
Se introduce aquí el concepto actual de la química y la física de la probabilidad matemática.-

Supongamos tener dos moléculas A y B con dos valencias cada una.

— A — y — B — puede pasar que:

— A—B —

A—B

$$\begin{array}{c} \text{A—B} \\ | \quad | \\ \text{B—A} \end{array}$$


... — A—B—A—B— ...

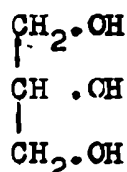
Estas reacciones son las causas de la heterogeneidad de los polímeros. Este mismo postulado explica porque la esterificación es rápida al principio y más lenta hacia el final, ello debido al menor número de puntos reactivos y a la menor movilidad molecular debido a la viscosidad del medio.-

3º)- El tamaño relativo y la forma de las moléculas reaccionantes y la posición de los puntos reactivos en las moléculas en gran parte determinan las propiedades físicas del polímero resultante, como por ejemplo dureza, flexibilidad, convertibilidad con el calor, etc.-

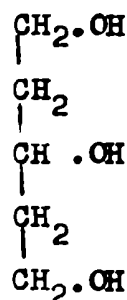
Como consecuencia de este postulado surge:

a)- A igual número de grupos y tipos reactivos, la resina será tanto más blanda, de mayor grado de esterificación, de menor convertibilidad y de reacción más lenta cuanto más alejados estén entre sí los puntos reactivos.-

v.gr:



Glicerina



Pentanotriol

b)- Aumentando el número de puntos reactivos las moléculas serán más rígidas y compactas, es decir el polímero será más duro.-

(El grado de esterificación es menor y la acidez mayor).
Toda ésta base teórica nos va a servir para poder interpretar porque una de las más destacadas limitaciones al uso del pentaeritritol en la industria de los barnices es la incapacidad de poderse obtener alkyds de bajo número de acidez con ácidos grasos saturados, de alrededor de más de 35% de ftálico y con ácidos grasos no saturados de 32% de ftálico, sobreentendiéndose usando sólo pentaeritritol como único alcohol.-


Podremos entender ese fenómeno si estudiamos la estructura gráfica de dos alkyds tipos y extremos.-

- A)- Con relación molar 1: 1: 1 de ácido ftálico a alcohol a ácido graso y
- B)- Con relación molar 1: 1: 0 de ácido ftálico a alcohol a ácido graso y tomando como alcoholes tipo a la glicerina (funcionalidad = 3) y al pentaeritritol (funcionalidad = 4).

Adoptamos la siguiente representación gráfica:

CASO A)

(Ver Figura Nº 1)

Tenemos en la fig. Nº 1 representada la estructura de los alkyds de glicerina y pentaeritritol con máximo contenido teórico en ácidos grasos posible sin tener ningún éster libre (ej.: ).

Considerando estas estructuras se puede llegar a conclusiones interesantes en lo que respecta a las propiedades de ambos alkyds.

Ambas estructuras son polímeros lineales termoplásticos con los hidroxilos extra para poder participar en polímeros cruzados bloqueados por los ácidos grasos. Un cálculo de estos polímeros nos muestra que el polímero glicérico contiene 63% aproximadamente de aceite y el de pentaeritritol el 70%.-

Observando ello fácilmente llegamos a la conclusión que la presencia de dos grupos ésteres de ácidos grasos por residuo de pentaeritritol nos vá a permitir un más efectivo secado de acuerdo con el concepto de más alta funcionalidad. El polímero será más durable y más duro también.-

CASO B)

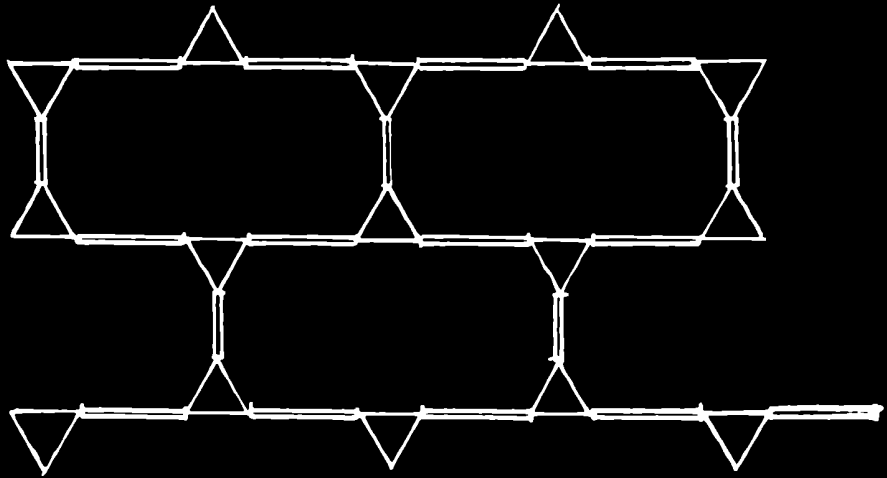
(Ver fig. Nº 2)

Observando la fig. Nº 2 vemos que la estructura del polímero de pentaeritritol es mucho más compleja y compacta.-

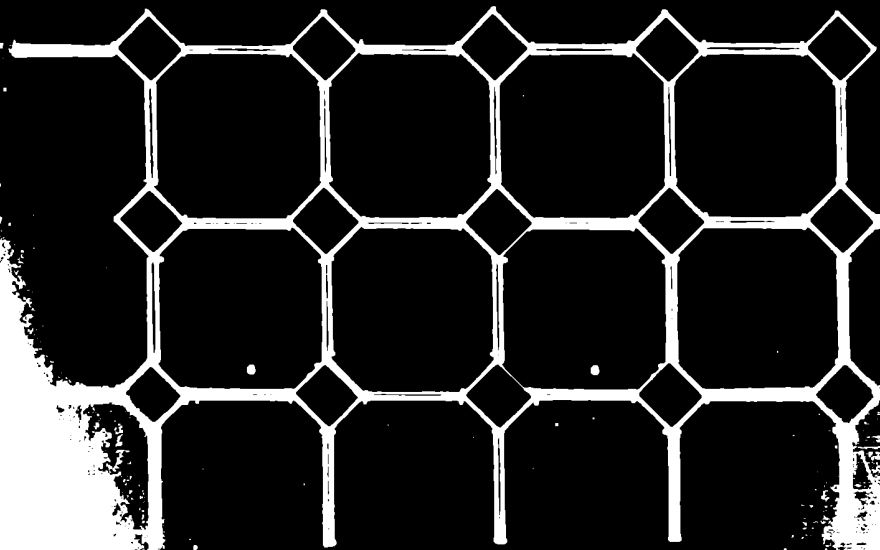
Estas estructuras corresponden a un polímero puro con cero de contenido de aceite que si bien no son mayormente útiles en el campo de los barnices sintéticos nos sirven para visualizar la

Fig. N°2

CASO B)



POLIMERO GLICÉRICO



POLIMERO DE PENTABENTANO

diferencia de estructura y el alto grado de entrecruzamiento factible de ser obtenido con el pentaeritritol.-

Mientras que la glicerina tiene sólo un hidroxilo remanente luego de formar el polímero lineal, el pentaeritritol posee dos y de allí deducimos su más fácil gelificación con un número de acidéz más alto y su mayor velocidad de polimerización

Esto es perfectamente testado calculando la acidez libre de los grupos carboxílicos remanentes en las estructuras reticuladas de gel previamente dibujadas. Mientras que el ftalato de pentaeritritol tiene una acidez de 150 mgrs. de OHK por gramo de resina, el ftalato de glicerilo sólo tiene 110, es decir que el ftalato de pentaeritritol gela aproximadamente a un 75% de esterificación y el de glicerilo a un 84% aproximadamente. A pesar de ello el producto tiene una más intrincada red con el resultado de ser una resina más dura, más resistente a la humedad y más brillante.-

El significado final de todas estas consideraciones desde el punto de vista industrial es que debido a la más estrecha red de los polímeros obtenidos con el pentaeritritol, los alkyds de este alcohol tendrán propiedades semejantes, en secado y físicas, que los de glicerina con un mayor contenido de aceite lo que trae aparejado una mayor durabilidad, mejor pintabilidad, etc.-

De ahí la ventaja teórica, sin entrar a considerar el precio, de usar este alcohol.-

-----00000-----

U S O S

En pentaeritritol, producto industrial en plena etapa de expansión ya ha sido aplicado en varias industrias entre las que podemos citar:

- Cementos, Adhesivos y Vehículos: ciertas resinas esterificadas con el P.E. son ampliamente usadas en productos de este caracter, incluyendo los adhesivos sensibles a la presión, a los activados por el calor y por los solventes.-

- Gomas para mascar: muchas de estas populares gomas tienen como componente principal a resinas plásticas de este alcohol.

- Explosivos: su tetranitrato es usado en esta industria.

- Cubiertas para pisos: resinas plastificadas y aceites sintéticos a base todos ellos de P.E. son usados como productos plastificantes para pisos.

- Plastificantes: ciertos ésteres son excelentes, plastificantes para vinílicas y otros plásticos (U.S. Patent 2.356.745 y U.S. Patent 2.381.247).

- Tintas de Imprenta: aceites sintéticos y resinas esterificadas con este alcohol son ampliamente usados como barnices litográficos y tintas de imprenta.-

- Cristales especiales: cristales de compuestos especiales de este alcohol se utilizan en la industria de los rayos X.-

- Intermediario en síntesis orgánica.-

- Emulsionantes.-

- Ceras: sus ésteres son usados como modificantes para ceras de alta calidad (U.S. Patent 2.427.255).-

- Poliésteres: Por su alta funcionalidad este alcohol es sumamente útil en este campo. (Walker y Mackey, Paint and Varnish Production, Set. 1952).

CARACTERISTICAS FISICAS, QUIMICAS Y FISIOLOGICAS

El versátil pentaeritritol es un alcohol tetrahédrico regular con cuatro grupos metiloles distribuidos simétricamente alrededor del carbono central.

Todos los grupos hidróxilos son primarios y fácilmente esterificables.-

Sus características físicas, químicas y fisiológicas son:

Peso molecular 136,15

Peso Equivalente 34

% hidróxilo 49,5

Punto de fusión 262°C

Densidad a 25°C 1,4 g/ml. (aprox.)

Es no higroscópico

Solubilidad en:

H₂O (25°C) 7,1

H₂O (55°C) 19,3

H₂O (97°C) 76,6

Etenol lig. soluble

Acetona (56°C) <1

Benceno (80°C) <1

Xilol (100°C) <1

Grasas y Aceites Insoluble

Fisiológicas: el pentaeritritol es un producto no tóxico tanto al hombre como a los animales cuando es tomado internamente (Kutscher, W-Z. Physiolog. Chem. 283,268-75 (1948)).-

La toxicidad del pentaeritritol fué estudiada haciendolo ingerir oralmente a chanchitos de guinea en cantidades equivalentes a 2,5 gra/Kg. de peso y hasta cantidades tan altas como 20 gra/Kg. Ningún efecto tóxico fué observado en los animales (10 en total) luego de dos semanas con el dosaje de 2,5 gra/Kg.

Con 20 gra/Kg. sólo muy ligerísimos efectos se notaron.-

El pentaeritritol se elimina intacto en la orina
(Kutscher, W.- Z. Physiol. Chem. 283,268-75 (1948)).-

PARTIE EXPERIMENTAL

APARATOS - CONTROLES - ANALISIS DE MATERIAS PRIMAS

Diversos son los aparatos requeridos en la observación experimental de este trabajo. A continuación se entran a detallar los procesos, los sistemas y aparatos usados en cada ensayo:

Proceso de esterificación y polimerización:

Varios son los procedimientos de laboratorio utilizables en los procesos de esterificación y polimerización. La mayor parte son hechos en condiciones que permiten una rápida agitación y protección de los productos reaccionantes y de reacción por una atmósfera inerte.-

De particular valor es el procedimiento de reacción en medio solvente o procedimiento azeotrópico descrito por Rabin y Barnhart (Patente E.E.U.U. 2.308.498). Este procedimiento aumenta la velocidad de reacción y provee de productos más claros, homogéneos y uniformes a través de los distintos batches.

Consiste esencialmente en un balón de tres bocas modificado para contener un termómetro y armado según la figura 1 lo muestra. El principio en que se basa la reacción es que el solvente forma una mezcla azeotrópica con el agua de reacción extrayéndola y depositándose en el colector en el fondo.- Este es el sistema de trabajo adoptado para todo el trabajo experimental.-

Observación del Secado:

La observación de los diferentes tiempos de secado se realizó por comparación de capas de igual espesor aplicadas sobre vidrio con el extendedor de Bird. Figura II, de 0,003 pulgadas y observando los secados a una distancia no menos de 1 pulgada del borde de la película de barniz. Las condiciones ambientales se graduaron en 25°C de temperatura y una humedad relativa del 70%.-

Los tiempos de secado considerados fueron tres:

- 1) Seco al tacto { Cuando sometido el film a una suave presión con
{ el dedo muestra pegajosidad, pero ninguna por-
{ ción del mismo se adhiere al dedo.-

- 2) Libre de algodón { Ninguna fibra de algodón es retenida cuando la
{ superficie pintada es suavemente rozada con
{ algodón.-
- 3) Secado completo { Cuando arrancada una tira del film con la uña
{ se observa un secado a fondo no quesoso

Dureza

La dureza del film después de varios períodos de secado es un índice del comportamiento final y utilidad de un dado producto. Un operador experimentado generalmente saca conclusiones cualitativas por el método común de usar la uña. Para medidas más cuantitativas se utilizan diversos aparatos, entre ellos el Sward Rocker Figura III.- Ha sido elegido debido a que su popularidad lo hace muy útil para poder realizar las comparaciones con otras dadas por la literatura. Pese a ello se debe tener mucho cuidado con la marcada influencia que puede tener el film: pegajosidad, irregularidades o partículas extrañas en la superficie, etc. y deben ser escrupulosamente evitadas.

Este método está basado en el principio del péndulo. El aparato consiste en dos anillos de cromo-plata unidos según se vé en la figura y con dos tubos con una burbuja de aire cada uno que nos sirve para medir la amplitud de la oscilación. Antes de cada uso es necesario calibrarlo, para ello se ajusta de manera tal que de 100 oscilaciones de una determinada amplitud sobre vidrio.-

Color:

Para determinar el color de los productos se utiliza la escala Gardner 1933 que consiste en un dado número de tubos con concentraciones diferentes de $Cl_3 Fe \cdot 6 H_2O$, $Cl H$ y $Cl_2 CO \cdot 6 H_2O$. Las observaciones se hacen por comparación sobre fondo blanco o por transferencia.-

Viscosidad:

La escala Gardner-Holt, basada en la velocidad de desplazamiento de una gota de aire en diferentes medios líquidos, es la

más común y la utilizada en este caso.-

Brillo:

Se utilizó el comparador de Sward-Levey. Este procedimiento está basado en la comparación con espejos patrones.-

Resistencia a las soluciones:

Para la preparación de los barnices a ser expuestos, se llevan estos a viscosidad de inmersión (se tomó 25" Ford₄ a 25°C) aplicándose de esta manera en tubos de ensayo de vidrio, pintados con esmalte sintético negro por dentro. Se dejan secar 72 horas y luego se sumergen en las soluciones consideradas a una temperatura de 25°C.

Las observaciones a realizar son:

- Blanqueo y recuperación (24 hs.)
- Ablandamiento y recuperación (24 hs.)
- Destrucción de la película (24 hs.)

Se observará resistencia a:

- Agua fría (24 hs.)
- Solución salina (5% de Cl Na) (24 hs.)
- Solución al 3% en OHNa. (24 hs.)
- Solución al 5% en Cl H. (24 hs.)

En el caso de la solución al 3% de OHNa es necesario que los compartimentos sean separados pues la deterioración de un film provocaría la formación de jabón que puede apresurar o provocar la destrucción de otros films. Por otra parte el aparato debe ser cerrado para evitar la carbonatación de la solución.-

Resistencia a la intemperie:

Los ensayos se realizaron sobre maderas de cedro rectangulares de 20 cm. x 25 cm. a las que previamente se les dió una mano de aceite de lino doble cocido.-

Las maderas luego fueron pintadas con una mano, se dejó secar 24 horas y se aplicó la segunda mano, se dejó secar 1 semana y se expuso a la intemperie mirando hacia el norte y con una inclinación de 40° respecto de la vertical.-

Los ensayos fueron hechos por duplicado guardándose una muestra de cada producto en ambiente obscuro y cerrado como contra-muestra de comparación.-

La calificación adoptada fué la siguiente:

- Mal: la película ha desaparecido
- Regular: la película ha perdido el brillo, con presencia evidente de cuarteado.-
- Bien: la película ha perdido algo de brillo y presenta un ligero cuarteado.-
- Excelente: la película se conserva casi intacta.-

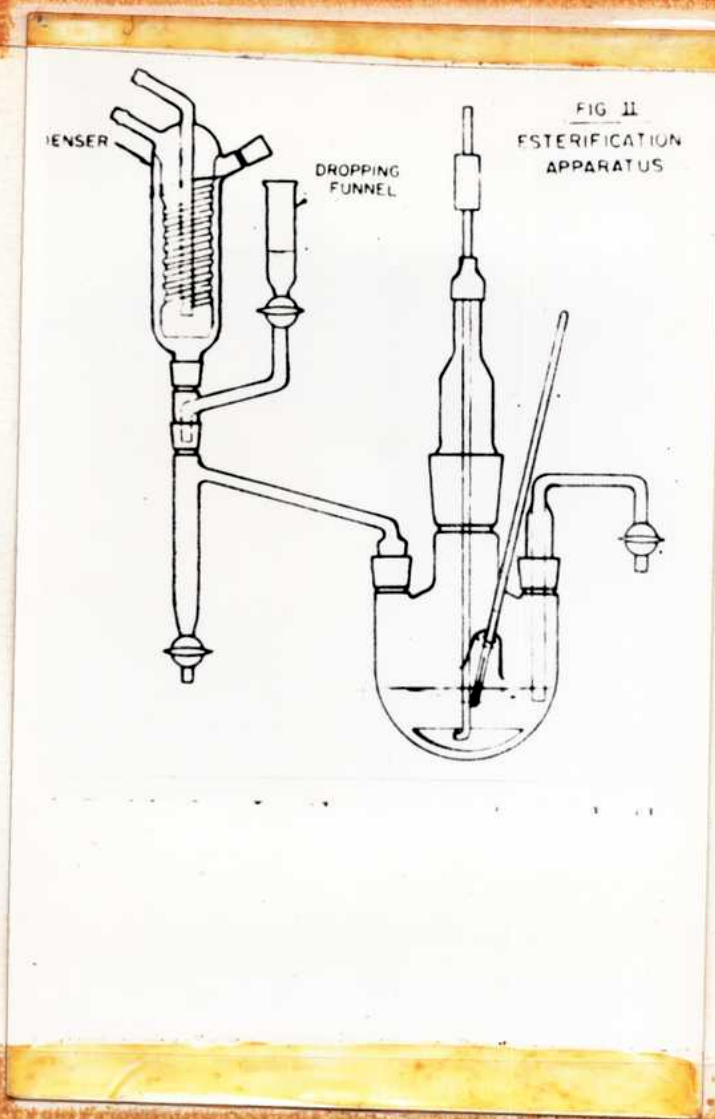


Fig. 1 Aparato Solvent Cook

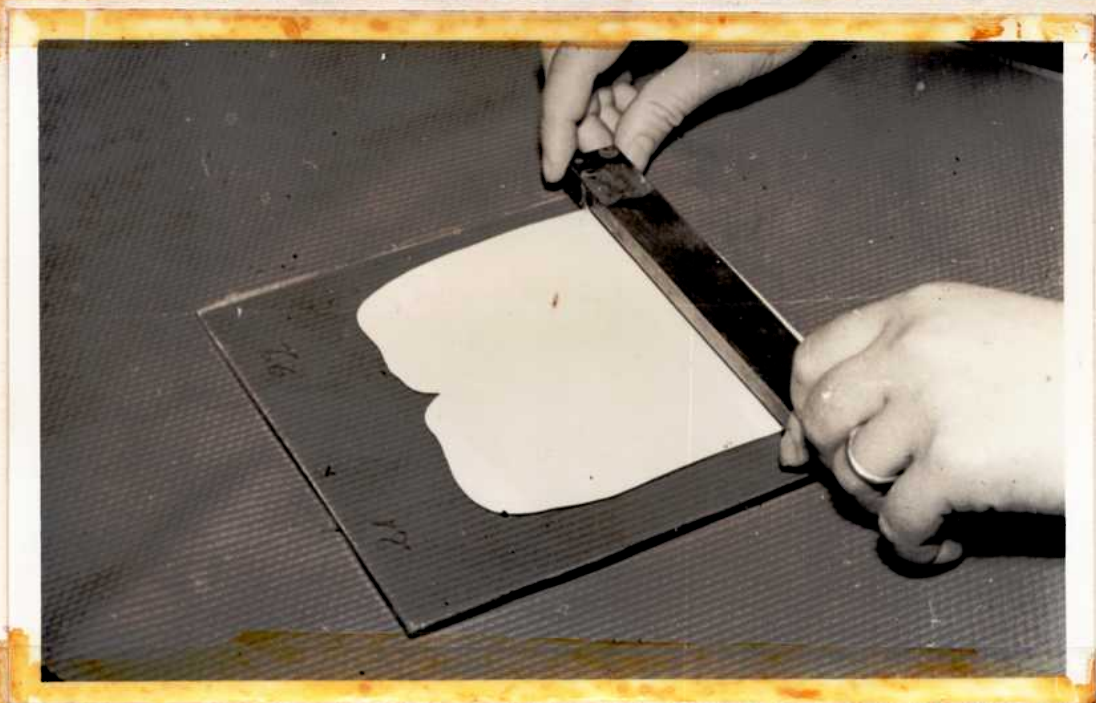
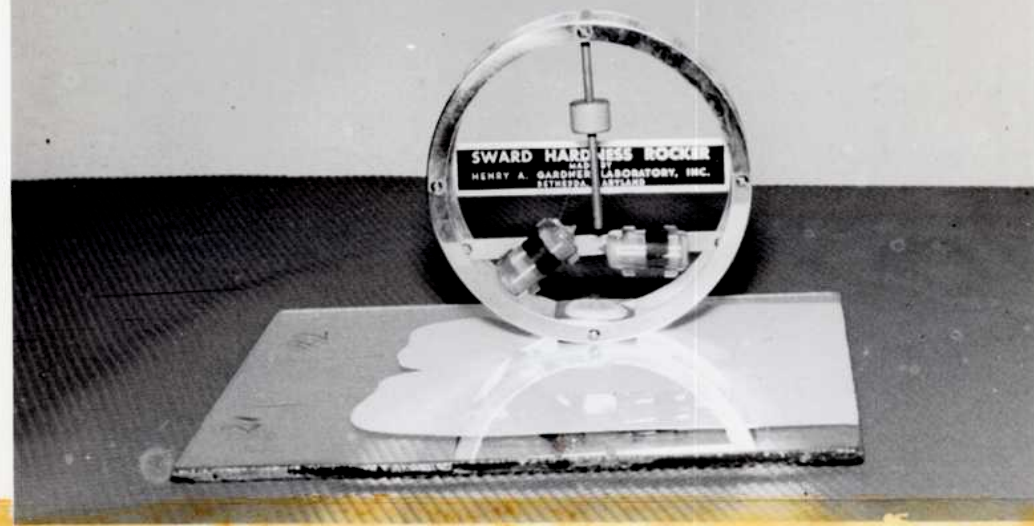


Fig. II Extendedor de Bird

Fig. III Sward Rocker



ANALISIS DE MATERIA PRIMA

PENTAERITRITOL

Las características del pentaeritritol ya han sido enumeradas, en lo que respecta a sus análisis se recomienda el llamado método de Dibenzol.-

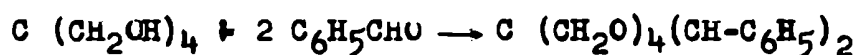
Análisis Reactivos

- Metanol
- HCl Concentrado
- Benzaldehído

Procedimiento

Tomar de 0,2 - 0,5 gramos de muestra, molerla a polvo fino y traspasarla a un erlenmayer de 125 cm³., disolverla en 15 cm³. de agua calentando si es necesario y luego diluir con 15 cm³. de metanol. A la solución clara agregar 3 cm³. de ClH concentrado y 1,5 cm³. de benzaldehído. Calentar a reflujo durante 1 hora a 80°C - 90°C. Enfriar, agitar durante 5' y luego dejar durante 8 horas a 5°C. Agitar nuevamente y filtrar en frío. Lavar con 75 cm³. de agua destilada y secar el ppdo. a 100°C durante 2 horas. Dejar enfriar en el desecador y luego pesar.-

Cálculos



De Aquí:

$$\% P.E. = \frac{0,4359 \times \text{ADUCTO}}{\text{EN MUESTRA}} \cdot 100$$

ANHIDRIDO FTALICO

Características

Peso molecular	148,11
Peso esp. relativo	1,527 40C/40C
P.F.	131,2
P.E.	284,5

Indice de acidez	756
Solubilidad:	
H ₂ O	Muy lig. sol.
Eter etílico	Lig. sol.
Alcohol etílico	Soluble
Benceno	"

Análisis

Acidez:

Pesar 0,5 gramos de muestra y agregar 60 cm³ de OHK 0,1 N y fenolftaleína. Calentar hasta desaparición del rosado de fenolftaleína luego agregar OHK 0,1 hasta viraje.

% anh. ftálico: $\frac{C.C. \text{ OHK } 0,1N \times f \times 0,0074}{0,5} \cdot 100$

Cenizas

Pesar 50 gramos de la muestra en un crisol de porcelana limpio y calcinar a 700°C aproximadamente.

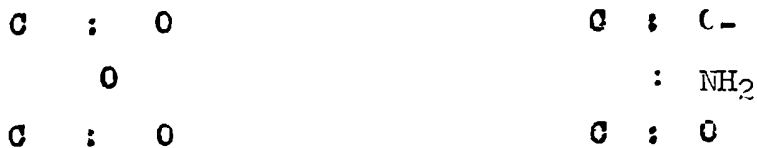
Dejar enfriar y pesar

% cenizas: $\frac{\text{Peso cenizas} \times 100}{\text{Peso muestra}}$

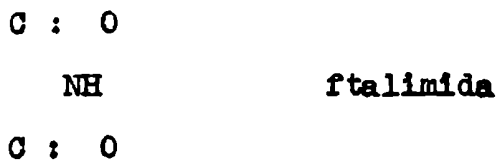
P. fusión

Reconocimiento del ftálico

Haciendo reaccionar el ftálico con úrea ó una amina obtenemos la ftalimida:



luego de pasar por la fase de una monomida inestable.



Este producto cristaliza en hojuelas que tiene la siguiente característica:

P.F. 230°C (sublime)
Insoluble en agua y benzol
Soluble en alcohol

SORBITOL

Características

Aspecto: Líquido transparente e incoloro
Viscos. 110 sp.
P. Esp. 1,3
Indice de refr. 1,458
% alcohol 70%
Azúcares reductores < 0,1%
Cenizas : < 0,02%
Hierro < 3 p.p.m
Nickel < 5
ph \approx 7
Peso eq. en reacción : 45,5

Análisis

Sólidos: Pesar 1 gramo de producto y mantener en estufa hasta peso constante a 105°C.

Viscosidad - Con la escala Gardner

Azúcares reductores: método de Fehling

GLICERINA

Características:-

P.M. 92,09
P.F. 18°C
P.E. 290°C
P. esp. 1,2578
Solubilidad
H₂O = ∞
etanol = ∞

Análisis

Se analiza de acuerdo con las normas IRAM N° 1089

ACEITES

Análisis

Lino: Iram 5534

Tung: " 1027

BISFENOL A y P-t-b- FENOL

Estos productos pueden ser analizados con suma exactitud haciendo el análisis del punto de congelación y titulando el grupo fenólico.-

Determinación del punto de congelación

Durante la cristalización de un material al pasar del estado de fusión al sólido se obtiene una temperatura máxima estable durante un cierto tiempo; esta temperatura es definida como Punto de Congelación.-

La determinación se hace fundiendo la muestra en un tubo de ensayo hasta una temperatura unos 10°C superior a la esperada de congelación. Colocar el termómetro y agitar hasta que comience a cristalizar; en ese momento, parar la agitación dejando el termómetro fijo en el centro de la masa y observar la temperatura. Esta se mantiene estacionaria en un máximo y luego cae. Esta temperatura es el Punto de Congelación.-

Caracterización del compuesto

Por tratamiento con P_2S_5 se transforma en el mercaptan correspondiente de P.Eb y olor definidos.-

Impurezas

Estos compuestos pueden estar impurificados por pequeñas cantidades de Fe, fenol libre ó Ca.

Fenol libre:

Para su determinación se disuelve una muestra en hidróxido de sodio y se trata luego esta disolución con ácido cítrico. El bisfenol A y el p-t-b fenol precipitan, se filtran y en el filtrado queda la solución alcalina del fenol. Este se destila y se titula por el método del bromato-bromuro.-

BISFENOL A y P-T-B-FENOL

NOMBRE	BISFENOL A	P-TERT-BUTILFENOL
NOMBRE QUIMICO	p,p'-ISOPROFILIDENBIFENOL	4-TERT. BUTILFENOL
FÓRMULA		
PESO MOLECULAR	228.3	150.2
P. EBULLICIÓN	220°C a 4mm Hg	150 a 50 mm Hg
P. CONGELACIÓN	152,5°C	97°C
P. ESPECIFICO 25°C/25°C	1.195	150.2
Visc. 100°C cps.	1.195	150.2
Visc. 125°C cps	1.195	150.2
SOLUBILIDAD (gr./100 gr. SOLV. 25°C)		
ETER	44	SOLUBLE
ETER	1.195	97°C
BENCENO	1.195	150.2
TETRACLORURO DE CARBONO	1.195	19
ETER	< 0.1	-
ETER	1.195	97°C
AGUA	1.195	0.1

Calcio

Se hierve la muestra con ácido clorhídrico hasta fusión, previa evaporación del agua. Se deja enfriar, se extrae con agua y en el extracto se determina calcio por el método del oxalato.-

Hierro

Se calcina la muestra, se trata con ácido clorhídrico para disolver el hierro, se agrega ácido tioglicólico y se lleva a medio ligeramente alcalino con hidróxido de amonio. Se determina hierro en esta solución por colorimetría.

SOLVENTES

Los solventes a utilizar en este trabajo son:

Solvente tipo A : Índice K.B. 38

Solvente tipo B : Índice K.B. 90

ambos referidos al tolueno: 100

ANALISIS

MUESTRAS	COLOFONIAS		COPAL	TALL OIL
	GUM	WOOD		
ACIDEZ	167.3	163.4	COPAL	180
INDICE DE SAPONIFICACION	185	171.4	-	185
ACIDEZ	70°C-75°C	65°C-70°C	84°C-88°C	-
INSOLUBLE EN ETER DE PETROLEO	70°C-75°C	171.4	-	70°C-75°C
INDICE DE SAPONIFICACION	185	171.4	-	70°C-75°C
COMPATIBILIDAD EN SOLI. TIPO B	∞	∞	INSOL.	-
P. ESPECIFICO (20°C/4°C)	70°C-75°C	171.4	-	0.950
NUMERO DE COLOFONIA	-	-	-	55%
NUMERO DE ACIDOS GRASOS	167.3	-	-	61%
INSAPONIFICABLE	-	-	-	-
VISCOS (25°C)	55%	-	-	55%

TALL OIL: A.S.T.M
 TEST METHOD D 200-447

EXPERIENCIAS

Oleoresinas: El trabajo experimental se realizó preparando las resinas esterificadas y modificando luego estas con los fenoles y al anhídrido maleico.

A partir de estas resinas se prepararon luego los barnices correspondientes.-

Alkyds: Estos fueron preparados por el método convencional de los monoglicéridos.-

- - - - -

En todos estos productos se estudiaron sus constantes físicas características y su comportamiento ante diversos agentes.-

EFFECTO DE LA ESTERIFICACION DE DIVERSAS RESINAS NATURALES

(Wood Rosin - Gum Rosin - Colofonia polimerizada -

Copal natural - Tall Oil)

Gomas Esteres

Fueron preparados los correspondientes ésteres por el método usual de esterificación a temperaturas que oscilaban entre 275°C - 290°C, el copal natural previamente fue sometido al "running".

Las características que presentaron estos productos fueron:

GOMA ESTER

ALCOHOL:

GLICERINA

	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD EN EL GLICEROL		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
WOOD ROSIN	10	85°C - 90°C	-A	-A	∞	∞	9
GUM ROSIN	10	90°C - 95°C	-A	-A	∞	∞	9
POLIMERIZADA	10	100°C - 104°C	-A	-A	∞	∞	10
TALL OIL	10	LIQ	-A	-A	∞	∞	10
COPAL	10	90°C - 98°C	INSOL	-A	INSOL	∞	10

ALCOHOL:

PENTAERITRITOL

	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD EN EL GLICEROL		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
WOOD ROSIN	10	96°C - 101°C	-A	-A	∞	∞	10
GUM ROSIN	10	110°C - 115°C	C	-A	∞	∞	9
POLIMERIZADA	10	113°C - 118°C	D	-A	∞	∞	11
TALL OIL	10	LIQ	-A	-A	∞	∞	12
COPAL	10	100°C - 105°C	INSOL	G	INSOL	∞	10

ALCOHOL:

SORBITOL

	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD EN EL GLICEROL		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
WOOD ROSIN	10	87°C - 92°C	-A	-A	∞	∞	11
GUM ROSIN	10	95°C - 100°C	-A	-A	∞	∞	12
POLIMERIZADA	10	105°C - 109°C	B	-A	∞	∞	12
TALL OIL	10	LIQ	-A	-A	∞	∞	13
COPAL	10	92°C - 97°C	INSOL	E	INSOL	∞	13

RESINAS MALEICAS

Preparadas las resinas maleicas respectivas con una modificación del 7% presentaron las siguientes características:

RESINAS MALEICAS

ALCOHOL:

GLICERINA	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD EN EL GLICOL PNTA		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
			50% en A				
WOOD ROSIN	10	106°C - -110°C	-A	-A	1:4	∞	9
GUM ROSIN	10	113°C - -118°C	-A	E-F	1:4	∞	9
POLIMERIZADA	10	120°C - -123°C	J-K	-A	1:2.5	∞	9
TALL OIL	10	LIQ	A-B	-A	∞	∞	10
COPAL	10	108°C - -113°C	INSOL.	G-H	INSOL.	∞	9

ALCOHOL:

PENTAERITRITOL	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD EN EL GLICOL PNTA		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
			50% en A				
WOOD ROSIN	10	125°C - -130°C	-Y	-A	1:3	∞	10
GUM ROSIN	10	130°C - -133°C	Y-Z	-A	1:3	∞	10
POLIMERIZADA	10	132°C - -135°C	Z-2	X-Y	1:2.5	∞	12
TALL OIL	10	LIQ	G	-A	∞	∞	12
COPAL	10	125°C - -130°C	INSOL.	-A	INSOL.	∞	10

ALCOHOL:

SORBITOL	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD EN EL GLICOL PNTA		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
			50% en A				
WOOD ROSIN	10	115°C - -119°C	Q	-I	1:4	∞	11
GUM ROSIN	10	120°C - -125°C	R	O-P	1:4	∞	11
POLIMERIZADA	10	126°C - -130°C	T-U	P-Q	1:2.5	∞	13
TALL OIL	10	LIQ	-A	C-D	∞	∞	14
COPAL	10	121°C - -126°C	INSOL.	Q	INSOL.	∞	13

RESINAS FENOLICAS MODIFICADAS

Las correspondientes resinas fenólicas fueron preparadas con un grado de modificación del 10% y usando como agentes modificantes

-- Para-terciario-butil-fenol

-- Bisfenol A (Difenilolpropano)

RESINAS FENOLICAS MODIFICADAS

P-t-b-ferzol

ALCOHOL:

GLICERINA	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD CON EL GUM ROBIN		COLOR 50% en A
			50% en A	50% en B	A	B	
WOOD ROSIN	10	111°C- 114°C	-A	E	∞	∞	8-9
GUM ROSIN	10	117°C- 120°C	-A	E-F	∞	∞	9
POLIMERIZADA	10	123°C- 128°C	-A	-A	∞	∞	9
TALL OIL	10	LIQ.	C	-A	∞	∞	10
COPAL	10	118°C- 117°C	INSOL.	-A	INSOL.	∞	10

ALCOHOL:

PENTAERITRITOL	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD CON EL GUM ROBIN		COLOR 50% en A
			50% en A	50% en B	A	B	
WOOD ROSIN	10	130°C- 133°C	-Y	-A	∞	∞	10
GUM ROSIN	10	135°C- 140°C	C	V-W	1:10	∞	11
POLIMERIZADA	10	136°C- 140°C	Z3	-A	∞	∞	12
TALL OIL	10	LIQ.	-A	D-E	∞	∞	12
COPAL	10	130°C- 135°C	INSOL.	G	INSOL.	∞	10

ALCOHOL:

SORBITOL	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD CON EL GUM ROBIN		COLOR 50% en A
			50% en A	50% en B	A	B	
WOOD ROSIN	10	120°C- 124°C	S	-A	∞	∞	12
GUM ROSIN	10	124°C- 128°C	S	-A	∞	∞	12
POLIMERIZADA	10	131°C- 135°C	U-V	-A	∞	∞	13
TALL OIL	10	LIQ.	G	D	∞	∞	14
COPAL	10	126°C- 131°C	INSOL.	R-S	INSOL.	∞	14

RESINAS FENOLICAS MODIFICADAS

BISFENOLA (DIFENILOLPREPANA)

ALCOHOL:	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD CON EL Glicerol		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
					50% en A		
GLICERINA							
ROBIN	10	110°C- -115°C	J	E	1:6	∞	9
ROBIN	10	118°C- -122°C	K	F-G	1:5	∞	9
IMERIZADA	10	122°C- -127°C	-A	E-F	1:6	∞	9
OIL	10	Liq.	C	-A	∞	∞	10
AL	10	115°C- -118°C	INSOL.	-A	INSOL.	∞	9-10

ALCOHOL:	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD CON EL Glicerol		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
					50% en A		
ROBIN	10	129°C- -132°C	Y	-A	1:6	∞	10
ROBIN	10	135°C- -138°C	Z2	-A	1:4	∞	10-11
IMERIZADA	10	137°C- -142°C	Z3	Y-Z	1:5	∞	12
OIL	10	Liq.	G	-A	∞	∞	12
AL	10	128°C- -132°C	INSOL.	Z2	INSOL.	∞	11-12

ALCOHOL:	ACIDEZ	P.F.	VISCOSIDAD		COMPATIBILIDAD CON EL Glicerol		COLOR
			50% en A	50% en B	A	B	
					50% en A		
ROBIN	10	121°C- -124°C	S-T	-A	1:6	∞	12
ROBIN	10	125°C- -128°C	S	O-P	1:4	∞	12-13
IMERIZADA	10	130°C- -135°C	-A	D	1:6	∞	13
OIL	10	Liq.	G-H	D-E	∞	∞	14
AL	10	127°C- -131°C	INSOL.	G	INSOL.	∞	14

Observaciones:

A partir de todas las resinas ya mencionadas se prepararon las correspondientes oleorresinas con las siguientes dos composiciones tipos:

Oleorresina "A"

Largo: 1 a 2
Sólidos: 55%
Solventes: Tipo A
Viscosidad: G, (Gardner).
Aceites: { Lino 40%
 { Tung 60%

Oleorresina "B"

Largo: 1 a 2
Sólidos: 55%
Solventes: Tipo A
Viscosidad: G. (Gardner).
Aceites: Tung 100%

ALKYDS:

En lo que al uso de los susodichos poli-alcoholes en alkyds, fueron preparados una serie completa con las siguientes características:

ftálico: 30%
aceites: lino
Sólidos: 50%
Viscosidad: W
Solventes: Aguarrás 100 %

Los tres alkyds fueron preparados según el procedimiento azeotrópico ya descripto y a partir de los aceites originales por el procedimiento de monoglicéridos.-

GUM ROSIN

MALEICA			P-T-B-FENOL			BISFENOL A			RESISTENCIA										
GLICER.	SODA	PENT.	GLICER.	SODA	PENT.	GLICER.	SODA	PENT.	DUREZ.	DUREZ.	DUREZ.	AGUI FUA.		5% COH.		3% OXNS		5%	
												BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.		BLANQ.
3 1/2	2 1/2	2	3	3	2 1/2	2 1/2	3	2 1/2	12	19	20	13	No	-	No	-	12	4	No
12	8 1/2	7	10	9	7	6 1/2	18	7	17	18	98	No	-	No	-	12	6	No	
30	9	15	24	18	7	13	18	7	98	>100	98	No	-	No	-	11	-	No	
12	15	17	13	18	20	18	18	20	97	>100	97	No	-	No	-	16	4	No	
96	97	98	96	97	No	13	No	No	No	No	No	No	-	No	-	10	-	No	
4	5 1/2	7	13	4	-	-	4	-	7	-	-	-	-	-	-	10	6	No	
3	4	-	-	4	-	-	4	-	7	-	-	-	-	-	-	10	9	No	
No	13	No	No	No	-	-	No	-	Test	-	-	-	-	-	-	Test	9	No	
No	No	No	No	No	-	-	No	-	Dest.	-	-	-	-	-	-	Dest.	9	No	

GUM ROSIN

OLEOPRESINA TIPO B

MALEICA	P-t-b-FENOL			BISFENOL A			RESISTENCIA								
							AGUI FROA		5% COH		3% OXHO		5% COH ₂		
							BLAMP	RFC.	BLAMP	RFC.	BLAMP	RFC.	BLAMP	RFC.	
GLICER.	PENT.	SORB.	GLICER.	PENT.	SORB.	GLICER.	24	98	No	-	No	-	15	4	No
SORB.	PENT.	GLICER.	PENT.	SORB.	GLICER.	PENT.	24	95	No	-	No	-	18	6	No
GLICER.	PENT.	SORB.	PENT.	SORB.	GLICER.	PENT.	24	98	No	-	No	-	13	5	No
SORB.	PENT.	GLICER.	PENT.	SORB.	GLICER.	PENT.	24	98	No	-	No	-	15	4	No
GLICER.	PENT.	SORB.	PENT.	SORB.	GLICER.	PENT.	24	98	No	-	No	-	15	4	No

WOOD ROSIN

MALEICA			P-t-b-FENOL			BISFENOL A			RESISTENCIA					
									AGUI FINI	5% COH	3% OH	TRABO	Algod. (caud.)	DIABLA
PENT.	2	5	11	20	>100	No	-	No	-	12				
SORA.	2 1/2	6 1/2	11	18	>100	No	-	No	-	11				
GLICER.	3	6 1/2	13	12	99	No	-	No	-	10				
PENT.	3	8	17	20	>100	No	-	No	-	15				
SORA.	3 1/2	9 1/2	19	17	96	No	-	No	-	15				
GLICER.	4	10	19	12	97	No	-	No	-	10				
PENT.	2	7 1/2	16	18	98	6 1/2	6	No	-	Dest.				
SORA.	2 1/2	8 1/2	17 1/2	15	95	5 1/2	No	No	-	Dest.				
GLICER.	4	13	32	12	94	4	No	No	-	Dest.				

WOOD ROSIN

SECCADO			DUREZ	DOLLO	RESISTENCIA						
					AGUI FINI	5% COH	3% COH	AGUI FINI	3% COH	AGUI FINI	
FACTO	Algod.	Quem.		Blanc.	REC.	Blanc.	REC.	Blanc.	REC.	Blanc.	REC.
BISFENOL A											
PART.	1 1/2	4 1/2	9	22	99	No	-	No	-	15	6
SORB.	2	5	10	20	98	No	-	No	-	13	6
GLICER.	2 1/2	6	12	13	98	No	-	No	-	12	5
PENT.	2 1/2	6 1/2	15	22	98	No	-	No	-	16	5
SORB.	3	9	17	19	95	No	-	No	-	15	4
P-t-b-FENOL											
GLICER.	3 1/2	9 1/2	21 1/2	16	96	No	-	No	-	12	14
PENT.	2	6 1/2	13 1/2	19	98	8	5	No	-	5	5
SORB.	2	8 1/2	16	15	95	7	7	No	-	3	4
MALEICA											
GLICER.	3 1/2	12	28	12	94	5	No	No	-	Destr.	14

COLOFONIA POLIMERIZADA

MALEICA		P-t-b-FENOL			BISFENOL A			RESISTENCIA					
								AGUI FINA	5% COH	3% OH			
TRABO	ALGOO. COMAL.	DUREZA	BILLO	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.				
PEMT.	1 1/2	4 1/2	10	26	> 100	No	-	No	-	12	2		
SORA.	2	5 1/2	10 1/2	25	98	No	-	No	-	12	3		
GLICER.	2 1/2	5 1/2	12 1/2	19	95	No	-	No	-	12	4		
PEMT.	2	7	15	26	99	No	-	No	-	17	4		
SORA.	3	8 1/2	17	24	95	No	-	No	-	16	4		
GLICER.	3	11	25	20	94	No	-	No	-	11	8		
PEMT.	2	7	14 1/2	24	97	7 1/2	8	No	-	4	1		
SORA.	2	8	15	22	95	5 1/2	10	No	-	1	1		
GLICER.	3	11	25	20	93	4 1/2	No	No	-	Resfr.	1		

COLOFONIA POLIMERIZADA

OLEOPRESINA TIPO B

MALEICA		P-t-b-FENOL			BISFENOL A			RESISTENCIA							
								SECCAO		DUREZA	DABULO	40% FMA		5% CO H	
	TRACO	ALGOD.	ANAL.		BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.			REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.
PANT.	1/4	4	8	31	100	No	-	No	-	15	6	No	-		
SORB.	2	5	8 1/2	30	97	No	-	No	-	13	6	No	-		
GLICER.	2 1/2	5	11	24	95	No	-	No	-	12	5	No	-		
PENT.	2	6	13 1/2	30	100	No	-	No	-	18	5	No	-		
SORB.	2 1/2	8	15	29	95	No	-	No	-	15	4	No	-		
GLICER.	3	9	21 1/2	24	93	No	-	No	-	12	14	No	-		
PENT.	1 1/2	6	13	28	96	No	-	No	-	6	8	No	-		
SORB.	2	7 1/2	13 1/2	26	93	No	-	No	-	2	10	No	-		
GLICER.	3	10	22	24	93	No	-	No	-	2	12	No	-		

COPAL

MALEICA	P-t-b-FENOL		BISFENOL A		RESISTENCIA											
					AGUA FRIA		5% CE H		3% OIL NO							
					TRABO	Algod	CAVAL	PUREZA	BRILLO	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	
PENT.	2 1/2	6	12	20	>100	No	-	No	-	15	5					
	SORB.	2 1/2	6 1/2	13	19	>100	No	-	No	-	13	4				
		GLICER.	3 1/2	7	14	13	98	No	-	No	-	12	14			
PENT.	3 1/2	8 1/2	19	20	>100	No	-	No	-	17	5					
	SORB.	4	9 1/2	19 1/2	17	99	No	-	No	-	16	3				
		GLICER.	5	11	20	11	98	No	-	No	-	12	No			
MALEICA	2 1/2	8	17	17	99	9	10	No	-	3	10					
	SORB.	2 1/2	8 1/2	19	16	99	7	14	No	-	Destx	-				
		GLICER.	4	14	34	12	98	5	8	No	-	Destx	-			

COPAL

MALEICA		P-t-b-FENOL			DISPENOL A													
GLICER.	SONB.	PENIT.	GLICER.	SONB.	PENIT.	GLICER.	SONB.	PENIT.	GLICER.	SONB.	PENIT.	GLICER.	SONB.	PENIT.	GLICER.	SONB.	PENIT.	
3	2	2	5	3 1/2	3	3	2	2	3	2	2	5	3 1/2	3	3	2	2	2
13	8	7	10	9	8	6 1/2	6	6	6 1/2	6	6	10	9	8	6 1/2	6	6	6
30	17	16	19	18	18	12 1/2	12	11	12 1/2	12	11	19	18	18	12 1/2	12	11	11
98	98	99	97	97	99	97	100	97	100	97	100	97	97	99	97	100	97	97
No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No	No
-	2	5	12	16	19	13	15	18	13	15	18	12	16	19	13	15	18	18
-	10	8	9	3	5	4	5	6	4	5	6	9	3	5	4	5	6	6

N. B. S. T. E. N. G. I. A.

TALL OIL

OLEORRESINA TIPO A

MALEICA	P-t-b-FENOL	BISFENOL A	SECADO			PUNELA	BRILLO	RESISTENCIA							
			MACRO	ALGOO. QUANT.	QUANT.			AGUI HMA		5% CE H		3% OVA N2		5% CE N2	
								BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.
PENT.	PENT.	PENT.	3	7	16	16	99	No	-	No	-	15	6	No	-
SORB.	SORB.	SORB.	3 1/2	8	18	15	98	No	-	No	-	14	6	No	-
GLICER.	GLICER.	GLICER.	4	8 1/2	20	10	98	No	-	No	-	12	5	No	-
PENT.	PENT.	PENT.	6	15	30	16	100	No	-	No	-	18	4	No	-
SORB.	SORB.	SORB.	7	18	35	14	98	No	-	No	-	16	3	No	-
GLICER.	GLICER.	GLICER.	8	20	38	9	96	No	-	No	-	11	6	No	-
PENT.	PENT.	PENT.	4	13	32	13	98	8	5	No	-	4	10	No	-
SORB.	SORB.	SORB.	5	15	35	10	95	7	7	No	-	6	15	No	-
GLICER.	GLICER.	GLICER.	8	22	48	8	95	5	No	No	-	5	12	No	-

TALL OIL

MALEICA			P-t-b-FENOL			DISFENOL A			RESISTENCIA						
GLICER.	SONA	PENT.	GLICER.	SONA	PENT.	GLICER.	SONA	PENT.	AGUI FRIA		5% COH		3% ORNO		
									BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	BLANQ.	REC.	
8	4 1/2	3 1/2	7	6	5	4	5 1/2	3 1/2	2 1/2	No	-	No	-	5	15
2 1/2	14 1/2	13	18 1/2	17	13	8	17	13	6 1/2	No	-	No	-	6	10
42	32	30	34	32	27	18 1/2	32	27	15	No	-	No	-	12	6
10	15	15	11	17	19	12	17	19	18	No	-	No	-	16	3
94	95	95	95	96	97	95	96	97	18	No	-	No	-	18	4
No	No	No	No	No	No	No	No	No	19	No	-	No	-	20	5
No	-	-	-	-	-	-	-	-	19	No	-	No	-	15	14

SE CADO
TACTO ALGOL. CANT.

PUREZA
DOLIO

BLANQ. REC.

BLANQ. REC.

BLANQ. REC.

ALHYDS

	SECCADO			SUNELA	DALLIO	RESID.			
	TACTO	ALG.	COMPOS.			AGUA FRIA		5% CEH	
						BLANQUEO	RECUIA	BLANQUEO	RES.
PENTAEPRITOL	5	10	48	5	>100	6	48	48	
SORBITOL	5	15	35	5	>100	6	35	48	
GLICERINA	5	20	48	10	>100	6	48	48	

RESISTENCIA A LA INTemperIE

PRODUCTO	EXPOSICION EN MESES				
	Exc.	Bien	Reg.	Mal.	
ALYXDS					
	PENTAE RITRITOL	8	1	20	24
	PENTAE RITRITOL	5	5	12	5
	GLICERINA	5	5	12	5

RESISTENCIA A LA INTemperIE

BAR- NIZ	MODIFICACION	ALCOHOL	EXPOSICION EN MESES				
			EXC.	BIEN	REG.	MAL	
OLEORRESINA TIPO A	MALEICAS	PENTAERITRITOL	2	7	7	13	
		SORBITOL	2	4	4	10	
		GLICERINA	1½	4	4	8	
	FENOLICAS	P.T.B-FENOL	PENTAERITRITOL	2	8	10	15
			SORBITOL	2	7	7	8
			GLICERINA	1½	4½	4	11
		BISFENOL A	PENTAERITRITOL	3	12	12	16
			SORBITOL	2½	5	5	11
			GLICERINA	2	4	9	11
	OLEORRESINA TIPO B	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3	9	11	15
			SORBITOL	2½	5	11	13
			GLICERINA	2½	5	9	10
FENOLICAS		P.T.B-FENOL	PENTAERITRITOL	3	8	7	16
			SORBITOL	2	7	10	14
			GLICERINA	2	5	10	12
		BISFENOL A	PENTAERITRITOL	3½	8	14	16
			SORBITOL	3	7	12	16
			GLICERINA	2	5	10	5

WOOD ROSIN

RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

BAR NIZ	MODIFICACION	ALCOHOL	EXPOSICION EN MESES					
			EXC.	BIEN	REG.	NIJAL		
GUM ROSIN	OLEORRESINA TIPO A	MALEICAS	PENTAERITRITOL	2½	8	10	9	
			SORBITOL	2	4½	10	12	
			GLICERINA	1½	4½	8	10	
		FENOLICAS	PT-B-FENOL	PENTAERITRITOL	3	8	12	13
				SORBITOL	3	5	10	14
				GLICERINA	3	8	7	12
			BISFENOL A	PENTAERITRITOL	3	8	8	16
				SORBITOL	3½	5	5	14
				GLICERINA	2	4	9	11
	OLEORRESINA TIPO B	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3	9	12	12	
			SORBITOL	3	5	11	11	
			GLICERINA	2	5	10	10	
		FENOLICAS	PT-B-FENOL	PENTAERITRITOL	3	7	13	13
				SORBITOL	3	7	13	13
				GLICERINA	3	5	11	11
			BISFENOL A	PENTAERITRITOL	4	9½	15	17½
				SORBITOL	4	5½	13	15
				GLICERINA	4	5	10	12

COPAL

RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

COPAL

MAR- NIZ	MODIFICACION	ALCOHOL	EXPOSICION EN MESES				
			EXC.	BIEN	REG.	MAL	
OLEORRESINA TIPO A	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3½	9½	4	9	
		SORBITOL	3	5	10	12	
		GLICERINA	2	5½	8	4	
	FENOLICAS	P.T.B.-FENOL	PENTAERITRITOL	3	9½	7	7
			SORBITOL	3	10	10	10
			GLICERINA	3	8	10	10
		DISFENOL A	PENTAERITRITOL	2	7	7	17
			SORBITOL	3½	4	5	5
			GLICERINA	3½	4½	10	9
	OLEORRESINA TIPO B	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3	8	10	17
			SORBITOL	2	7	9½	10
			GLICERINA	2	5½	9½	17
FENOLICAS		P.T.B.-FENOL	PENTAERITRITOL	3	10	10	8
			SORBITOL	3½	10	13½	15
			GLICERINA	11	6½	12½	14
		DISFENOL A	PENTAERITRITOL	4½	10	12	18½
			SORBITOL	11	6½	4	14
			GLICERINA	12	5	10½	13½

RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

COLOFONIA POLIMERIZADA

BAR NIZ	DESCRIPCIÓN	ALCOHOL	EXPOSICIÓN EN MESES				
			EXG.	BIEN	REG.	MAL	
OLEORRESINA TIPO A	MALEICAS	PENTAERITRITOL	5½	9	10	9	
		SORBITOL	3	11	11	13	
		GLICERINA	3	4	5	12	
	FENOLICAS	PT-B-FENOL	PENTAERITRITOL	2	8	10	13
			SORBITOL	2	10	10	15
			GLICERINA	3	8	5	8
		BISFENOL A	PENTAERITRITOL	3½	5½	10	17
			SORBITOL	3½	5	5	11
			GLICERINA	2	4	9	14
	OLEORRESINA TIPO B	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3	9	13	13
			SORBITOL	3½	6½	13	4
			GLICERINA	3½	5½	15	13
FENOLICAS		PT-B-FENOL	PENTAERITRITOL	3½	8	10	7
			SORBITOL	3½	7	10	9½
			GLICERINA	2	10	10	9
		BISFENOL A	PENTAERITRITOL	4½	10	10	10
			SORBITOL	3	7	10	10
			GLICERINA	5½	9	10	14

RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

BAR- NIZ	NOMIFICACIÓN	ALCOHOL	EXPOSICIÓN EN MESES				
			EXC.	BIEN	REG.	MAL	
OLEORRESINA TIPO A	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3½	14	12	18	
		SORBITOL	3	6	10	19	
		GLICERINA	3	3	5	13	
	FENOLICAS	P.T.B. FENOL	PENTAERITRITOL	3	8	13	13
			SORBITOL	3	15	17	10
			SORBITOL	3½	17	10	17
		BISFENOL A	PENTAERITRITOL	3½	9½	17	19
			SORBITOL	4½	3	10	18
			GLICERINA	3	14	12½	15
	OLEORRESINA TIPO B	MALEICAS	PENTAERITRITOL	3	15	10	17
			SORBITOL	4½	9½	10	15
			GLICERINA	3	8	10	15
FENOLICAS		P.T.B. FENOL	PENTAERITRITOL	2	10	10	20
			SORBITOL	4½	13	15	17
			GLICERINA	4½	13	15	17
		BISFENOL A	PENTAERITRITOL	5½	12	18	19
			SORBITOL	5½	9	4	18
			GLICERINA	3	12	13	15

TALL ULL

7 412 AUG 1963

Como conclusión de los resultados experimentales observamos:

- OLEORRESINAS

El penta ester gum comparado con sus semejantes de sorbitol y glicerina demuestra poseer una estructura molecular más compleja que se traduce en una mayor dureza, mayor punto de fusión y una marcada mejora en su estabilidad a la descomposición fotoquímica y térmica, menor pérdida en material volátil y mayor resistencia a la oxidación, menor tiempo de polimerización en las oleoresinas y mejor secado.

Todas estas características favorables se transmiten en mayor o menor grado en las respectivas oleoresinas según el grado de modificación del éster y el largo del producto.-

- ALKYDS

En estas resinas ofrece una marcada ventaja los llamados largos y semi-medios sobre las formulaciones a base de glicerina y sorbitol.- Su duración a la intemperie, retención del color y excelente adhesión y en general su propia estructura fisicoquímica que le permiten un comportamiento que da origen a formulaciones de productos de mayor contenido de aceite sin sacrificio en el tiempo de secado, resistencia al agua ó durabilidad hacen, si bien no una panacea universal de este alcohol, ya que también presenta defectos tales como inferior estabilidad, control más dificultoso y mayor precio por hidroxilo, un versátil producto de un futuro bien asentado en esta industria.-

BIBLIOGRAFIA

Pentek resins- Heyden Chemicals- Form. No PE-400 (45-23)

USE of Polyols in synthetic resins- by Harold Rose

Presented at the management symposium conducted by the Atlas Powder Co. of Wilmington, Delaware at the Blackstone Hotel, Chicago, Illinois, May 20, 1953.

The use of polyhidric alcohols in alkyd resin preparation, by Samuel Creselius.

Presented at the management symposium conducted by the Atlas Powder Co. of Wilmington, Delaware at the Waldorf Astoria Hotel, New York City, October 15, 1952.

Technical data sheet about pentaeritritol-

Commercial Solvents Corporation.

Polipentaeritritol varnishes- by Harry Burrell and Christy J. Van Der Valk - Paint Oil and Chem. Review - 14-12-44.

Polypentaerytritol drying oils-

Harry Burrell-Ind. and Eng. Chem.-enero 45-vol.37,pag.86.

Monopentek- Heyden Chem. Co. Bol. Tecnico PE 11-55.

Tripentek- Heyden Chem. Co. Bol. Técnico PE 3-55.

Manopentaeritritol- Hércules Powder 900-7-2-M 2-56-22950

	- Paint and Varnish Production	7/58
"	- " " " "	7/57
"	- Official Digest	11/47
"	- " "	2/51
"	- " "	10/57
"	- " "	6/50
"	- J.O.C. Ch. A.	10/55
"	- " "	4/57
"	- Hércules Chemist	6/57
"	- Am. Paint Journal	13/10/52
"	- P.Oil and Chemical Review	27/3/53
"	- " " " " "	25/8/55

<u>Tall Oil</u>	- Paint Industry Magazine	9/52
	- P.Oil and Chemical Review	25/8/55
	- American Paint Journal	16/7/56

The Chem. of Synthetic resins-Kllis Reinhold Publishing Corp- 1935
 Varnish Constituentes-Chafield-Interscience Publishers, inc.

New York 1944

Synthetic resin chemistry-S. Martin-Chapman & Hall Ltd. 1951

Varnish Manufacture and Plant-Chatfield-Leonard Hill 1950

Protective and Decorative Coatings-Mattiello-London:Chapman &

Hall Limited 194

Chem. Eng. Handbook- John Perry-McGraw-Hill Book Company Inc. 194

Paint and Varnishes-Gorden-Interscience Publishers, Inc. New York 195

Physical and Chem. Examination of Paint, Varnish, Lacquers and

Colors-Gardner-Edition 1946.

A. J. Margheritis

