

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA CIUDAD EVA PERON.

Facultad de Química y Farmacia.

Utilización de algunas materias primas
nacionales en la obtención de resinas
sintéticas del tipo fenol-formol.

Alfredo Daniel.

1952.



17430
1952

Nº 329 (1)

Nº 329 (1)

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-697779 int. 129



DEX-17430

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA CIUDAD EVA PERON

Instituto de Química y Farmacia

"Utilización de Algunas Materias Primas
Nacionales en la Obtención de Resinas
Sintéticas del Tipo Fenol-Formol"

Alfredo Daniel

1 9 5 2

Señor Decano:

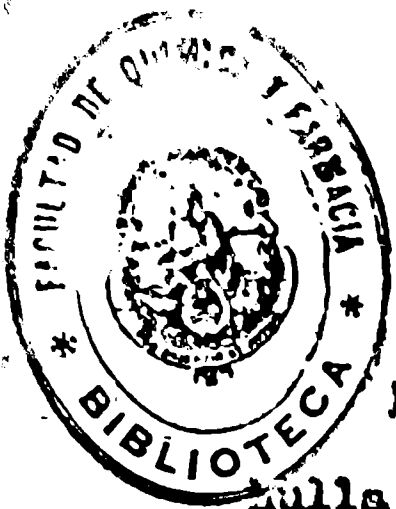
Señores Consejeros:

Elevo a vuestra consideración el presente trabajo titulado "Utilización de algunas materias primas nacionales en la obtención de resinas sintéticas del tipo fenol-formol", para optar al grado de Doctor en Química.

Agradezco a los Señores Profesores las enseñanzas impartidas durante mis años de estudio en la seguridad de aprovecharlas fructíferamente en el desempeño de la carrera profesional.

Agradezco al Dr. Alfredo Pinilla, el haber apadrinado esta tesis en el más amplio sentido, guiándome con su ilustración y experiencia, haciendo posible este trabajo.

Mi gratitud a Colorex S.A. Industria de Materiales Sintéticos, en cuyo laboratorio de investigaciones he recibido los medios y apoyo necesarios, y a todas aquellas personas que directa ó indirectamente me han ayudado en esta circunstancia.



Nuestro país carece hasta el presente de derivados del alquitrán de hulla, debido a que dicha industria no ha alcanzado pleno desarrollo por carecer de la materia prima básica: la hulla ó carbón fósil. Hasta 1945 los yacimientos de hulla en nuestro país eran de pequeña producción, siendo así explicable el poco auge de dicha industria.

Hasta el presente, la superusina "EVA PERON" de la Capital Federal ha destilado en retortas una mezcla constituida por cantidades variables de carbón de hulla de procedencia inglesa, coque de petroleo y anfotita.

Con el descubrimiento del gran yacimiento carbonifero de Rio Turbio y zonas adyacentes cuyo contenido en carbón fósil ha sido estimado en más de 300 millones de toneladas^(*), se superará la etapa de escasez de hidrocarburos aromáticos, fenoles, naftaleno y otros derivados del alquitrán, que han dificultado el desarrollo de la industria química argentina de carácter orgánico, vinculada a plásticos, resinas sintéticas, colorantes, etc.

Hasta tanto este carbón no se transporte en grandes cantidades a la Capital Federal, ó se procese en la mina, las dificultades para la importación de fenoles, cresoles, etc., impedirán el desarrollo normal de las industrias, que dependen de estas materias primas, aunque la Fábrica Militar de Caspana podría suministrar ciertos tipos de hidrocarburos aromáticos, como benceno, etc., que podrían ser materias primas para la obtención del fenol.

Por las razones expuestas se ha decidido estudiar las sustancias de tipo fenólico disponibles en el país obtenidas a partir de materias primas nacionales, que en nuestro caso fueron:

- 1) Productos derivados de la destilación de la superusina "EVA PERON" en la Capital Federal. (alquitrán de hulla).
- 2) Productos derivados de la destilación destructiva de la madera (alquitrán de madera).

(*) Según trabajo de L. Calliari, Boletín de Combustibles, pag. 23, Año IX, Tomo VIII, N° 106 1952.

Al revisar las fuentes existentes en nuestro país para la obtención de dichas materias primas, se tuvo en cuenta como probable campo de utilización la gran rama química orgánica de las resinas sintéticas de tipo fenol-formol, y dentro de estas se consideraron en especial aquellas resinas aptas para la industria de la pintura (barnices) y la industria de los materiales denominados plásticos del tipo comúnmente llamado "baquelitas".

Debemos citar en nuestro país el trabajo de Nico ¹⁾, sobre plásticos del tanino de quebracho.

Fijado en primer término los alcances aproximados de este trabajo, se comenzó a desarrollar el plan de trabajo, que es, en síntesis, el siguiente:

Verificar las fuentes de materia prima, estudiar estas, aislar de ellas las sustancias útiles para nuestro trabajo, preparar con estas sustancias resinas de todos los tipos y características fijadas por nuestro objetivo, estudio exhaustivo de las resinas obtenidas, utilización inmediata de estas resinas, estudio de los productos obtenidos a partir de estas resinas, y finalmente el estudio de un anteproyecto de una planta industrial de obtención de resinas de este tipo, con "flow-sheet" dimensionado. Se comienza entonces a desarrollar dicho plan de trabajo.-

ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO Y QUÍMICO DE LAS RESINAS Y LOS MATERIALES PLÁSTICOS.-

Antes de limitarnos a un estudio de carácter estrictamente físico-químico creemos necesario dar un concepto amplio y acabado de resina sintética, abarcando los más típicos aspectos de este material, para luego llegar a una definición más limitada de resina fenol-formol.

Según Wagner (1), se entiende por resinas artificiales a aquellas, que como su nombre indica, son obtenidas sintéticamente. Debe notarse, que no hace diferencia entre artificial y sintético, mencionando en el prólogo

¹⁾ "Plásticos de Tanino de Quebracho", Raúl Nico, IQUIT, La Plata 1950, Serie II, N° 33.

la importancia de las resinas sintéticas, recalcando la significación de los estudios Scheiber (2), y citando como fuente de obtención de nuevos productos a la obra de Kränslein y Lepsius (3). Llega Wagner (1) a una definición de masa plástica, basándose a su vez en Scheiber (2) para presentar los métodos de obtención de sustancias plásticas artificiales, siendo estos los siguientes:

- a) Métodos basados en la degradación parcial de sustancias naturales de alto peso molecular (síntesis racional).
- b) Métodos basados en la adición molecular de sustancias de bajo peso molecular (síntesis regular).

Dicha clasificación se basa efectivamente en dos procesos químicos: polimerización y condensación.

Los polímeros naturales son clasificados según Creth (4) en:

- a) Resinas de policondensación, entre las que se encuentran las resinas fenólicas endurecibles: resoles; - y las resinas fenólicas no-endurecibles: novolacas.
- b) Resinas de polimerización.

Wagner (1) considera las resinas de acuerdo a su carácter histórico citando una extensa bibliografía, para detenerse luego en dar una definición de resina sintética, detallando sus principales propiedades y diferenciándola de las resinas naturales.

Entramos luego con Houwink (5) en consideraciones sobre "estado resinoso, haciendo amplias diferenciaciones sobre estructura cristalina y no-cristalina. Por intermedio de los amplios estudios realizados por Houwink (5) se demuestra el estado amorfo de las resinas, viéndose además que los resoles, poseen la propiedad de la doble refracción sosteniendo además que las resinas dan anillos difusos típicos de las sustancias amorfas, frente a los rayos-X.

Ellis (6), libro clásico en cuanto a todo lo que a resinas se refiere, da diferentes estudios sobre todas ellas, y Groggins (7) habla sobre polimerización en un capítulo estructurado por W.P.Hohenstein y H.Mark, explicando diferencias entre policondensación y polimerización de adición. Se discute además en el mismo una clasificación de altos polímeros siguiendo a este respecto en muchos conceptos a Staudinger (8), estudioso clásico en el campo de los altos polímeros.

Mason y Manning (9) se refieren al "estado resinoso" analizando las diferencias con respecto al "estado gaseoso", viendo luego el "estado sólido" acompañado de diagramas de Laus, y diferenciando en este último los "estado amorfo" y "estado cristalino" según las siguientes propiedades:

- 1) Los sólidos amorfos no tienen punto de fusión fijo o definido.
- 2) Los sólidos amorfos no tienen disposición regular de sus moléculas.
- 3) Al romper el sólido amorfo se presenta fractura concoidal.
- 4) Cuando se somete un sólido amorfo a presión, tiene tendencia a fluir, si el esfuerzo es suficientemente grande.
- 5) Las propiedades físicas no dependen de la dirección según la cual se miden.

El "estado resinoso" posee estas propiedades. Define a Resina Sintética como un producto de carácter amorfo, que se obtiene por reacción entre *sust. resinosas. resinificables*

Comentan el estado plástico, dando definiciones de polimerización de adición y condensación, analizando además el efecto de la estructura química sobre estas diferentes polimerizaciones, viendo consecuentemente las condiciones físicas que afectan la polimerización y sus técnicas experimentales.

Estudian el interesante mecanismo de la polimerización de tipo lineal exponiendo el "arreglo" o "disposición" de las cadenas tanto de polímeros lineares o de cadenas tridimensionales, enumerando las propiedades de plásticos y su relación con la estructura química.

Tanto Mattiello (10), como Chatfield (11), Duclaux (12) y Takonan (13), consideran las diferentes resinas desde el ángulo de su especialidad, sin agregar nada trascendental de carácter teórico.

Uno de los investigadores más renombrados en el campo de las resinas, principalmente del tipo fenol-formol, publicó honoramente sus conclusiones en dos cortos escritos. En efecto, Bacheland (14) habla de reacción fenol-formol, de la obtención de sustancias sólidas y de la gran importancia de estas en el campo de las lacas y barnices. Distingue en las reacciones aquellas que se producen en presencia de ácidos en cuyo caso el fenol estará en exceso para evitar la formación de masas infusibles e insolubles, que él llama "novolacas". Afirma, que rebajando la cantidad de fenol libre disminuye la fusibilidad y solubilidad de las resinas. Comprobó, que existían pequeñas cantidades de fenol muy difíciles de eliminar, sospechando que ello se debía a una especie de combinación, pero constató posteriormente, que dichas cantidades de fenol podían ser eliminadas calentando a 350°C e insuflando aire. Estudió las resinas tipo fenol-formol obtenidas en caliente, y encontró que siendo insolubles en alcohol eran, sin embargo, solubles en acetona.

Bacheland (15) cita el célebre teorema de Paschigi: La diferencia entre las resinas solubles y la bakelita insoluble estriba en que para la preparación de la primera se combina un mol de fenol con menos de un mol de formol (normalmente 0,5 mol); en tanto que para la obtención de la bakelita se combina un mol de fenol con por lo menos un mol de formol (normalmente 10-20% más de 1 mol).

Bacheland (15) discute este teorema y llama la atención sobre la gran importancia del agente condensante.

Blas (16) no aporta novedades cuanto a definiciones y características teóricas se refiere, pero se extiende dando la diferencia entre plásticos y plastificantes, aligiendo con los clásicos conceptos enunciados.

Richardson y Wilson (17) consideran la estructura química de las resinas sintéticas de manera muy sencilla, dando generalidades sobre condensación y polimerización refiriéndose a las sustancias termoplásticas y termoestables de ambos procesos químicos, citando subsecuentemente los "resoles" (condensaciones alcalinas) y "novolacas" (condensaciones ácidas).

Un aspecto diferente es abarcado por Meldorn (18), que introduce un estudio en forma amplia de la aplicación directa de las resinas en los diversos campos de la industria.

Gran trascendencia teórica posee la obra de Draher (19), quien considera entre otros los conceptos de: Compuestos orgánicos de alto peso molecular, relaciones o conexiones entre compuestos altomoleculares y aceites secantes, principios del proceso de polimerización, diferentes tipos de productos de polimerización, influencia de la constitución sobre la capacidad de polimerización en compuestos de bajo peso molecular, enumerando además los principios de los procesos de policondensación y relacionándolos con los de polimerización.

Valioso estudio es el realizado por Houwink (5), quien estudia concisamente uno tras otro los temas que se presentan en la química de las resinas sintéticas, citando a Staudinger (8) y volviendo sobre el concepto de macromolécula para enmarcar los dos conceptos primordiales: Polimerización y condensación, señalando sus diferencias y períodos, velocidad de polimerización, activadores e inhibidores de ambos procesos.

Verifica el importante concepto de enlaces moleculares y el de energía de enlace.

Robitzschek (20) estudia las resinas fenólicas en general, comenzando con una pequeña introducción histórica, y dando luego un extenso análisis de las materias primas utilizadas. Considera la física y fisico-química de las resinas fenólicas haciendo una interesante incursión en el campo de la cinética de la polimerización, concluyendo con sendos capítulos dedicados

a las resinas fenol-formol de aplicación en pinturas, compuestos de moldeo, laminados, todos temas que para nosotros son de especial interés.

Muchas referencias pueden consultarse en la obra de Simonds y otros (21) en todo lo que se refiere a fenoresinas, estando incluidos estudios sobre las materias primas y hasta plantas de producción de toda clase de resinas.

Para nuestro trabajo hemos tenido en cuenta en forma primordial los trabajos de Wilson (22), Hönel (23) y Greth (24).

Los ensayos sobre la reacción fenol-formol, que por primera vez se mencionan en la literatura, son sin duda los de Bayer y discípulos (25) (26). Debe notarse, que en aquella época el formol era una sustancia rara y de alto costo, comenzándose la producción en escala industrial de esta materia prima alrededor de 1890. Siguiéron en esta época los estudios de Kleeberg (27) y Tollens (28), autores que observaron las reacciones de condensación del fenol con un exceso de formol en un medio fuertemente ácido llegándose a la obtención no solo de masas infusibles, sino por el contrario de sustancias solubles, aceitosas y amorfas. Disminuyendo la cantidad de formol, y utilizando catalizador alcalino, observó Mosaeus (29) que las sustancias antes mencionadas se obtenían con mayor facilidad.

Debido a que casi todos los ensayos anteriores fueron realizados en medio ácido comenzóse a ensayar en medio alcalino (catalizadores alcalinos), obteniendo Lederer (30) y Manasse (31) combinaciones bien definidas de tipo fenolmetilol, (fenolalcoholes), o sea que dichos autores obtenían sustancias del tipo de la galigenina ó alcohol galigenílico (alcohol ortooxibencílico).

Alrededor de la misma época en que se utilizaron las resinas fenólicas para masas de prensar, Luft (32) inició el estudio de las resinas fenólicas para barnices al alcohol. Estudios parecidos fueron realizados por Blumer (33) Estos barnices se llamaban "laccain" y fueron sintetizados a partir de formol y fenol en presencia de ácido tartárico, siendo solubles en alcohol y muy semejantes a la gonalaca.

Las resinas naturales nunca hubiesen podido ser desplazadas por este tipo de resinas, a no ser por los ensayos con otro tipo de resinas fenólicas, que se conocen como resinas termo-curables o termo-endurecibles, y que están íntimamente relacionadas con el nombre de Bakeland (34). Este investigador obtenía una condensación de fenol y formol en presencia de pequeñas cantidades de sustancias alcalinas (en especial amoníaco), y que por control estricto de las condiciones de reacción llegaba a altos polímeros de usos especiales.

Lebach (35) denomina las resinas que se encuentran en un estado de baja polimerización con el nombre de "resoles", y a aquellas, que están altamente polimerizadas, las llama "resitas", siendo estas últimas infusibles e insolubles. Propuso además el nombre de "resitol" para denominar el estado intermedio de menor solubilidad que el de "resol".

Bakeland (34) llamaba a estos estados resinolde "a", "b" y "c2" respectivamente.

Al utilizar la terminología de Lebach debe aclararse: Que resoles pueden ser los productos de condensación que no llegan a resitas sino solamente al estado de resitol, independientemente de la forma en que se produce el calentamiento. El término resol se aplicará solamente a aquellos productos de condensación, que tienen un peso molecular relativamente bajo. El producto final puede ser soluble en determinados solventes.

Para las resinas fenólicas del tipo antes mencionado (catalizador ácido) propuso Bakeland (36) el nombre de "ROVULACAS", teniendo estas la propiedad de no ser transformadas en altos polímeros por simple calentamiento.

Anteriormente a las investigaciones de Bakeland ya se había tratado de introducir resinas de alta polimerización en la industria de los barnices (37), poseyendo estas sustancias del tipo resitol un gran parecido externo con las gomalacas y los copales. Sin embargo, estas sustancias no alcanzaron importancia práctica por su baja solubilidad en aceites secantes y solventes de la industria de los barnices.

Estas dificultades llevaron a la investigación sobre la modificación de las resinas del tipo "novolaca" para aumentarles la compatibilidad con los aceites secantes usados en pintura.

Fue, sin embargo, más importante el estudio sobre la modificación de las "novolacas" agregando colofonia (38), consiguiéndose una buena solubilidad en aceites si además de la modificación anteriormente citada se rebaja la cantidad de formol. Estas resinas son llamadas "novolacas modificadas", y ya se conocían anteriormente (39), pero se ignoraba, que dichas resinas modificadas fuesen solubles en aceites.

Posteriormente investigaciones ensayaban una esterificación de los grupos fenólicos, tanto con gran exceso de colofonia, como reaccionándolos con ácidos grasos (40) (41), ó con anhídrido acético (42). Es de notar, que en estos casos se continuó con una esterificación de los grupos ácidos libres con glicerina.

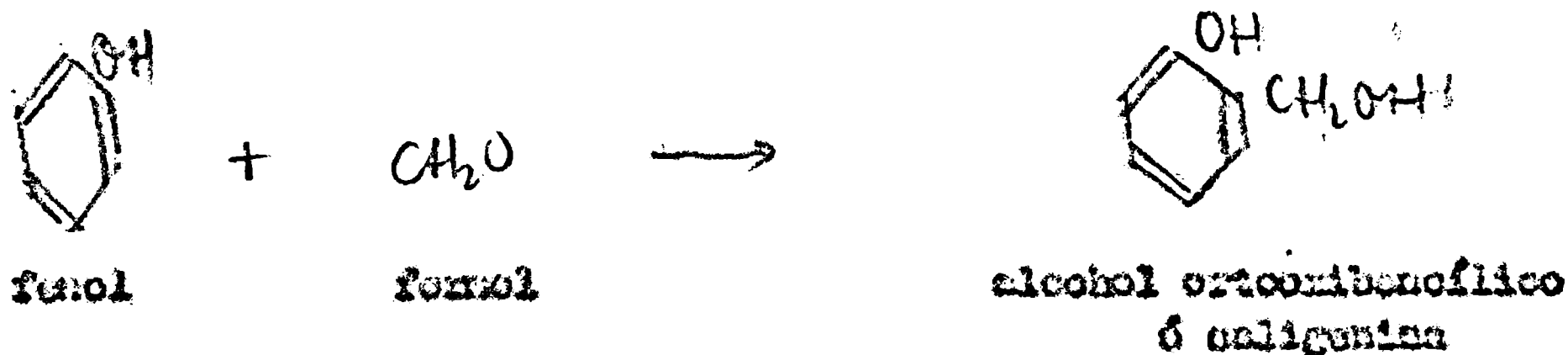
Actualmente estos ensayos no poseen en su gran mayoría importancia práctica alguna, teniendo en cambio gran significación los resoles, que se utilizan para modificar la colofonia. La colofonia modificada se esterifica con glicerina, obteniéndose así productos valiosos para la producción de barnices al aceite, debido al alto punto de fusión de aquella.

Estas resinas no deberían llamarse "resinas fenólicas modificadas", como comúnmente se las denomina, sino: "Resinas naturales endurecidas por intermediarios fenólicos y esterificadas con glicerina".

Considerése luego una unión posible de resoles con aceites secantes a semejanza de la reacción de modificación de colofonia. Estos productos debían poseer propiedades especiales, y se obtendrían por reacción entre fenol y formol en presencia de un aceite secante, utilizándose como catalizador amoníaco (43), o como agente condensante hexametilentetramina (44). No se obtuvo los resultados esperados, debido a que los barnices no secaban al aire, sino solamente a temperaturas elevadas.

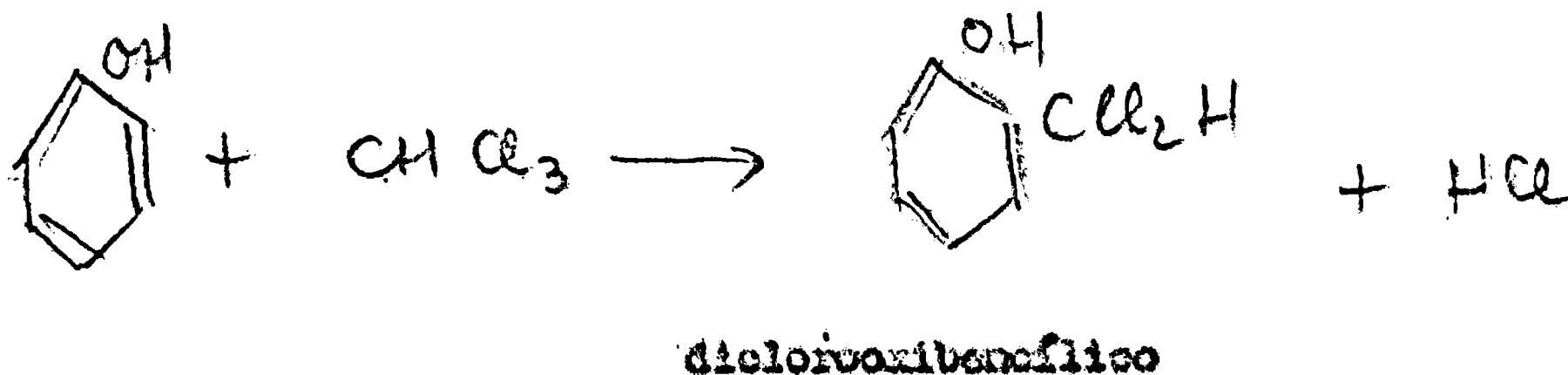
Otro trabajo, que estudiaba una emulsión ó dispersión de un resol en un aceite cociente en presencia de sustancias solventes de alto punto de ebullición (45), no llegó a resultados satisfactorios. Esto se debía en gran parte a que, con el fin de obtener un producto de reacción homogéneo, debía rebajarse la proporción de formol a tal grado, que resultaban sustancias, que no poseían propiedades de endurecimiento.

El mecanismo, y la teoría, de la reacción fenol-formol fue variando a su vez con el tiempo. Independientemente, Danusso (31) y Lederer (30), ya citados por nosotros, habían llegado a aislar combinaciones fenol-metilol al hacer reacciones fenol con formol en medio fuertemente alcalino y a baja temperatura. Esta reacción puede interpretarse así:

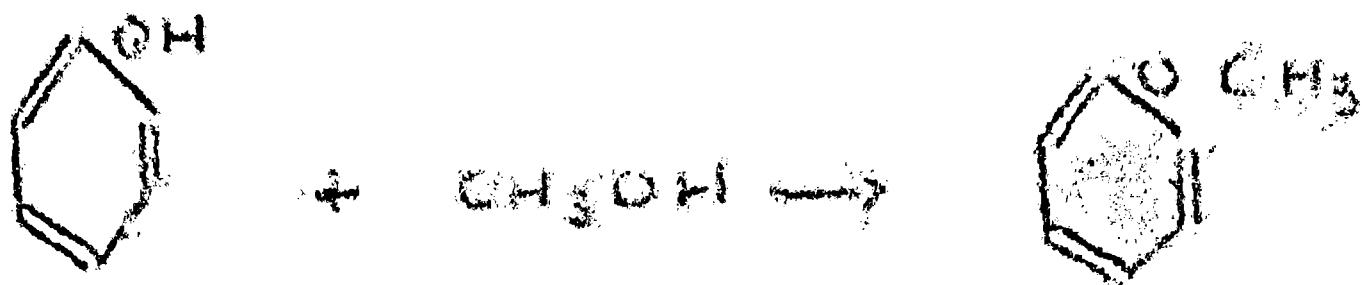


Esta reacción puede compararse con la de obtención de ácido salicílico por reacción de fenol y anhídrido carbónico, y que da lugar al ácido orto- ó para-cresílico, según Kolbe (46).

Otra reacción comparativa sería la que se produce entre el fenol y el triclorometano (47):

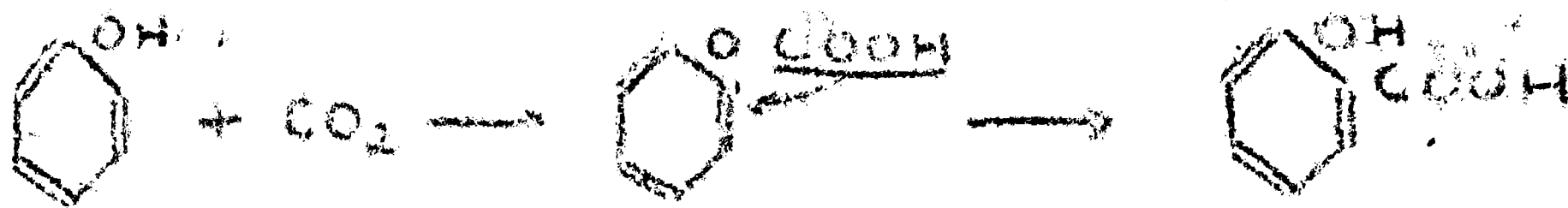


Por el contrario, la reacción entre el fenol y el metanol no da una reacción de sustitución en el núcleo, sino el reemplazo del grupo oxhidrilo.

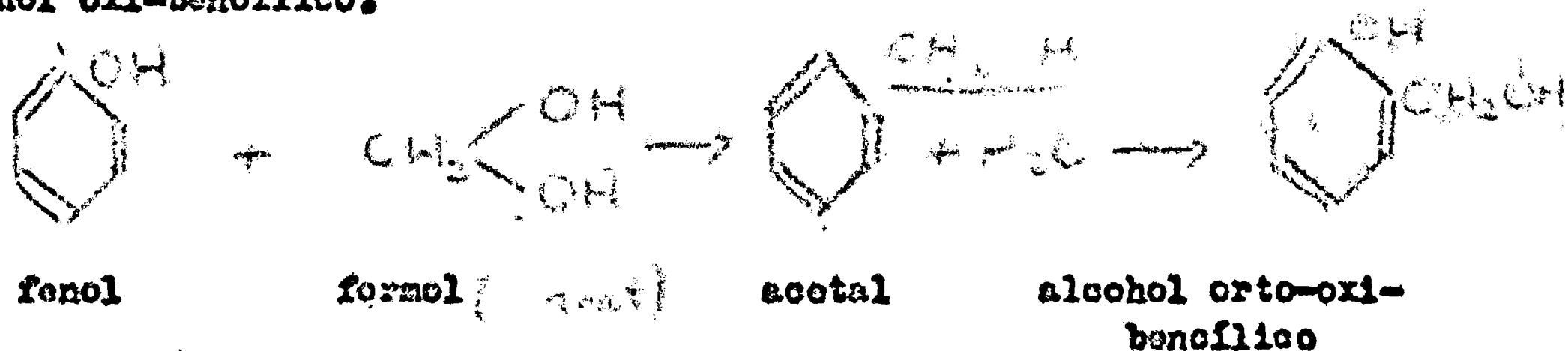


anisol ó fenil-metiléter.

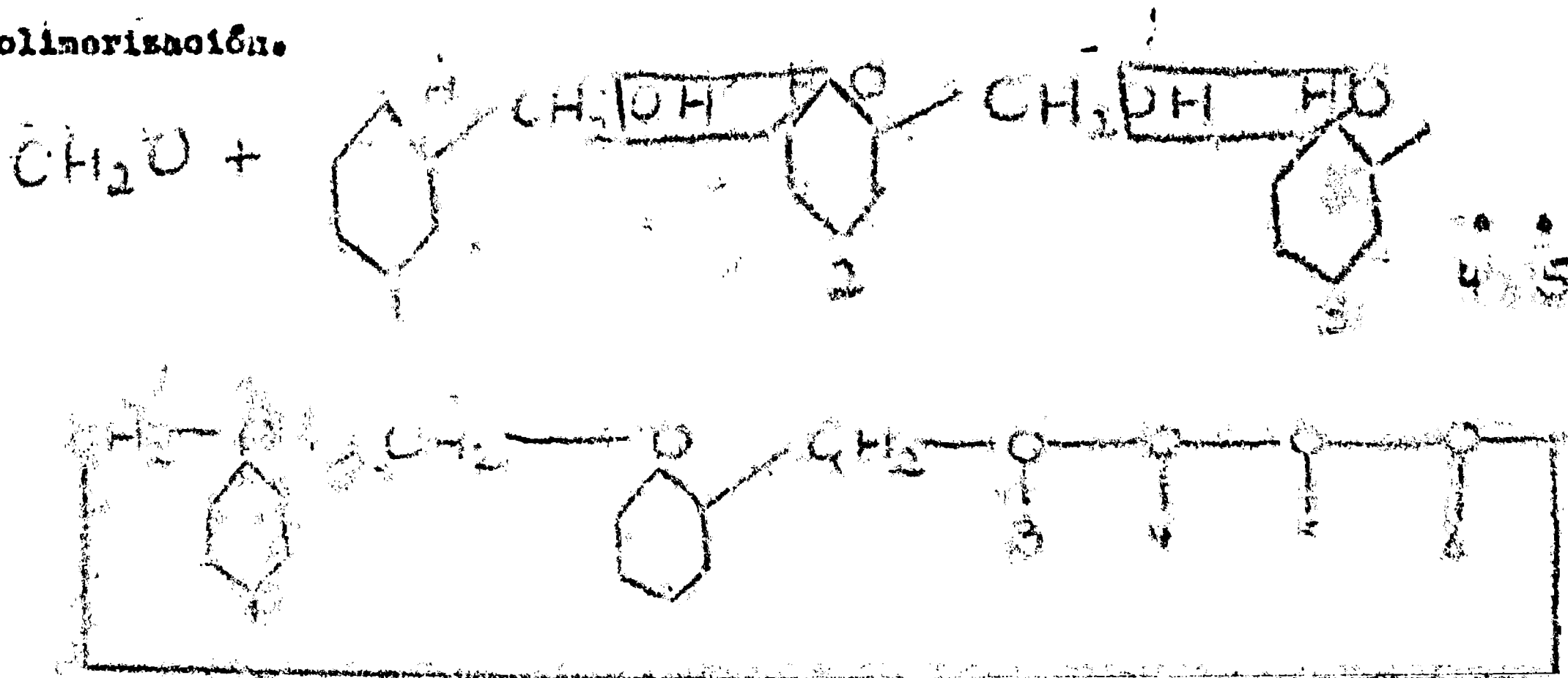
Es de hacer notar, sin embargo, que en la síntesis de Kolbe se puede considerar una posición intermedia de sustitución del grupo oxhidrilo:



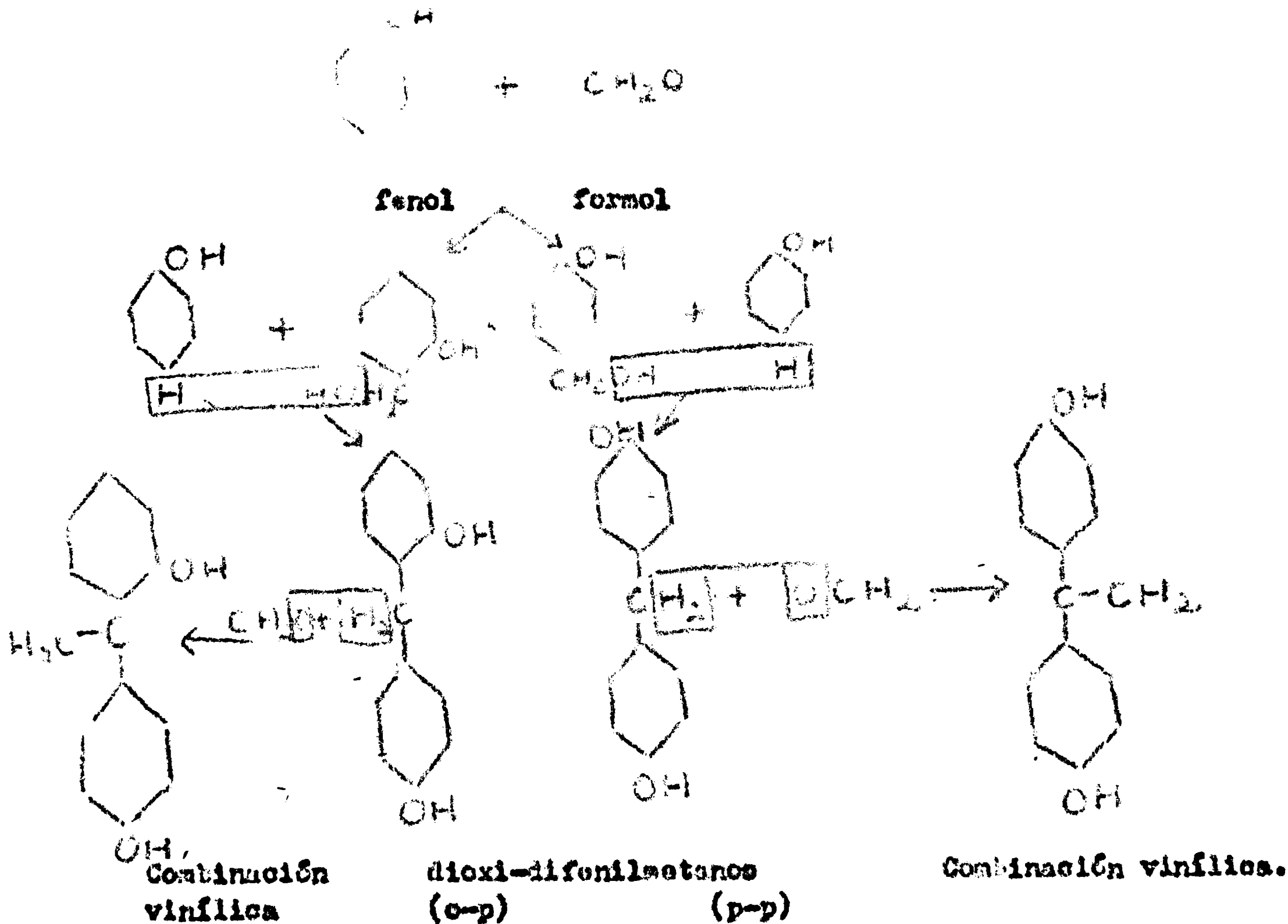
y es por ello muy probable, que también la reacción entre el fenol y formol da lugar primariamente a un producto (acetal) que luego se transformaría en alcohol oxi-bencílico.



Baekeland suponía a su vez, que en la formación de sustancias resinosas por reacción entre fenol y formol las uniones de tipo metilal (C-O-C). Llegó a concluir, que se obtenía una cadena de 6 núcleos fenólicos, que se derivaba de 6 moléculas de un alcohol primario y de una molécula de formol. Baekeland (48) afirmaba, que esta cadena poseía tendencias de polimerización.



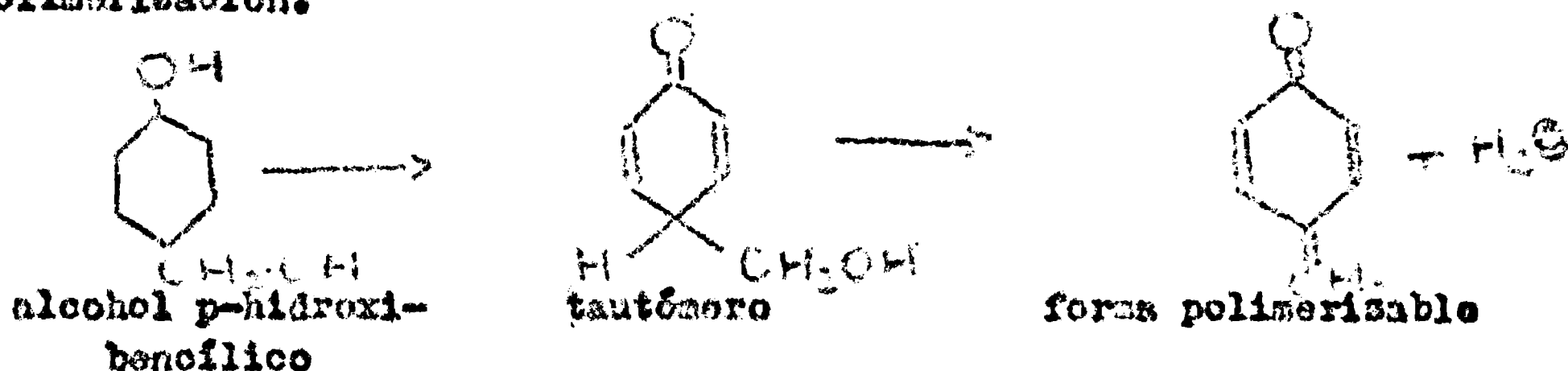
Cuando pudo demostrarse posteriormente, que en esas uniones del tipo "novolaca" existían por lo menos intermedariamente uniones dioxi-difenilmetano (p-p), (o-p) (49), ya proponía Backeland una teoría nueva donde suponía, que el grupo puente metileno reacciona con otra molécula de formol dando una unión de tipo vinílica con tendencia de polimerización.



Suponía además Backeland, que el difenilolmetano se obtenía por formación intermedia de fenolmetilol, que puede aislarse según el método de Marasse (31) y Lederer (30).

Puede apreciarse, que las diferentes hipótesis sobre la formación de dichas resinas consideran la liberación de agua.

Una hipótesis unilateral trata de demostrar, que se obtienen moléculas de alto peso molecular casi exclusivamente por polimerización(50), exceptuando la reacción primaria de combinación fenol-etilol. Habría en este caso una tautomería y subiguiente liberación de agua formándose una combinación quinoida altamente saturada, que presentaría una gran tendencia de polimerización.



Conocemos además una teoría de Raschig (51), que explica la formación de resinas por una multicondensación, y que se acerca mucho a las teorías modernas.

Hönel (23), por su parte, hace notar, que alrededor del año 1929 que todos los resoles derivados de fenoles con solo dos lugares reactivos (o, o, p, con respecto al grupo -OH fenólico) se diferencian de sobremanera de los resoles que derivan de fenoles que poseen más de 2 lugares no substituidos. No existe ninguna teoría de polimerización, que pueda explicar esta diferencia, y es por ello que Hönel nunca llegó a concordar con las teorías precitadas.

Las combinaciones polietilólicas, que se derivan de fenoles parcialmente substituidos (que deben ser considerados como tipos especiales de resoles) dan productos de reacción homogéneos, cuando reaccionan con colofonia o aceites secantes, (52). Los fenómenos de reacción típicos de estas combinaciones comienzan a manifestarse alrededor de los 150°C. Siguiendo posteriormente el calentamiento hasta los 200°C se produce una transformación irreversible, que finaliza a los 230°C aproximadamente. Esta reacción es característica y no ocurre con las resinas fenólicas del tipo novolaca.

Una conclusión interesante sería, que la principal diferencia entre resoles y novolacas en su reacción con los aceites secantes estriba en los resultados mencionados.

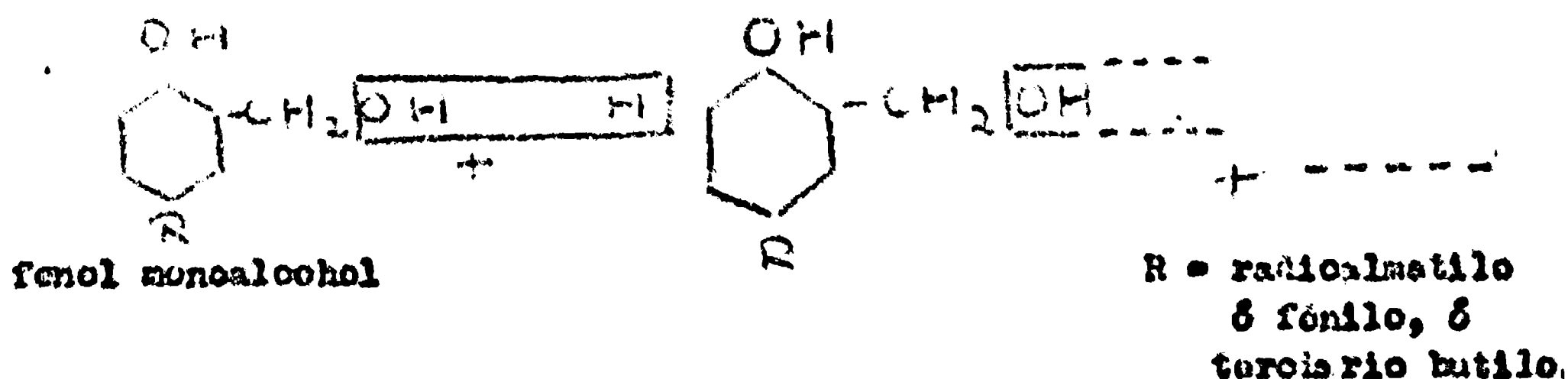
Fue comprobado posteriormente, que la formación de resinas se debe principalmente a reacciones de condensación y no de polimerización, (53) (54).

Ha sido demostrado por Köbner (55), que de las novolacas no solo es posible aislar combinaciones del tipo difenilolmetano, sino también combinaciones análogas de varios núcleos, siendo estos relacionados entre sí por puentes metilénicos.

Meyer y Mark (56), y más tarde Houwink (57), han determinado, que las reacciones de condensación son primordiales en la formación de resinas del tipo fenol-aldhído.

Scheiber y Barthel (58) han realizado investigaciones muy interesantes determinando, que aún tomando como productos de partida resoles de distintos fenoles, la formación de resinas se debe a reacciones de condensación.

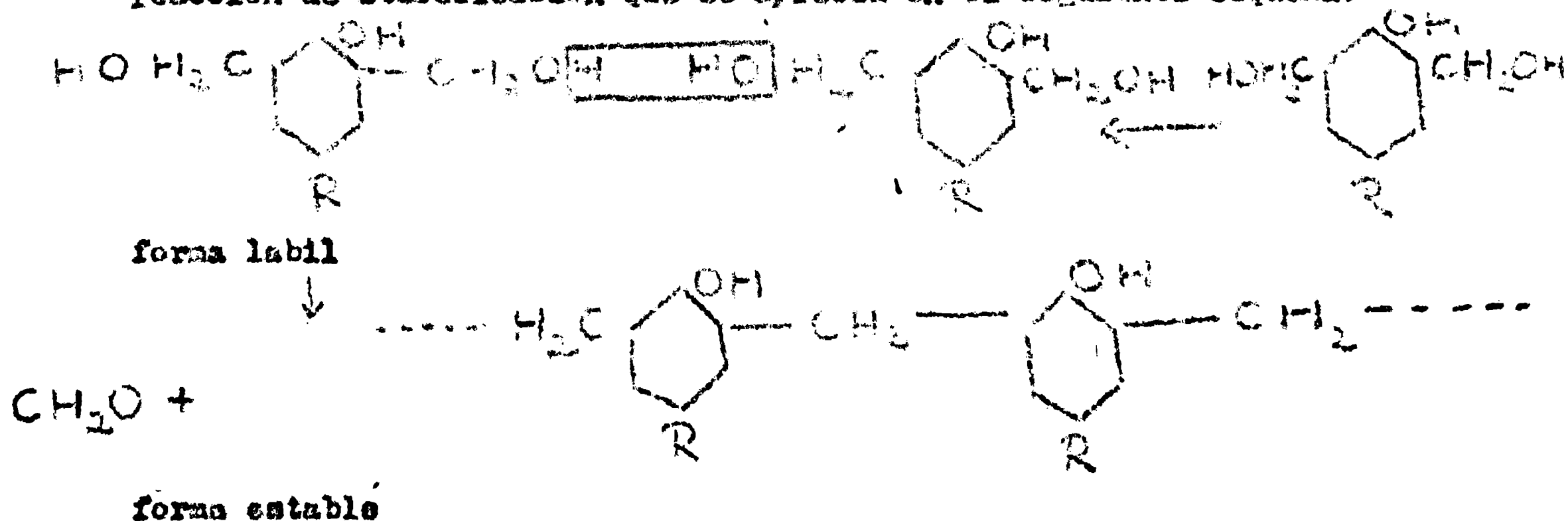
Actualmente se puede considerar, que en la formación de novolacas y resinas primero se producen combinaciones del tipo metilol, y que posteriormente, y debido a que estas combinaciones son muy inestables en medio ácido, en que se encuentran, reaccionan fácilmente con otro núcleo fenólico o combinación monometilólica de este. La representación de la resinificación de un fenol sustituido es la siguiente:



Cuando se trabaja en medio alcalino (alta concentración de iones OH) es muy sencillo aislar estas combinaciones metilol o polimetilol de bajo

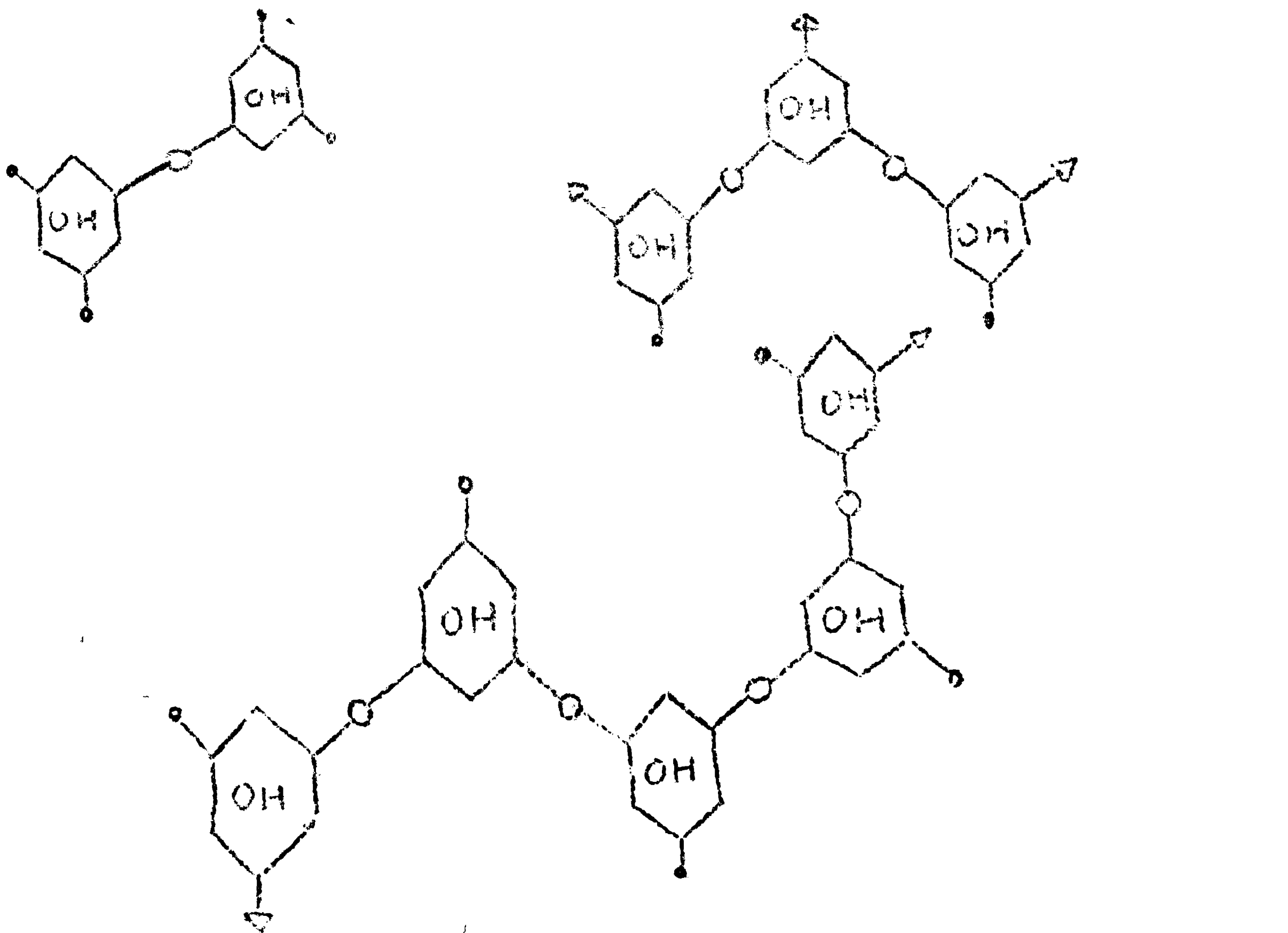
peso molecular. Sin embargo, estas combinaciones son altamente reactivas. Por calentamiento, o por agregado de ácidos fuertes, se llega a los productos de condensación de extrema longitud de cadena. Puede notarse del esquema, que debe estar unida por lo menos una molécula de formol con una de fenol para obtener productos de cadena larga. Cuando estos productos se calientan a temperatura elevada se libera una molécula de formol correspondiente a un grupo metilol (solo en el caso de productos de condensación formados exclusivamente por combinaciones dimetilólicas). Esto fué demostrado para el caso del p-cresoldialcohol por los autores antes citados.

Recientes trabajos de Pinke y colaboradores (59) han demostrado que al calentar combinaciones del tipo dimetilólico, y para el caso especial de homólogos superiores del p-cresol, se libera primero agua, pero al proseguir el calentamiento hay liberación de formol. Es por ello, que se supone, que la formación de resinas de bajo peso molecular en el caso de un cuidadoso calentamiento de combinaciones dimetilólicas se debe a una reacción de esterificación que se aprecia en el siguiente esquema:



Las resinas de bajo peso molecular con ligaduras de tipo éter pueden ser consideradas como forma labil y contienen la misma cantidad de formol combinado, que la combinación dimetilol inicial. Por posterior calentamiento se produce una liberación de formol, llegándose a la forma estable, donde solo hay uniones de tipo C-C-C. De esta manera resulta fácil de entender,

por que una resina de bajo peso molecular, que se obtiene por calentamiento cuidadoso de la combinación dimetilólica, posee el mismo efecto endurecedor que dicha combinación dimetilólica. Al tratar con cuidadoso calentamiento la combinación dimetilólica, ó la resina labil obtenida, en presencia de aceite, se comprueba, que en el caso del calentamiento con aceite la cantidad de formal liberada es menor que para el caso del calentamiento sin aceite. Las investigaciones anteriores sin embargo no han prosperado lo suficiente como para enunciar un mecanismo de reacción definitivo. Pero parece ser, que tanto los grupos metilol como los grupos lábiles de tipo éter juegan un gran rol en la oleoreactividad de los resoles.



↑ Grupo metilol
o Sustituyente

O Grupo
relacionante

Esta representación muestra el esquema de estructura de combinaciones polinucleares, que pueden formarse a partir de un fenol (ó combinación diacetilónica) con solamente 2 posiciones reactivas (el grupo $-OH$ fenólico debe suponerse en una posición distinta que la representada por las tres pequeñas rayas, siendo estas las que representan las posiciones reactivas).

Los $-O-$ representan grupos acetilónicos^δ del tipo éter. Los puntos son sustituyentes, que se encuentran en una posición reactiva del fenol. Las pequeñas rayas, como ya dicho, muestran las posiciones reactivas, que están a disposición o que de lo contrario llevan un grupo metilo. Puede observarse en este esquema, que solo existen 2 lugares propensos a reaccionar con otras combinaciones polinucleares (independientemente del número de núcleos del grupo inicial). Existe una relación inversa entre tamaño molecular promedio y cantidad relativa de lugares reactivos por unidad de peso. Por calentamiento de un producto de condensación de este tipo con un aceite ó con colofonia se movilizan los H libres de estos para reaccionar con los lugares libres antes mencionados, produciéndose la incorporación de moléculas de aceite ó colofonia en el complejo resinoso. Es por ello fácilmente comprensible, que en el caso de un exceso insuficiente de aceite no produce una falta de átomos de H intercambiables, pudiendo ocurrir en algunos casos ciertas formas de heterogeneidad.

Hilditch (60) demostró en forma irrevocable, que en el caso de unión entre ésteres de ácidos grasos y *p*-cresol dialcohol se produce una reacción química. Puede suponerse, que al utilizarse un gran exceso de ésteres de ácidos grasos se produce una reacción cualitativa reversible aunque se utilice ésteres de ácidos grasos saturados. Se demostró posteriormente, que dicha reacción es cuantitativa.

Estas experiencias se limitan al caso del *p*-cresol dialcohol, que como se ha visto representa una sustancia con propiedades límites negativas en este sentido. La explicación de Hilditch es que existe una condensación en las posiciones no saturadas del éster, mientras que en el caso del éster

saturado se produce una transesterificación. Se puede ver además de la representación anterior, que se obtienen cadenas mayores y más completas cuando no hay sustituyentes en el fenol. En este caso, la cantidad de posiciones, que poseen facilidad de reacción se aumenta de 2 a un número mayor, que se incrementa a medida que aumenta el tamaño de la molécula. Siendo n el número de anillos de la molécula, es $n+2$ el número de posiciones reactivas. Puede verse a su vez, que el fenol con una sola posición reactiva lleva únicamente a una combinación de 2 núcleos (61), siendo un ejemplo para ello el 1-5-6 xilenol. Estas sustancias no poseen caracteres de resol pudiéndose apreciar esto por su comportamiento frente a aceites ^{Los} ó standoil. fenoles que no se encuentran sustituidos en posiciones reactivas, o sea, que están sustituidos en posición meta (m-oresol ó 1-3-5 xilenol) muestran una tendencia a polimerizar en la reacción con el formol que es mayor que la tendencia de polimerización del fenol con el formol. Esto también es válido para las combinaciones poli-etilólicas de los fenoles antes citados (m-oresol y 1-3-5 xilenol).

Ciertas investigaciones realizadas por Könel (23) han mostrado, que la tendencia de resinificación de un resol se hace tanto mayor cuanto mayor es el sustituyente en posición meta (62). Afirma además, que los grupos metilol del resol juegan un papel muy importante en la reacción reversible entre resol y aceite.

A su vez Shreve y Golding (63) afirman en un estudio particular de las resinas fenólicas solubles en aceite, que:

El pH más favorable para la condensación final se encuentra entre 5 y 6.

Las resinas condensadas en medio alcalino tienden a ser infusibles e insolubles, dependiendo ello del tiempo de condensación.

Las resinas ácido-condensadas se mantienen constantemente termo-plásticas.

El uso de catalizadores tales como hidróxido de sodio, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido oxálico resultó ser el más satisfactorio.

Las temperaturas, a las cuales fueron llevadas las resinas antes de descargarlas influyeron en forma notable sobre los respectivos puntos de fusión.

Cuanto mayor la relación formol-fenol tanto más reactivas en aceite y menos solubles resultan las resinas.

El índice de reactividad de los fenoles con formol puede ser previsto aproximadamente de acuerdo al grupo sustituyente en el núcleo fenólico. Así una cadena alifática corta, ó fenoles sin sustitución alguna, producen una rápida condensación. En cambio, la presencia de grupos cíclicos es índice de una actividad menor. Entre estos extremos están comprendidos los compuestos de cadenas alifáticas largas. Puede afirmarse, que la reactividad es inversamente proporcional a la longitud de la cadena sustituyente.

Es de notar, que las resinas ácido condensadas son de color más claro que las obtenidas en medio alcalino; sin embargo, estas últimas son más estables en cuanto al color se refiere.

Groth (24) afirma que las resinas sintéticas comienzan a aparecer prácticamente con las resinas fenólicas, siendo estas las que aún hoy en día presentan las propiedades favorables para la mayoría de las industrias. Dichas resinas son además las más importantes desde el punto de vista cuantitativo.

Hace notar, que la técnica en general, adopta en general las "resinas fenólicas típicas", tanto para uso de impregnación ó encolado como para aislaciones eléctricas, masas de prensar, laminados, etc. Contrariamente puede afirmarse, que en el campo de los barnices los elementos resinosos principales son las "resinas fenólicas modificadas". Dichas resinas se derivan de la amplia y extensa gama de posibilidades de reacción de las

resinas fenólicas, y han contribuido a desarrollar en forma preponderante todo lo que se refiere a barnices.

Se detallarán a continuación en líneas generales la formación y propiedades de las resinas fenólicas para barnices, dado que dicho tema merece nuestro interés especial.

Las características particulares de la componente "fenol" débense principalmente a su reactividad. Esta reactividad no puede ser explicada del todo, si no se considera el fenol en forma de hidroxibenceno en cuanto a sus propiedades se refiere. El benceno, cuya fórmula típica ha sido estructurada por Kekulé, es un compuesto muy estable probablemente debido a su equivalente distribución de las cargas electrónicas. Por efectos de la introducción del átomo de oxígeno queda muy alterada la simetría de la distribución de estas cargas. La movilidad del átomo de H del grupo $-OH$ es la que produce el carácter ácido del fenol. Si además se considera, que el grupo $-OH$ es un sustituyente de primera clase, y que por ello orienta a los otros sustituyentes hacia las posiciones orto y para, se explica dicha reactividad.

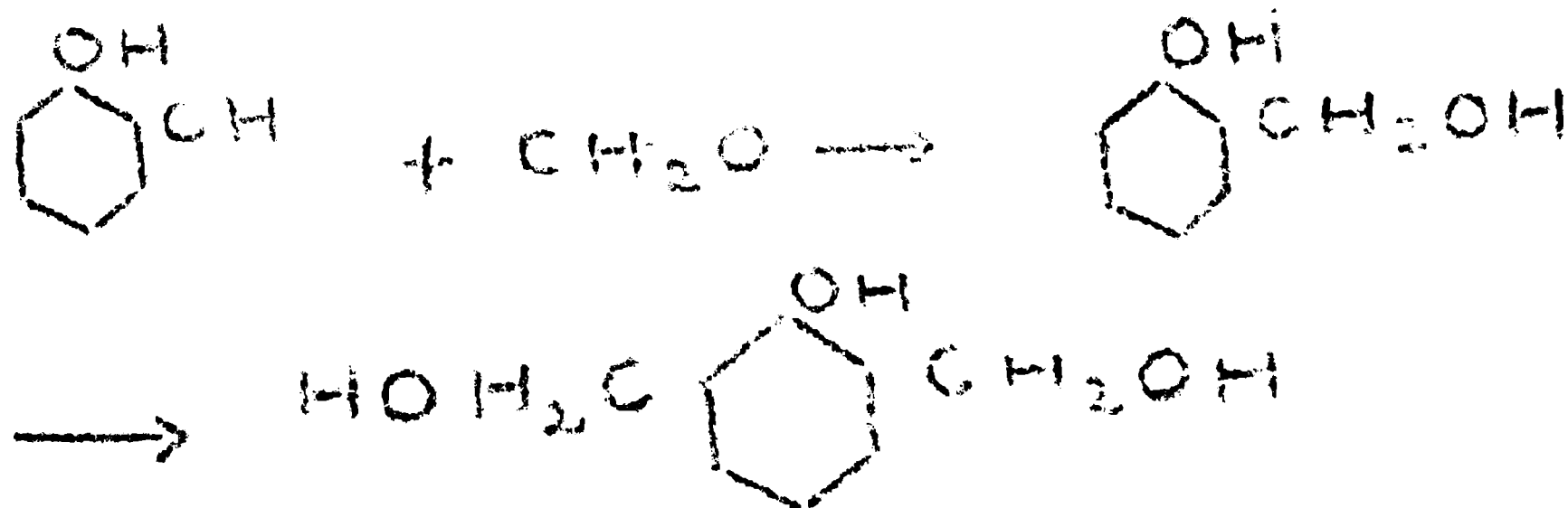
En el caso de la reacción entre fenol y formol debe distinguirse primeramente, si se trata de una reacción en medio ácido o alcalino.

Al producirse la reacción en medio ácido, y con la intervención de pequeñas cantidades de ácidos orgánicos ó inorgánicos, se llega a la obtención de las resinas termoplásticas: "novolacas". Estas resinas son solubles en alcoholes, cetonas, éteres y ésteres, y son fundibles por calentamiento. Pueden ser transformadas en resinas termo-endurecibles por agregado de nuevas cantidades de formol ó sustancias liberadoras de formol. Estas novolacas se utilizan principalmente en la manufactura de los polvos de moldeo, mientras que en el campo de los barnices pueden sustituir en ciertos casos a la gualaca (en algunas de sus propiedades), sin igualar, sin embargo, a esta resina natural en todas sus características. Los barnices duros de este tipo se utilizan como barnices modelo,

mientras que los de dureza intermedia pueden combinarse con las lacas de acetilcelulosa. Los barnices de novolacas (solución alcohólica) suelen usarse para fondos impidiéndose el ataque por solventes del tipo nafta ó benceno.

Desde el punto de vista técnico resultan ser de mucho mayor importancia las resinas fenólicas de condensación alcalina, que en su primer estado se denominan resoles. La condensación se realiza en presencia de solución de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, etc., siendo en todos estos casos el fenolato alcalino el portador de la condensación. En algunos casos la cantidad de hidróxidos llega a tal magnitud cuantitativa, que ya no puede hablarse de catalizadores.

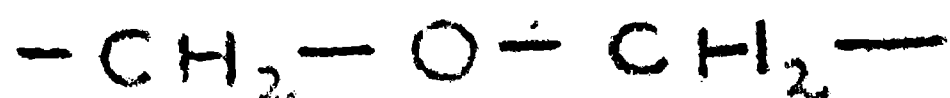
El primer paso de la reacción fenol-formol es siempre una reacción de adición y no de condensación (medio alcalino). El fenol, respectivamente fenolato, adiciona formol y da lugar a uno ó varios grupos metilol.



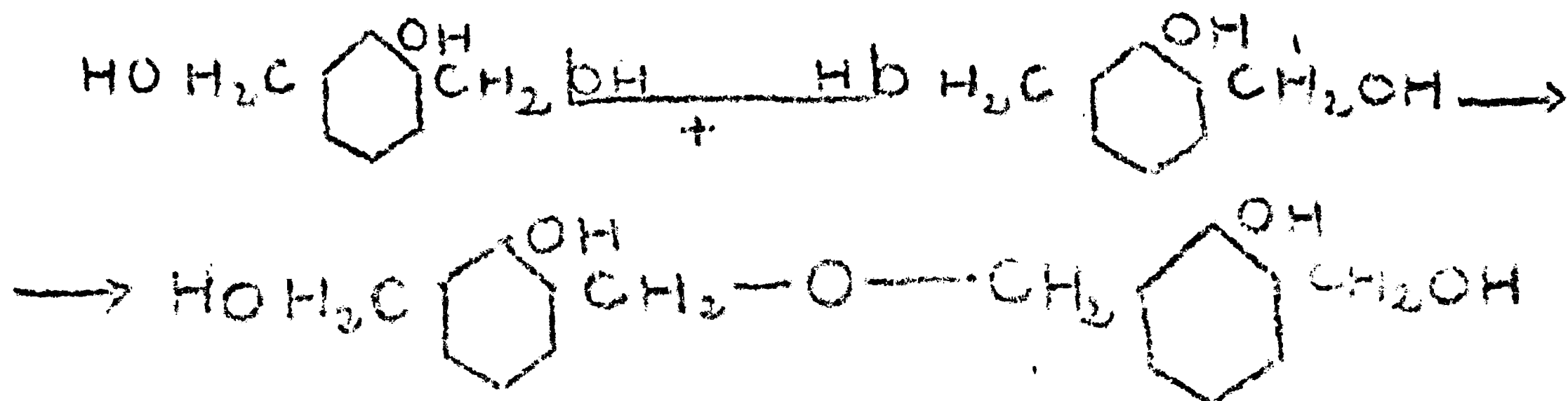
Dicha adición se produce sobre las posiciones orto y para. Estas combinaciones metilólicas se llaman alcoholes fenólicos, siendo a su vez muy reactivos. Del fenol puro no se ha podido aislar hasta ahora un alcohol fenólico, siendo esto posible, sin embargo, en el caso de fenoles p-sustituidos. Ya hemos afirmado, que han podido ser aislados combinaciones mono- y di-metilólicas perfectamente cristalizadas.

Se citarán ahora las diferentes maneras de reaccionar de las resinas fenólicas.

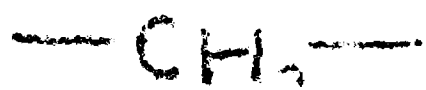
a) El puente metilenoéter.



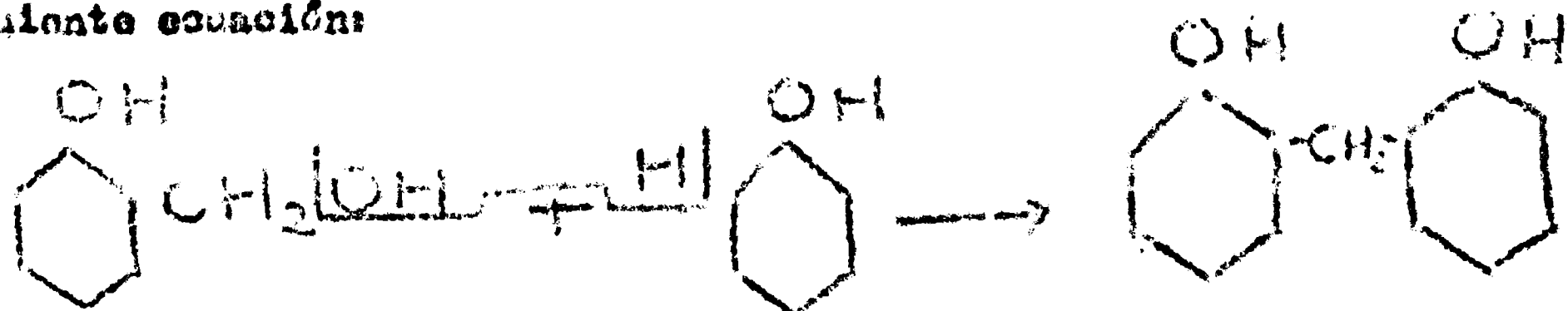
Esta unión se produce fácilmente entre grupos metilólicos en posición orto. El puente es inestable, existiendo además la esterificación de los grupos metilol con otros alcoholes, siendo esta reacción la base de la fabricación de resinas fenólicas endurecibles, plastificables y solubles en hidrocarburos aromáticos.



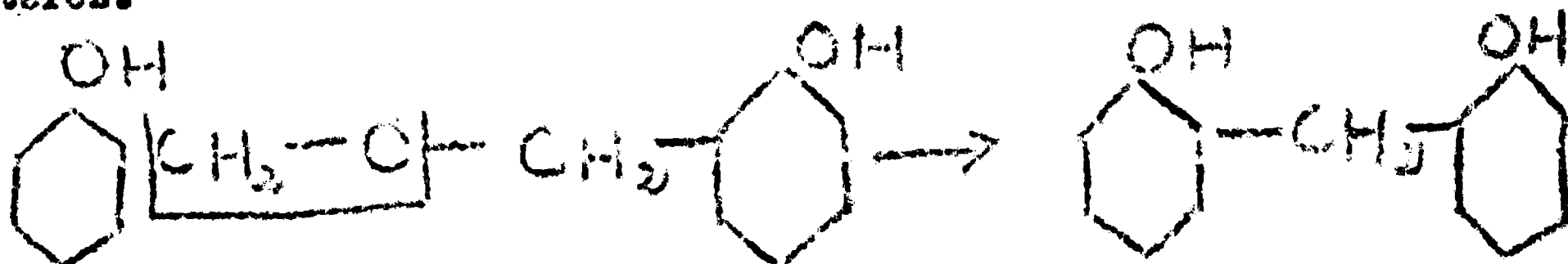
b) El puente metilénico.



Esta unión es la que se conoce desde más antiguo y juega un rol muy importante en la teoría de las resinas endurecibles. Se forma esta unión al reaccionar grupos metilólicos con átomos H libres y reactivos de otros núcleos fenólicos, produciéndose siempre liberación de agua, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Dicho puente puede producirse además por liberación de formol en metilenoéteres.

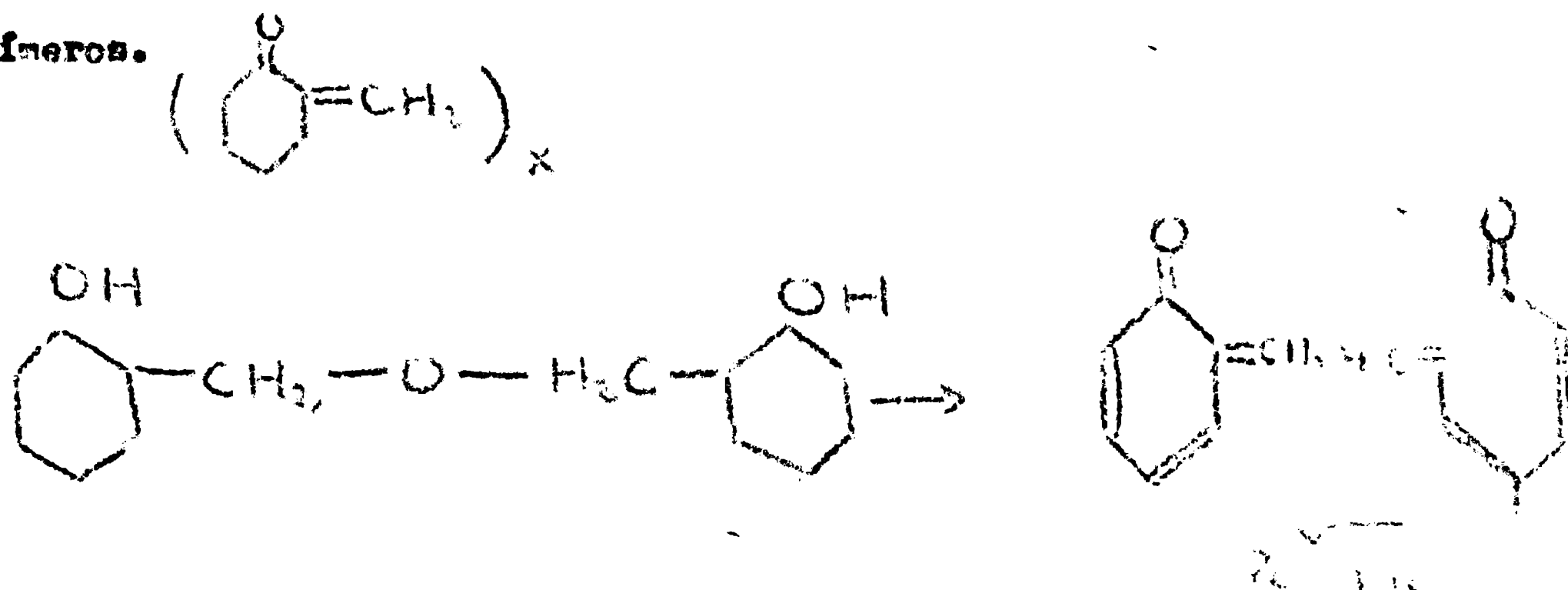


El puente metilénico se diferencia del puente metilenoéter por su

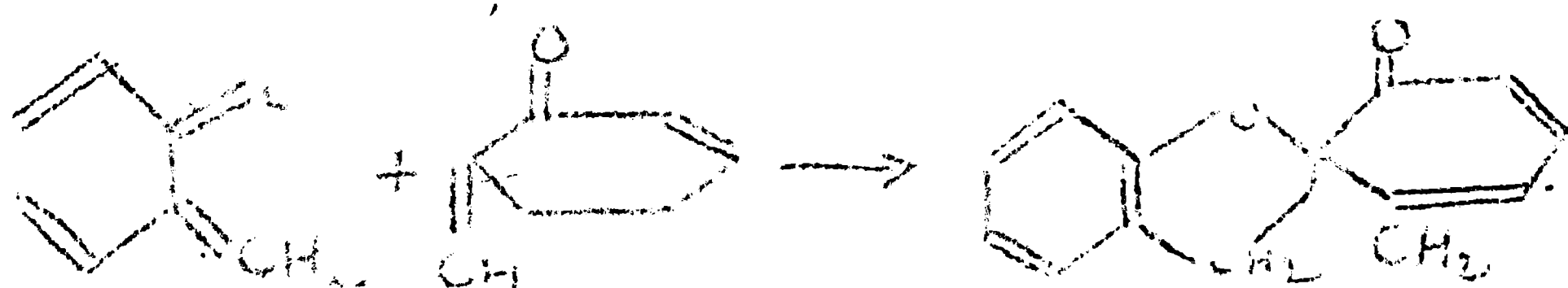
gran reactividad.

e) Los quinonostilos.

Es esta otra forma de unión de los núcleos fenólicos para obtener moléculas de elevado peso molecular. Los quinonostilos se obtienen de metilénésteros por liberación de agua, y se unen en forma de dímeros y trímeros.



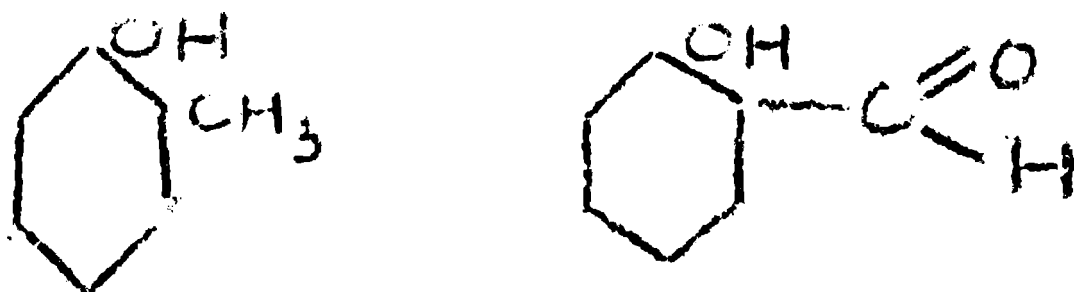
En la forma polimérica del o-quinonostilo se discute una formación de ésteres quinólicos cíclicos, que estarían ensamblados en el complejo molecular y se formarían durante el endurecimiento de las resinas fenólicas.



Esta unión polimérica de los quinonostilos no es de tipo estable ó definitivo, pues por calentamiento se producen reacciones de oxidación y reducción, que llevan a otros cuerpos fenólicos.

d) Unión de puente etilénico.

Las uniones del tipo anterior pueden sufrir transformaciones en las cuales se admite la posibilidad de formación de metilfenol (cresol) y aldehidos fenólicos, respectivamente oxibenzaldehidos.



Es así como puede apreciarse, que las formas de unión de resinas fenólicas termoendurecibles, ó ya endurecidas, transcurren de la manera más variable. En las diferentes resinas fenólicas y sus productos de polimerización se producen dichas transformaciones de una manera muy diferente. No existen resinas, que posean una sola forma de unión, pues siempre aparecen diferentes uniones, siendo las más importantes las que poseen el grupo metilénico y el grupo metilenoéter.

RESINAS FENÓLICAS DE IMPORTANCIA TÉCNICA.-

Es de notar, que en el campo de los barnices todas las resinas fenólicas tienen su importancia. Se suele clasificarlas sistemáticamente tanto en base a su composición química, como también del punto de vista de su aplicación técnica. A parte de las resinas fenólicas modificadas del tipo clásico puede citarse como grupo muy interesante el de las resinas fenólicas puras.

Los "films" de resinas fenólicas endurecibles poseen características excelentes en cuanto a resistencia a solventes orgánicos, insolubilidad, resistencia térmica, resistencia a álcalis y ácidos no volátiles; por estas razones se utilizan mucho en el campo de los barnices.-

Resinas endurecibles solubles en alcohol.-

Tienen su importancia en la industria electrotécnica, y encuentran su aplicación directa en papeles laminados y tubos de elevado poder dieléctrico. Estos barnices se obtienen por solución de la resina en alcohol etílico. Por sus propiedades pueden compararse con la goma-laca natural aventajándola en ciertos casos.

Presentan estas resinas a veces olor desagradable. Los colores varían del amarillo hasta el marrón oscuro. Estos barnices tienen el inconveniente, que horneados rápidamente a elevadas temperaturas presentan en su superficie burbujas y fisuras.

Estos inconvenientes pueden ser obviados con el agregado de plastificantes. Este método se utiliza en todos los casos de sustancias poco elásticas, presentando sin embargo sus dificultades en el caso de resoles alcohol-solubles, por cuanto los plastificantes comunes no son solubles en los "films" endurecidos de aquellos y exudan durante el proceso del horneado.

Más conveniente resulta en estas circunstancias el uso de alcoholes de punto de ebullición más elevado. El butanol, ciclohexanol, etc., favorecen el proceso de endurecimiento durante el horneado.

Debido a la elevada resistencia a la temperatura de las resinas fenólicas se pueden obtener films horneados a 300°C ó aún mayores temperaturas, siendo estos muy resistentes a los diversos agentes deteriorantes (solventes, álcalis, ácidos).

Resinas fenólicas endurecibles por ácidos.-

Las resoles, además de poder ser endurecidos por el calor, pueden pasar a un estado de endurecimiento por la influencia de catalizadores. Como tales se presentan aquellas sustancias, que ya han tenido anteriormente su influencia en el proceso de formación de las resinas. Estas sustancias son los álcalis y los ácidos, siendo sobre todo estos últimos los que han tenido una aplicación muy grande en la industria de los adhesivos (de resinas sintéticas), endurecibles en frío. Por este motivo se incrementó el estudio para obtener barnices endurecibles en frío. Los resoles, que se conocen desde hace mucho tiempo, servían antiguamente para estos propósitos, pero presentaban inconvenientes tales como amarilleo, olor, etc. Ha por ello, que se desarrollaron resoles con alta resistencia a la luz, y que cumplan con la condición de ser endurecibles, pudiéndose utilizar en los barnices para madera. Para metales se utilizan los mismos barnices con catalizadores apropiados (ácido fosfórico).

El procedimiento de aplicación es el siguiente: Se agrega a un barniz (resol) una cierta cantidad de ácido o de sustancia liberadora de ácido antes de su aplicación. Dichos barnices tienen una vida limitada, pues presentan una tendencia a la formación de goles. Se ha conseguido, sin embargo, y debido a un estricto control de relación entre solventes, obtener barnices de larga vida, y que después de un tiempo de aplicación tienen una resistencia elevada al agua y a los demás agentes atmosféricos.

Resinas fenólicas hidro-solubles.-

Se obtienen en base a la reacción fenol más formol en ciertas condiciones atenuadas, considerándose las desde el punto de vista químico como fenolalcoholes. Se utilizan estas resinas en el ennoblecimiento de maderas y como sustancia ligante para plásticos. Se hicieron ensayos para utilizarlas en barnices al horno, pero no se comprobó, que debido al agua, que contienen se producen ciertas irregularidades en la formación de los "films". Dichos inconvenientes se subsanaron por el agregado de alcohol, triacetina o glicerina, y se cree, que un estudio sistemático de las sustancias mojantes dará la clave para utilizarlas como barnices al horno.

Resinas fenólicas solubles en hidrocarburos aromáticos.-

Dichas resinas se producen por reacción de formol y fenol en presencia de catalizador ácido, obteniéndose en primer lugar el fenolalcohol. A temperaturas superiores reaccionan los grupos metilol con alcoholes (eterificación), siguiendo el proceso de condensación. Dichas sustancias, que en sus principios fueron alcohol-solubles, pasan a ser solubles en hidrocarburos aromáticos. El endurecimiento queda disminuido debido a la existencia de grupos metilólicos, y es por ello, que deben ser horneadas a elevadas temperaturas y por tiempo prudencial. Las películas de estas resinas son brillantes y de elevada dureza. Según la sustancia fenólica empleada se

obtienen resinas de diferentes propiedades, dependiendo de estas su comportamiento químico y físico.

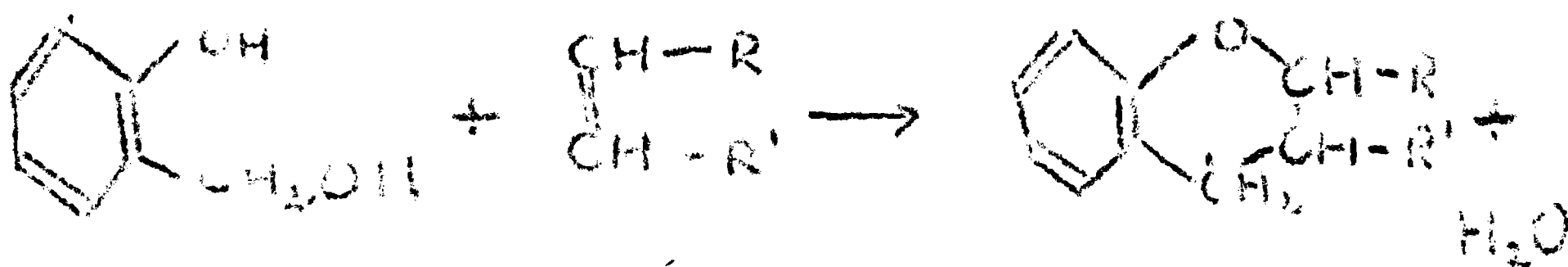
Resinas fenólicas plastificadas.-

Los resoles solubles en hidrocarburos aromáticos comprenden un grupo especial, que se denomina resinas fenólicas plastificadas. Los resoles plastificados, de acuerdo a la selección de las sustancias iniciales y condiciones de reacción son muy diferentes en cuanto a sus propiedades de aplicación se refiere. Todos ellos poseen en común la elevada resistencia de sus películas horneadas, siendo estos films muy elásticos y de gran adhesión. Los ácidos grasos de aceites secantes pueden conferir a estas sustancias un aumento en sus propiedades secantes al aire, habiéndose obtenido resinas fenólicas de elevadas propiedades de secado. Sus aplicaciones principales se encuentran en el campo de : Resinas de secado al aire, barnices al aceite para exteriores, sustancias preservadoras de la oxidación y en combinaciones con lacas a la nitrocelulosa.

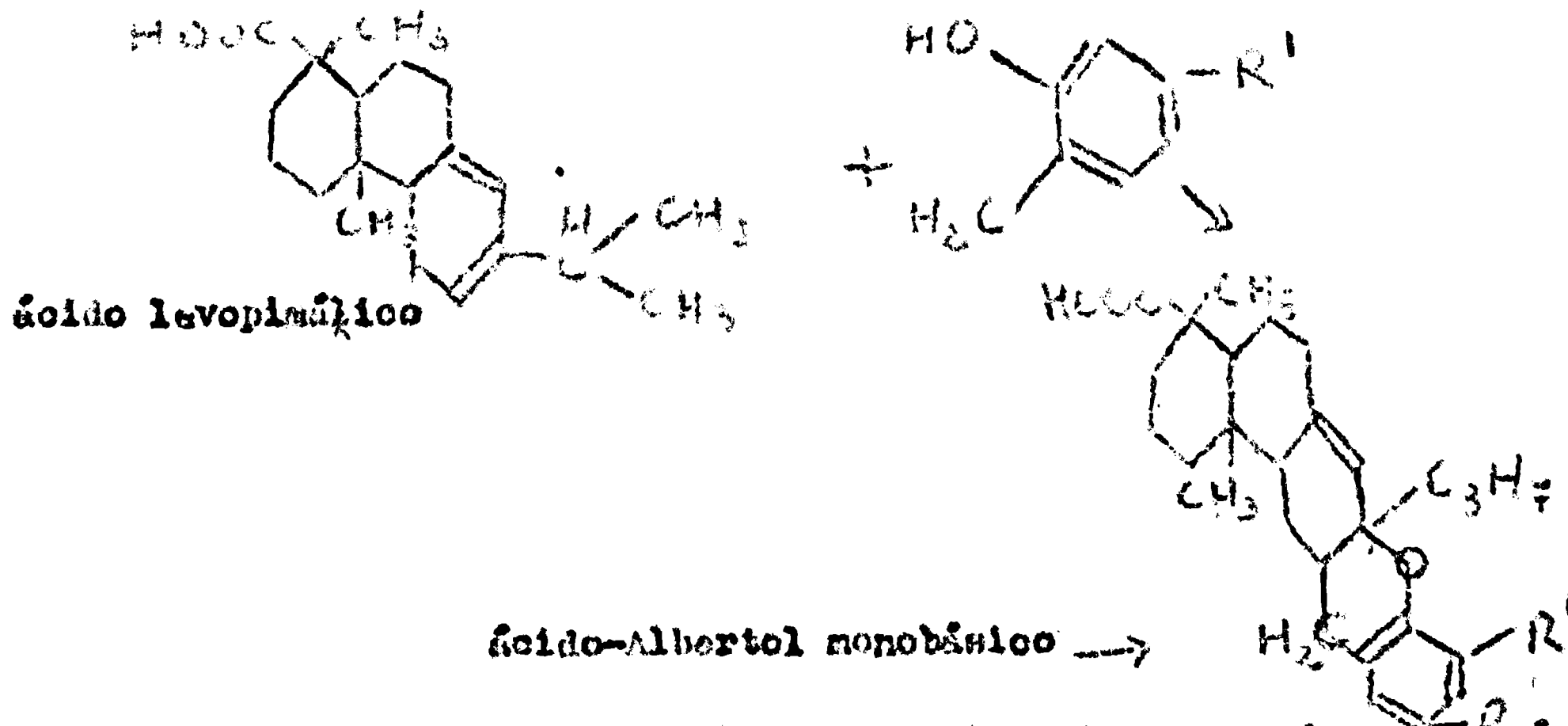
Resinas fenólicas modificadas por colofonia.-

Al tratar las resinas solubles en hidrocarburos aromáticos, y también las plastificadas, estamos ya en el campo mucho más amplio de las resinas fenólicas modificadas. Estas, en un sentido más restrictivo, serían las que poseen como componente modificante colofonia. Estos productos se conocen bajo el nombre de copales artificiales. Los dos componentes más importantes de las resinas fenólicas modificadas son por una parte los condensados fenol-formol y por otra los ácidos resinicos naturales. Estos últimos son provistos por la colofonia, y de acuerdo a su composición química son ácidos terpénicos no saturados monomoleculares. Poseen un carácter químico altamente no-saturado, y por ello una elevada capacidad de reacción, que se aprovecha frente a las resinas fenólicas endurecibles. Al reaccionar

los dos componentes se obtienen ácidos resinosos menos no-saturados de elevado peso molecular y de diferentes características químicas. Estos ácidos resinosos sintéticos se denominan ácidos-Albertoles, y en su formación tienen un papel muy importante las dobles ligaduras de los ácidos resinosos iniciales, en especial las del ácido abiótico ó abietínico. Para aclarar el mecanismo de reacción entre resoles fenólicos y colofonia (ácidos resinosos no-saturados), se han hecho diferentes experiencias, pudiendo afirmarse, que se produce la formación de un anillo heterocíclico, además de la liberación de un mol de agua por cada unidad de reacción. Así se obtienen derivados de tipo cremano, según el siguiente principio:



Esta fórmula solo reproduce el resultado sumario de la reacción siendo esta en forma total, en el caso de la obtención de los ácidos-Albertoles, la siguiente:



En el caso de los fenol-alcoholes polinucleares se ligan dos ó más moléculas de ácido abiótico. De ahí se deriva la gran importancia de los ácidos-Albertoles, como ácidos poli-carboxílicos de elevado peso molecular,

No solo por la existencia de varios grupos carboxílicos, sino por su tendencia al enlazaramiento. La reacción final de los albertoles es una esterificación con otros ácidos resinosos de elevado peso molecular, ó con polialcoholes. Debido a ello se provee la posibilidad de seguir una reacción posterior de un incremento molecular, parecida a la reacción ácido félico más glicosina.

Debido a la naturaleza resinosa de los ácidos-albertoles y de su carácter ácido (poliacarboxílico) se pueden obtener resinas sintéticas de diferentes magnitudes moleculares, siendo por ello posible obtener resinas, que se parecen a las del tipo félico ó félico resinoide; ó sea, que no funden sino que llegan solo a un estado gomoso, siendo insolubles en solventes y ácidos grasos. Para su aplicación en barnices deben usarse estas resinas, como en las resas del copal y del labar.

Como resultado de un trabajo sistemático se obtuvieron diferentes tipos de resinas con elevado intervalo de fusión, y propiedades de resistencia notables, que poseían, sin embargo, propiedades de solubilidad en solventes y aceites de acuerdo a su magnitud molecular.

Las conclusiones obtenidas en cuanto a punto de fusión, propiedades de solubilidad, posibilidad de absorción de aceites, han sido corroboradas mientras tanto, comprobándose así también la gran estabilidad de sus características químicas y físicas.

En el proceso de formación de los ácidos-albertoles se saturan en parte las dobles ligaduras de la colofonia, y por eso las resinas modificadas tienen una mayor resistencia a la oxidación, que la colofonia y resina éster. La gran dureza de estas resinas confiere a los films de barnices una elevada resistencia. Su aplicación principal es en barnices al aceite, junto con alquid, lacas y la nitrocelulosa, etc.

Pueden substituir con éxito los copales naturales. Intervienen además en los barnices de aceites de lino y tung. Son compatibles con aceites secantes y semi-secantes de origen vegetal ó animal.

Resinas alquifenólicas.-

Estas resinas se conocen desde hace más de una década y han adquirido una gran importancia paralelamente con las resinas fenólicas modificadas.

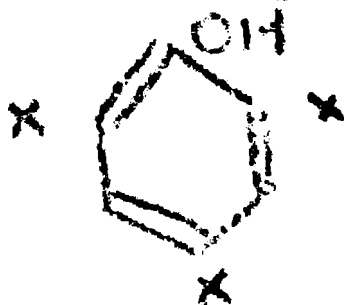
Estas resinas se obtienen por condensación de ciertos fenoles substituidos, con formol, y son solubles en grado diferente en aceites secantes. Estos fenoles substituidos se obtienen por síntesis orgánica. El nombre de alquifenólicas no indica solamente el grupo sustituyente alquil, sino también el alquilaril ó núcleos hidroaromáticos.

Las resinas alquifenólicas se espesan en forma notable por acción del calor, pero no llegan a la infusibilidad ó insolubilidad. Son de colores muy claros. Su característica principal estriba en su solubilidad en aceites grasos y sustancias hidrocarbonadas. Se observa una reacción de estas resinas con los aceites grasos entre los 150 y 200°C, que se conoce como oleorreactividad.

Antes de entrar en la descripción de nuestro trabajo práctico, resumiremos en forma concisa los principales conceptos de la química de las resinas formol-fenol, teniendo en cuenta para ello todo lo que antecede, como asimismo muchas de las conclusiones del trabajo de Wilson (22).

Las resinas sintéticas del tipo fenol-formol se obtienen al combinar estas dos sustancias.

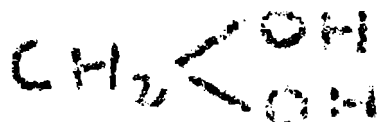
El fenol posee tres posiciones reactivas:



pudiéndose simplificar por la siguiente representación:



Al formaldehído, cuando es considerado en su forma hidratada:



posee a su vez dos posiciones reactivas, siendo su representación simplificada la siguiente:



Al reaccionar el fenol con un molarado excesivo de formaldehído (en presencia de catalizador), se produce un primer paso en esta reacción, que se debe a la unión de este último con las o-posiciones de las moléculas del fenol. Se obtienen fenolalcoholes con cadenas de 5 a 20 unidades de fenol y formal, y se observa, que el fenol actúa en estas condiciones como una molécula bi-funcional. Esto es el primer estado de resinificación, es el estado A.

Así

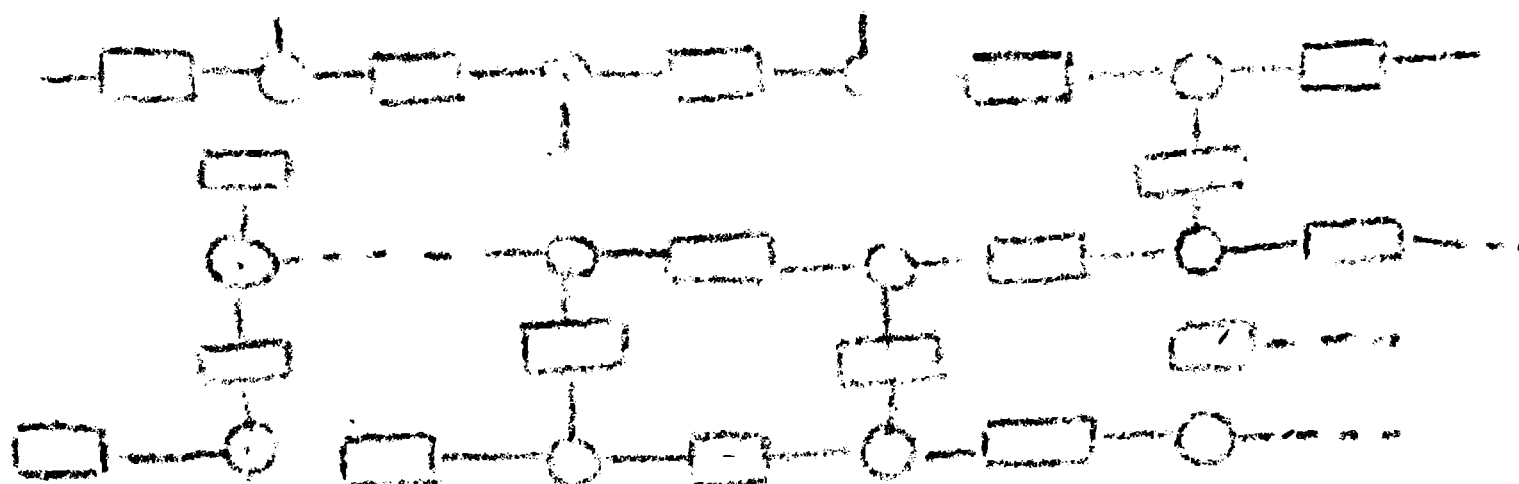


El producto, que se encuentra en este estado A puede ser líquido, viscoso o sólido, siendo además soluble en muchos solventes orgánicos, tales como acetona, alcoholes, etc.

Los productos líquidos se denominan resinas y los sólidos resinas. Lo de hacer notar, que la posición para del fenol se mantiene reactiva en forma potencial pudiendo reaccionar con más moléculas de formal. Este producto puede reaccionar a su vez con otras cadenas que se encuentran en estado A.

El estado de los productos de esta última reacción se denomina Estado B de resinificación. En este estado la sustancia es sólida, y por calentamiento adquiere a veces una consistencia muy esponjosa, pero llega a fundir.

La reacción puede proseguir hasta que todos los centros reactivos hayan entrado en acción, y se entienda en las tres dimensiones del espacio para dar una red muy compleja, que se denomina Estado C de resinificación. En este estado los productos se denominan resitas, siendo completamente infusibles e insolubles en todos los solventes. La estructura fundamental de las resitas responde al siguiente esquema:



Es de hacer notar, que es ésta una red de tipo tri-dimensional muy irregular.

Se puede comprobar, que a medida que aumenta la complejidad del producto de reacción, disminuye a su vez la solubilidad y la facilidad de fusión.

De este modo vemos, que en el estado A la resina es soluble en una gran cantidad de solventes orgánicos y funde por calentamiento, mientras en el estado B es más difícilmente soluble en los solventes orgánicos y no funde, sino que se ablanda por calentamiento, y ya en estado C la resina es insoluble en todos los solventes e infusible.

Una reacción que lleva sucesivamente por los 3 estados A, B y C, se produce cuando se hace reaccionar fenol con formal, siendo la relación molar del primero al segundo menor de 1, ó sea teniendo más formal que fenol y en cantidad suficiente para dar cadenas tri-dimensionales. En estos procesos es usual la utilización de catalizadores alcalinos, tales como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de magnesio, hidróxido de amonio, etc.

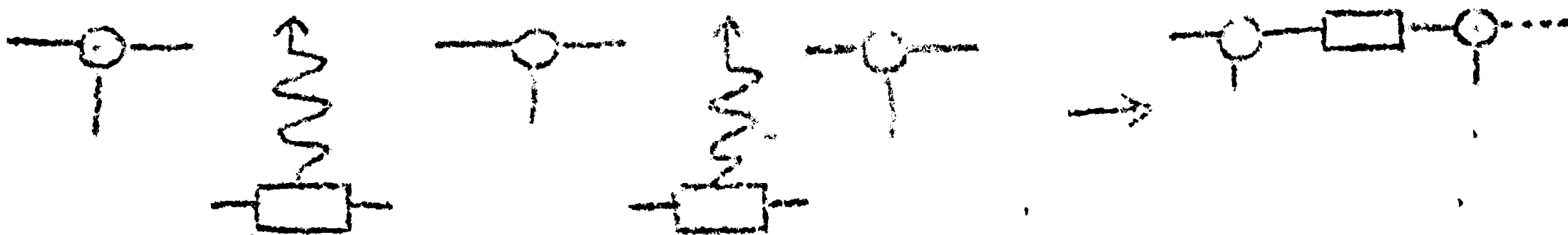
Al usar catalizadores ácidos en estas condiciones de reacción se llega a resultados no previsible.

En los procesos anteriormente descritos, el fenol se comporta, según hemos visto ya, como una molécula tri-funcional, dando por ello lugar a la formación de resinas entrecruzadas del tipo de las resinas termocurables ó termocurable.

En resumen:

$\frac{\text{Fenol}}{\text{Formol}}$ menor que 1 $\xrightarrow{\text{cat. álcalis}}$ resinas termocurables.

Utilizando en lugar de la relación anterior una relación molar fenol/formol mayor que 1, se obtienen primero cadenas del tipo A y B, pero como no existe cantidad suficiente de formol para reaccionar con las posiciones para del fenol, no se produce polimerización espacial. En estos casos el fenol actúa como una sustancia bi-funcional, debido a que no existe formol suficiente para reaccionar el tercer centro reactivo del fenol. Al ser también bi-funcional el formol, se obtienen únicamente polímeros de cadena lineal, siendo ello característico de un producto termoplástico. Podemos representar esta reacción esquemáticamente de la siguiente manera:



Las moléculas de formol se disponen entre las de fenol y las unen.

Estos productos se denominan novelinas, y son solubles en alcoholes y éteres. La reacción de obtención de novelinas se cataliza con ácidos tales como: ácido oxálico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, etc.

En resumen:

$\frac{\text{Fenol}}{\text{Formol}}$ mayor que 1 $\xrightarrow{\text{cat. ácido}}$ resinas termoplásticas (novelinas).

Hemos llegado a la conclusión, que se obtienen dos tipos diferentes de resinas fenol-formol, según las relaciones molares de los reactivos y catalizadores utilizados:

- 1) RESINAS termocurables ó termoeestables (cat. alcalino).
- 2) NOVOLENAS termoplásticas (cat. ácido).

El resol se transforma en resitol y luego pasa a resita produciéndose una polimerización especial por la cual se obtienen productos infusibles ó insolubles (cadena polifenólica).

De las novolenas es imposible obtener una polimerización especial, aunque se aumente el tiempo y la temperatura de reacción, ya que la cadena se mantiene en estado bi-dimensional, siendo permanentemente flexible y soluble. Sin embargo debe notarse, que estas dos propiedades disminuyen a medida que aumenta el largo de la cadena (alcohol polifenólico). Para resumir las propiedades de todas estas resinas y sus aplicaciones respectivas podemos afirmar:

Las novolenas son solubles en alcohol ó insolubles en benceno, siendo utilizadas en barnices al alcohol, de gran resistencia a hidrocarburos aromáticos. Estos barnices secan por evaporación del solvente. Además se utilizan estas resinas para barnices al horno (agregándose hexametileno-tetramina). También tiene mucha importancia su aplicación en la fabricación de polvos de soldos fenólicos.

Los resoles, por su parte, son termocurables. Se emplean por esta propiedad en barnices al horno; esmaltes para aislación de alambres eléctricos; revestimientos industriales resistentes a álcalis débiles, jugos de fruta, etc.; y barnices para laminados.

Tiene mucha importancia para la industria de las pinturas las colofenas modificadas con una resina sintética del tipo fenol-formol. Se obtienen por tratamiento de una resina parcialmente reaccionada (en estado B) con colofena natural para llegar a un producto que puede contener hasta un 35% de resina fenólica pura y poseer un punto de fusión que varía entre 80 y 160°C.

Las colofonias modificadas tienen muchas ventajas sobre la colofonia natural, que detallaremos más adelante, y presentan además una acidez disminuida por esterificación de los grupos ácidos libres del ácido abietínico con glicerina; de este modo son compatibles con pigmentos y fácilmente solubles en aceites secantes utilizados en pinturas.

P A R T E P R A C T I C A .

Nuestro trabajo tenía por objeto obtener resinas fenol-formol partiendo de materias primas nacionales, y a tal efecto hemos realizado ensayos con:

- a) Aceite de alquitrán de hulla, nacional
- b) Aceite de alquitrán de caudera nacional.

CONSIDERACIONES GENERALES.-

En la obtención de las resinas sintéticas fenol-formol intervienen las siguientes materias primas: Fenoles y formol; cuyas características y métodos de producción corrientes consideraremos a continuación.-

1) Fenoles.

Del alquitrán se obtienen distintos cortes según la temperatura de destilación. La técnica europea de destilación indica las siguientes temperaturas para los diferentes cortes (64):

hasta 170°C	Aceites livianos
170 - 235°C	Aceites medios ó carbólicos
235 - 270°C	Aceites pesados ó de creosota
270 - 315°C	Aceites de antraceno (livianos)
315 - 355°C	Aceites de antraceno (pesados)
Residuos:	Brea.

El ácido carbólico se obtiene por una serie de procesos que involucran el lavado de los aceites livianos y carbólicos con una solución de soda cáustica (peso específico 1,075 - 1,1), que separa una mezcla de fenoles compuesta en su mayor parte por fenol, cresoles y xilenoles en forma de sus sales de sodio. Las sales de sodio del fenol se purifican por tratamiento con vapor, y luego se descomponen la solución por soplado de anhídrido carbónico. Los ácidos liberados suben a la superficie en donde son separados. Luego se neutralizan los restantes álcalis libres, generalmente con ácido sulfúrico, y el contenido de agua se reduce al 15% ó menos. El ácido carbólico obtenido en esta forma contiene aparte del agua aproximada-

mente 45 a 46% de fenol y una cantidad variable de cresoles y xilenoles, y una pequeña cantidad de brea.

Para obtener Fenol puro deben seguirse luego diferentes procedimientos, que comprenden una destilación fraccionada y una purificación final por tratamiento con ácido sulfúrico concentrado y dicromato de potasio, seguidas de una destilación final.

Alternativamente puede obtenerse el fenol sintéticamente a partir de benceno, mediante la sulfonación ó cloración del mismo:-

Método de sulfonación.- Consiste en sulfonación del benceno a 100-120°C. El ácido benzenesulfónico así obtenido se neutraliza con soda, produciéndose benzenesulfonato de sodio y anhídrido carbónico. El benzenesulfonato de sodio se funde con un exceso de soda cáustica a 300-340°C, obteniéndose fenol y sulfito de sodio. El fenol crudo se trata con ácido sulfúrico y se purifica con destilación a vapor.

Método de cloración.- Se conocen dos procedimientos industriales (20): El proceso Dow y el proceso Raschig. El primero consiste en la cloración del benceno a monoclorobenceno, que luego se reacciona con soda cáustica bajo presión elevada a temperaturas de 340-360°C, obteniéndose fenol crudo, que luego se purifica por destilación.

En el proceso Raschig se hace reaccionar benceno y ácido clorhídrico en fase vapor (catalizadores hidróxido de aluminio y sales de cobre). El monoclorobenceno obtenido se hidroliza con agua en presencia de catalizadores a 450°C obteniéndose fenol y ácido clorhídrico como productos de la hidrólisis. El fenol se separa por extracción con benceno y se libera de este último por destilación fraccionada.

Propiedades del fenol.-

El fenol se suministra a las industrias de resinas generalmente en forma de cristales o en forma de "fenol licuado". Este último es una solución de fenol en agua, con una densidad aproximada de 1,063, a 15°C.

El fenol puro cristaliza en forma de largas agujas incoloras, con punto de fusión a 41°C ; su peso específico a 18°C es de 1,065. La presencia de agua baja su punto de fusión en la siguiente forma:

Partes de agua en %	Punto de fusión en $^{\circ}\text{C}$
0	40,8
0,5	38,8
1,0	36,9
1,5	35,0
2,0	33,2

El punto de ebullición del fenol se encuentra en $181,7^{\circ}\text{C}$ a 760 mm. de presión, y baja a medida que disminuye la presión:

Presión en mm. Hg	Punto de ebullición en $^{\circ}\text{C}$
760	181,7
500	167,0
400	159,7
100	120,2
10	73,5

Los valores críticos de la temperatura de la solución y de la concentración de agua en fenol son $65,85^{\circ}\text{C}$ y 34,23% respectivamente. Alcalis aumentan la miscibilidad de fenol y agua; ácidos y sales de ácidos más fuertes tienen el efecto contrario. Fenol es soluble en todas proporciones en alcohol, éter, benceno, ácido acético glacial, glicerol, cloroformo, etc.

El Fenol es inflamable, y sus vapores son explosivos si se mezclan con aire. Es higroscópico y corrosivo, atacando muchos metales formando sales.

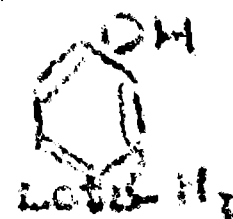
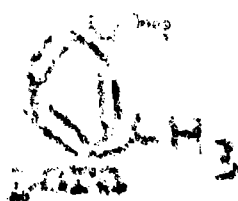
El fenol es ligeramente ácido, y su constante de ionización es de: $K_a(25^\circ\text{C}) = 1,15 \times 10^{-10}$. El fenol puro es incoloro, pero tiende a tomar un tinte rosado al ser expuesto a la luz y al aire. Esta decoloración puede ser eliminada por redestilación.

Miscibilidad del fenol con agua

Temperatura en $^\circ\text{C}$	Fase fenol		Fase agua	
	% de peso de fenol	densidad a 15°C	% de peso de fenol	densidad
20	71,16	1,0541	8,36	1,0010
25	71,20	1,0469	8,66	1,0015
30	69,90	1,0429	9,22	1,0039
35	67,63	1,0405	9,91	0,9974
57,3	-----	-----	14,87	-----
62,55	51,67	-----	-----	-----
65,79	-----	-----	27,77	-----

Cresoles.

Los cresoles existen en tres formas isoméricas: orto-, para-, y meta-cresol.



Los cresoles se extraen en forma comercial exclusivamente del alquitrán de hulla, y se venden como ácidos cresílicos. El ácido cresílico se aísla por destilación del ácido carbólico crudo. Su color puede variar del incoloro al rojo oscuro, dependiendo este de la eficiencia del tratamiento y las condiciones de almacenaje. El ácido cresílico contiene una proporción variable de los 3 isómeros, y generalmente también algunos hidrocarburos y aceites neutros.

La proporción normal de los tres isómeros en alquitrán de hulla es de aproximadamente 35-40% de orto-, 40% de meta-, y 25% de para-creosol.

El isómero orto puede ser fácilmente separado en virtud de su punto de ebullición más bajo; en cambio los isómeros meta y para podrán separarse por destilación solamente en una proporción de aproximadamente 58-60% de meta-, y 40-42% de para-creosol. Los isómeros meta y para pueden separarse con un proceso que se basa en la separación de los correspondientes ácidos sulfónicos, y por lo consiguiente tienen los isómeros puros poco interés para el fabricante de resinas, desde el punto de vista comercial.

Propiedades de los isómeros del creosol.- (20).

Isómero	Punto de cristaliz.	Punto de ebullición a 760 mm Hg (°C)	densidad	solubilidad en % de volumen, en agua de 40°C	Apariencia.
orto	30,5	191	1,0465	3	cristales incoloros ó blancos
para	36	202,3	1,0347	2,3	cristales incoloros
meta	11,8	202,0	1,0336	2,5	aceite incoloro

Las propiedades indicadas en esta tabla corresponden a isómeros puros.

Los ácidos creosílicos comerciales tienen una densidad de 1,030 a 1,050 y su punto de ebullición varía entre 190 y 220°C. El ácido creosílico es altamente venenoso y corrosivo. Para su almacenamiento deben tomarse las mismas precauciones como para el fenol.

Xilenoles.-

Los xilenoles comerciales son una mezcla de 6 isómeros, y se obtienen en escala industrial de los ácidos crudos del alquitrán. Se tienen mucha aplicación en la industria de las resinas. Su uso principal es en el campo de algunas resinas solubles en aceites

Las propiedades de los 6 isómeros del xilenol son las siguientes (20):

Xilenol	Punto de ebullición en °C	Punto de cristalización en °C
1.2.3-	218	75
1.2.4-	211,5	26
1.2.5-	211,5	74,5
1.2.6-	212	49
1.3.4-	225	65
1.3.5-	220,2	63,2

Se prefieren los cortes más altos conteniendo el xilenol trifuncional (1.3.5-) a los cortes más bajos, que contienen xilenoles monofuncionales.

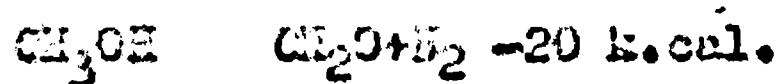
2) Formol.-

El más importante aldehído utilizado en la elaboración de resinas fenólicas es el formaldehído.

Elaboración del formaldehído.- La mayor parte de la producción de formaldehído se basa en el metanol, y solamente una pequeña parte deriva de la oxidación de gases naturales e hidrocarburos más bajos del petróleo.

En el primer caso se obtiene el formaldehído por oxidación parcial de alcohol metílico (metanol). Este último se produce casi exclusivamente en forma sintética según la siguiente reacción: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.

La formación de formaldehído a partir de metanol puede explicarse con la siguiente ecuación:-

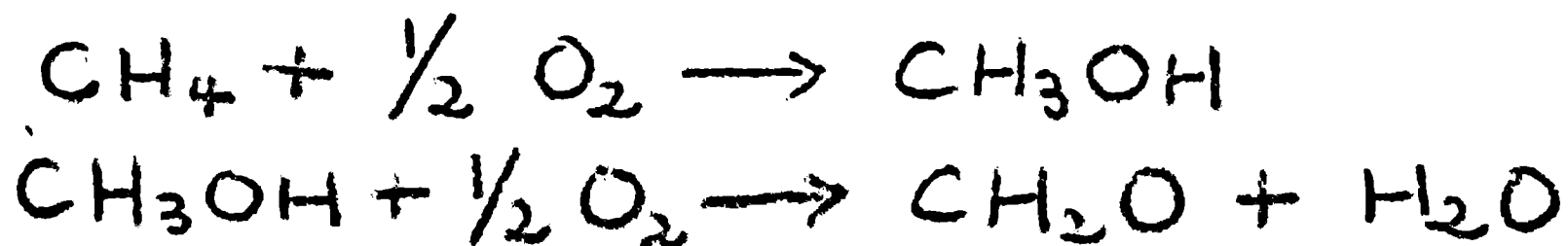


El uso de catalizadores favorece mucho la reacción. El catalizador utilizado en la actualidad en casi todos los casos es la plata en varias formas. Normalmente se obtiene un rendimiento de 83-92% del teórico.

En el proceso de elaboración el metanol es vaporizado y mezclado con aire. La mezcla puede contener ambos componentes en proporción variable, pero generalmente hay exceso de metanol. Los gases pasan a la cámara catalizadora que contiene el catalizador de plata mantenido a una temperatura de reacción de 500-600°C. La temperatura es regulada por la velocidad y composición del vapor que entra a la cámara, y en algunos casos también por la cantidad de diluyentes incorporados intencionalmente al flujo de gas. Después de haber atravesado la zona de reacción, los vapores son parcialmente condensados. El condensado contiene una solución impura de formaldehído, y el gas cantidades apreciables de metanol. Este último se recupera por tratamiento con agua; luego se diluye el precipitado impuro citado (que contiene por ejemplo 30-36% de formaldehído, 20-24% de agua, y el resto de metanol) en el líquido obtenido con el tratamiento con agua. La solución resultante es fraccionada, destilándose el metanol en la parte superior de la pila, en donde se recupera. La solución concentrada de formaldehído es retirada de la base de la pila.

Algunos procedimientos de reciente desarrollo utilizan como catalizadores óxidos de vanadio, molibdenio y otros metales, empleándose para la mezcla de gas un gran exceso de aire (90-95% de volumen) con respecto al metanol. La solución de formaldehído contiene muy poco ó ningún remanente de metanol después de la condensación, habiéndose obtenido rendimientos de producción algo más elevados que con los métodos anteriores.

El otro procedimiento de elaboración, que quiere decir la obtención del formaldehído por oxidación del metano, etc. puede representarse esquemáticamente así:



Los catalizadores empleados en esta reacción son el fosfato de aluminio y óxidos metálicos. Las temperaturas varían entre 430 y 480°C, y la presión óptima de reacción entre 7 y 20 atmósferas.

Propiedades del formaldehído.-

Es un gas incoloro a temperatura ambiente, licúa a presión atmosférica a -19°C y cristaliza a -118°C . El formaldehído líquido y gaseoso tiene tendencia a la polimerización a temperatura ambiente, pero esta polimerización es inactivada a temperaturas superiores a los 100°C . El formaldehído es fácilmente soluble en agua y alcoholes, y en menor grado en acetona, cloroformo y benceno. Comercialmente se expende en forma de solución acuosa al 40%.

Trabajos prácticos con Aceite de Alquitrán de Hulla.-

Se comenzó el estudio experimental con un aceite mediano de alquitrán, adquirido en Gas del Estado, proveniente de la Superusina "EVA PERON". Este aceite de alquitrán fué obtenido en la destilación de una mezcla de cantidades variables de carbón de hulla inglés, coque de petróleo y asfaltita'). Esta mezcla se destila en retortas de hierro, y por fraccionamientos posteriores se obtiene un aceite mezcla y por redestilación un aceite mediano.

Según datos obtenidos de Gas del Estado, durante el año 1951 se obtuvieron:

960 toneladas de Aceite mezcla (temp. de destilación entre
180 - 360°C)

113 toneladas de Aceite mediano (180 - 270°C).

La muestra de aceite mediano utilizada en nuestras experiencias representa un tipo promedio de la producción normal.

Realizáronse ensayos por duplicado de las muestras, obteniéndose los siguientes datos promedio:

(?) Composición probable: 56% coque de petróleo.

44% carbón mineral (asfaltita + hulla).

Densidad a 20°C (Mohr-Westphal):	1,015
Densidad a 20°C (Densímetro) ASTM: D 856-46 T	1,015
Color:	negro
Olor:	sui generis
Consistencia a 20°C:	líquido
Punto de inflamación (Pensky-Martens, vaso cerrado) ASTM: D 93-46	95°C
Agua %:	4
Fenoles totales (64) %:	14

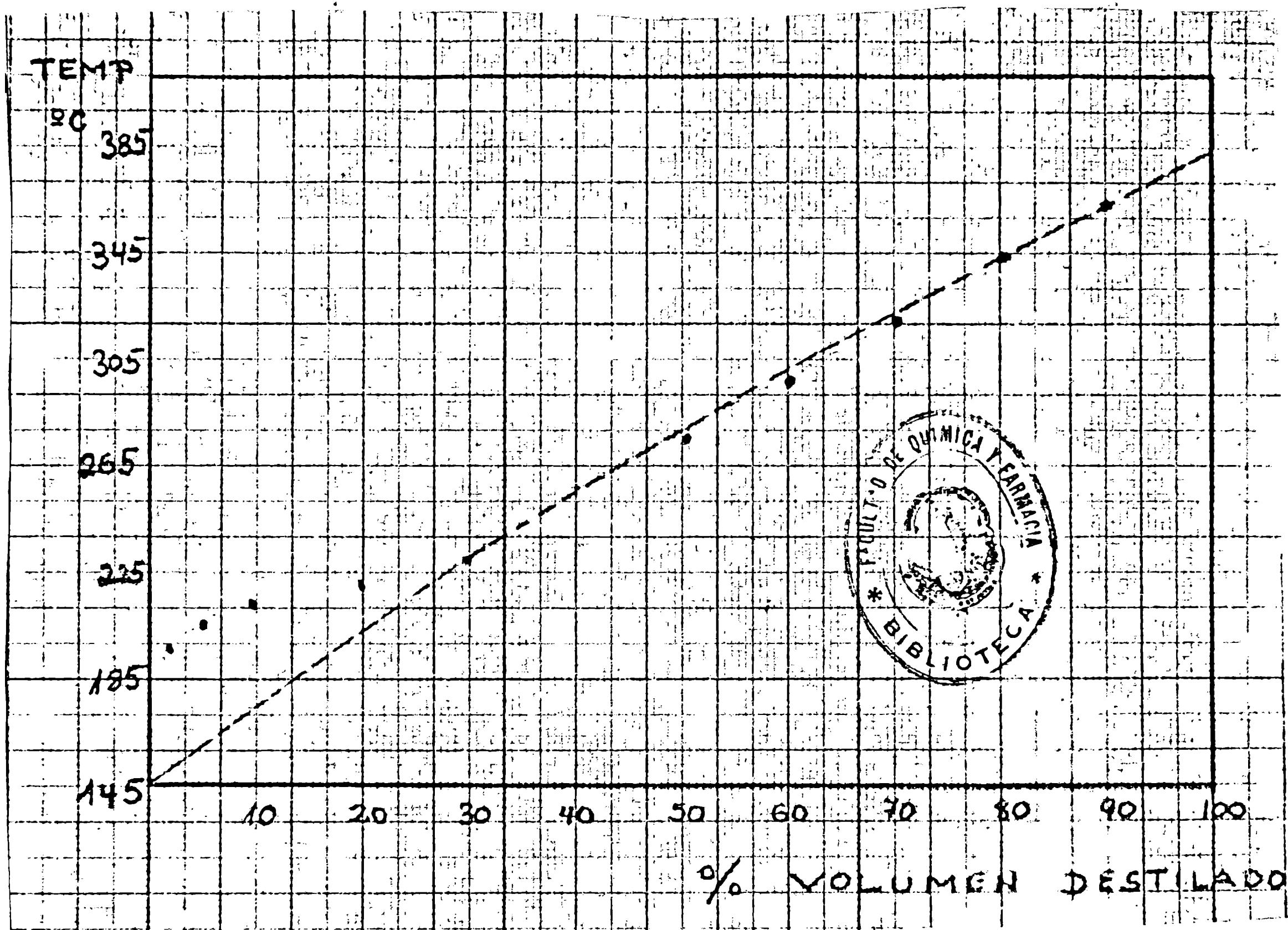
Esta última determinación se realizó según método obtenido de Villavecochia (64), y se refiere a la suma de fánol, cresoles, xilonoles y otros componentes álcalisolubles.

Destilación A.S.T.M.

D.246-42 (modificada)

en volumen, %

<u>volúmenes</u>	<u>temperaturas</u>	<u>Resíduo:</u>
1° gota	150°C	Brea 26%.
1%	201°C	
2%	203°C	
5%	206°C	
10%	208°C	
20%	222°C	
30%	232°C	
40%	254°C	
50%	272°C	
60%	289°C	
70%	316°C	
80%	339°C	
90%	360°C	



El formol utilizado fué provisto por Atanor S.A. de su producción normal. Posee las siguientes propiedades determinadas por nuestro análisis:

Densidad a 25°C (picnómetro):	1,095
Densidad a 25°C (picoar-estipal):	1,115
Color:	crystalino
Olor:	típico.
Pureza:	37-38,5 gr/100 c.c.
Desnaturalizantes:	Metanol (1-2%).

Con estas materias primas, y luego de una exhaustiva búsqueda bibliográfica, decidimos realizar nuestras experiencias basándonos en la patente (65).

De acuerdo con esta patente, en una destilación debidamente controlada entre 175 - 206°C de un aceite de alquitrán/^{de hulla} se obtendría un destilado con un contenido de 50-65% de fenoles totales.

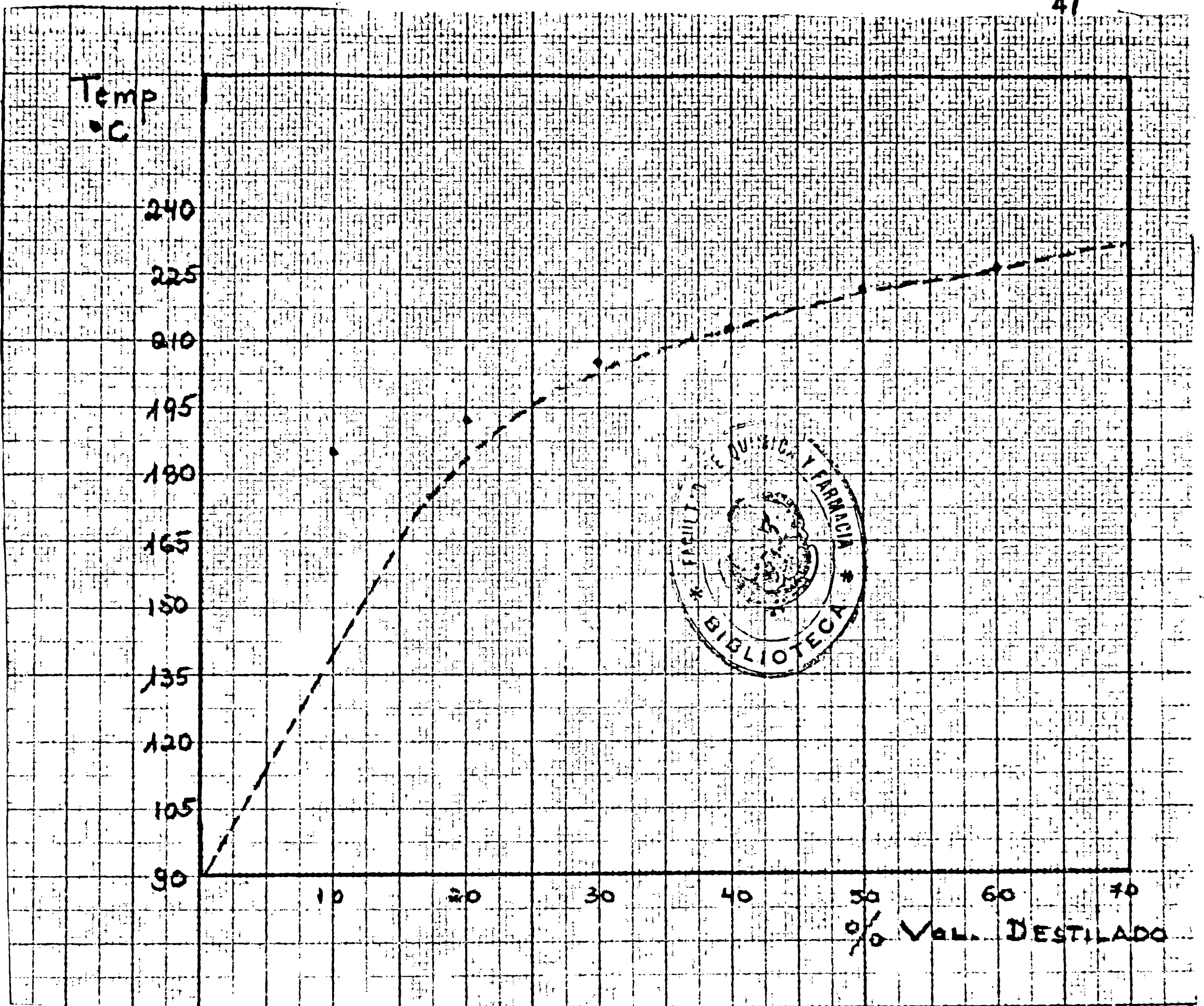
El ensayo realizado por nosotros fué el siguiente:

En un balón Engler de vidrio Pyrex (capacidad 2.000 ml) con un tubo de desprendimiento de 25 cms. de largo se cargó la cantidad de 1 litro (1.015kg) de aceite de alquitrán mediano. El calentamiento fué realizado sobre un baño de arena de 40 x 40 cms., de 6 mms. de espesor de arena, utilizándose como fuente de calentamiento un mechero Fisher a gas. Para controlar las temperaturas de destilación se usó un termómetro Taylor 0-360°C x 1°C.

El destilado fué recogido en diferentes probetas de 250 ml cada una.

Destilación (en volumen %).

<u>volumen</u>	<u>temperaturas</u>
1° gota	90°C
10%	186°C
20%	188°C
30%	202°C
40%	212°C
50%	217°C
60%	220°C
70%	220°C
--	--
--	--



Se debe advertir, que la destilación fué detenida a esta temperatura basándonos en la patente citada, y teniendo en cuenta además que todos los fenoles pasan con el destilado hasta esta temperatura, según Hodgman (66), que da los siguientes Puntos de Ebullición para

Fenol:	182°C
o-cresol:	191°C
m-cresol:	202°C
p-cresol:	202,3°C
Guayacol:	205°C
Xilenoles	(.....)

Xilenoles	1.2.3	218°C
	1.2.4	211,5°C
	1.2.5	211,5°C
	1.3.2	203°C
	1.3.5	220°C
	1.3.4	225°C

Al principio de la destilación y aproximadamente a los 100°C se nota una formación de espuma debido a la liberación del agua contenido en el aceite de alquitrán, notándose además cierto olor a SH_2 , que está contenido en el aceite.

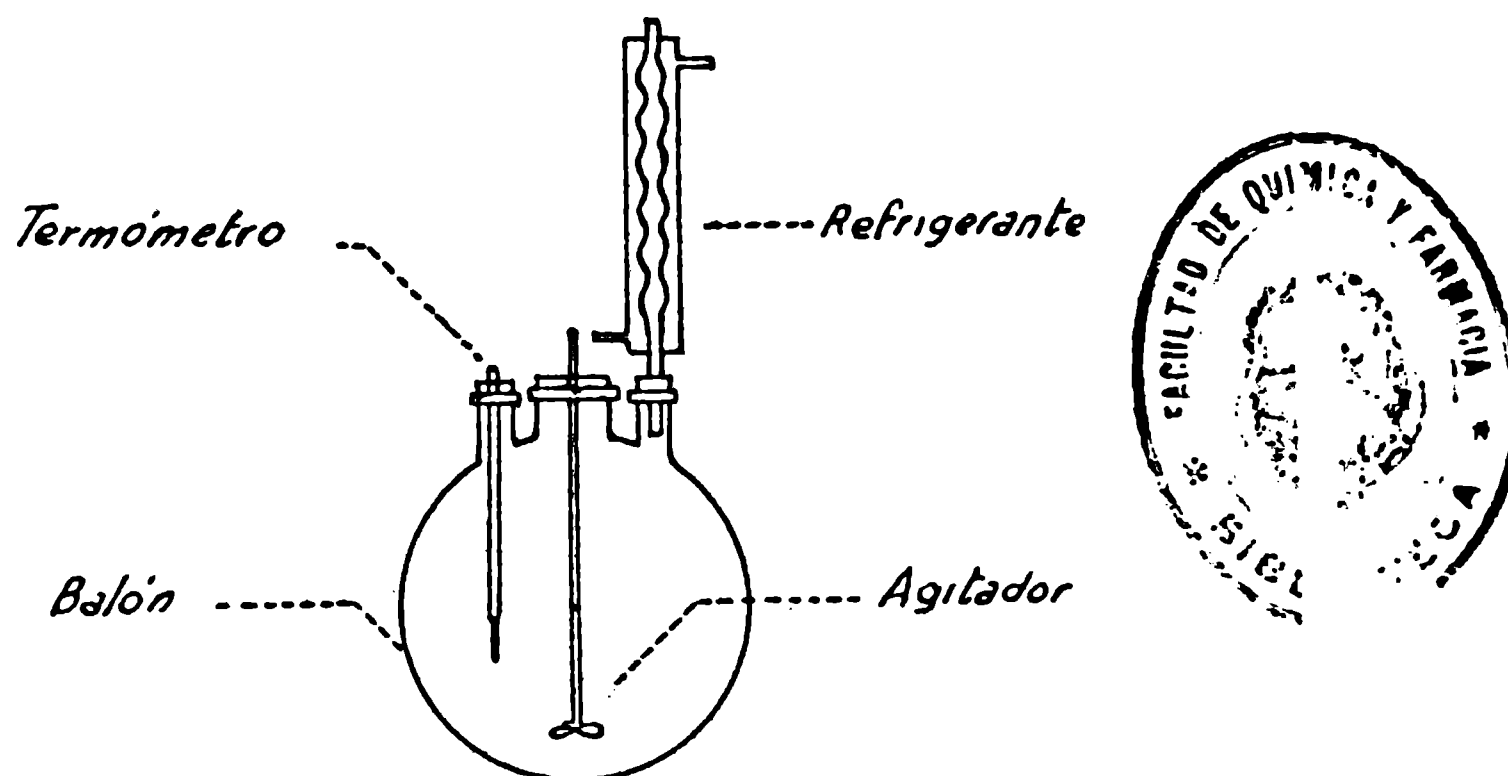
Destilado obtenido entre 170-220°C

Características:-

Densidad a 15°C (Mohr Westphal):	1.172
Color:	marrón transparente
Olor:	a fenoles y cresoles
Sulfuros:	vestigios
Consistencia (15°C):	líquido
Viscosidad (Gardner 25°C)	1 gota + A
Cantidad de destilado:	600 cm ³
Rendimiento de destilación:	60%
Fenoles totales (64)	26%.

De acuerdo a la patente (65) se hace reaccionar la fracción destilada con un aldehído (formaldehído). Aparentemente actúan los sulfuros contenidos en el destilado como catalizador inicial, agregándose un catalizador alcalino recién cuando la reacción ha tomado incremento.

Preparación de la Resina fenólica y Aparato empleado.-



El aparato está compuesto por un balón de 3 bocas (2.000 ml de capacidad), provisto de un refrigerante a bolas de 60 cms. de largo, de un termómetro con escala entre 0 - 150°C cuyo bulbo está sumergido en el líquido, y de un agitador de 3 palas que se hará trabajar a razón de 450 r.p.m.

El calentamiento se efectúa en un baño de aceite provisto de termómetro, teniéndose la precaución de mantener la temperatura del baño 10°C más elevada que la deseada en el seno del balón.

Se carga por el refrigerante

250 grs. de destilado entre 170-220°C y

250 grs. de Formol (Atanor) - 40% peso/volumen.

Se calienta a reflujo durante una hora en las siguientes condiciones:

Temperatura del baño de aceite: 110°C

Temperatura interior del líquido: 100°C

Agitación: continua.

Luego de haber transcurrido 1 hora de reflujo, agréganse por el refrigerante 5 cm³ de solución de hidróxido de sodio al 10%, que actúa como segundo catalizador. Se refluja por otra hora manteniéndose las condiciones anteriores. Se deja enfriar y se observa que en el balón se produce una separación del contenido en tres capas.

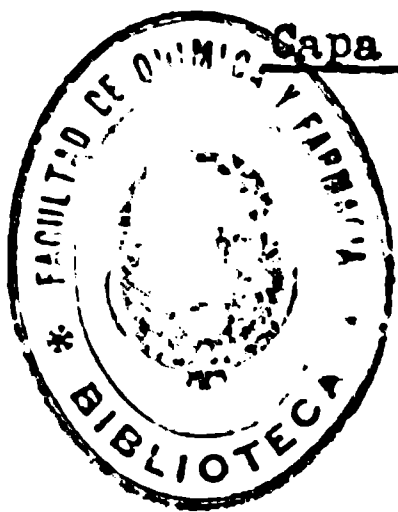
CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS.-Capa inferior:

Consistencia:	resinosa
Olor:	a fenol y formol
Color:	marrón
Fenol libre (68), en %:	0,7
Cantidad obtenida, en gr.:	120
Agua contenida, en %:	5
Rendimiento resina s/total, %:	24
Sólidos a 2 horas a 105°C, %:	95

Solubilidades:	<u>en frío</u>	<u>en caliente (60°C)</u>
Aguarrás mineral	insoluble	insoluble
Benzol IRAM 1016 NP	"	"
Toluol IRAM 1017	"	"
Xylol IRAM 1018 NP	"	"
Butanol	"	"
Etanol	"	"

Capa intermedia (acuosa):

Cantidad obtenida, en gr.:	200
Rendimiento s/total, en %:	40
PH (aparato Seybold):	5,9 - 6,2
Acidez:	0,95 mg OHK 0,1 N/gr. muestra.
Fenoles disueltos (68), en %:	1



Capa superior (aceitosa):

Cantidad obtenida en gr.:	180
Rendimiento s/total en %:	36
PH (aparato Seybold):	5,1 - 5,3
Acidez:	1,02 mg OHK ¹⁾ 0,1N/gr. muestra.

Según la patente podría utilizarse esta capa de aceite para obtener *Solvente* ~~matta~~ pesado (de alto punto de inflamación), piridenos de elevado punto de ebullición, tetralina, etc.

La resina se decanta, luego se separa de las otras dos capas y se lava con su peso de agua.

Después de este tratamiento la resina tiene un período útil de vida de aproximadamente seis meses, a temperaturas no superiores a 25°C.

Con esta resina, que denominaremos "intermediaria", realizáronse modificaciones de distintas colofonias a nuestra disposición. Ya hemos desarrollado toda la teoría de esta reacción, pero para completar nuestro trabajo agregaremos lo siguiente.-

La colofonia como materia prima para barnices tiene ciertas ventajas, tales como: buena solubilidad, colores claros, bajo precio, buenas características de reacción con las otras componentes de los barnices. Posee, sin embargo, ciertas desventajas, que podemos apreciar al observar su composición química.-

La colofonia está compuesta por 80-90% de ácido abietínico. Este contiene un grupo ácido y actuará como un ácido débil, y reaccionará con otras sustancias, siendo incompatible con ciertos pigmentos, como el óxido de zinc. Además contiene dobles ligaduras, pudiendo reaccionar con cierta facilidad con otras materias primas; por último, el bajo peso molecular de la colofonia no ofrece ventajas para producir la polimerización espacial.

¹⁾ Solución alcohólica de OHK utilizada al 0,1N.
 Todos los resultados de acidez de nuestro trabajo están expresados para valores de esta solución alcohólica 0,1N.

Para obviar estos inconvenientes pueden realizarse los siguientes tratamientos:-

a) Reducir la acidez de la colofonia por reacción con óxido de calcio ó óxido de zinc, o con glicerol, obteniendo los resinatos correspondientes, pero los barnices preparados con éstos no ofrecen gran resistencia a la acción de los agentes atmosféricos.

b) Modificar la colofonia por una reacción con "intermediarios fenólicos" en condiciones determinadas.

Este último es el método, que nosotros hemos empleado en nuestras experiencias, utilizando la resina fenólica obtenida en las condiciones antes descriptas, y diferentes tipos de colofonia.

La fórmula y procedimiento empleados fueron los siguientes:-

Fórmula:

Colofonia	250 grs.
"Resina intermediaria"	50 "
Glicerina	20 "
	<hr/>
	320 grs.

Procedimiento:

En una olla de acero inoxidable de 2 lts. de capacidad, y calentada en una hornalla de gas, se coloca la colofonia. Se la funde lentamente, y una vez fundida se inserte un termómetro metálico (con escala entre -20°C y 350°C). Se hace funcionar además un agitador eléctrico de acción enérgica (180 r.p.m.). La colofonia es mantenida en estado líquido a una temperatura de 150°C .

Se agrega lentamente la "resina intermediaria", observándose la formación de espumas. Después de haber incorporado toda la "resina intermediaria", se eleva la temperatura lentamente hasta $250-280^{\circ}\text{C}$. En este momento que se agrega la glicerina en un chorro finísimo. Se mantiene la temperatura y se hace un controlador de la acidez. Se observa, que a medida que transcurre el tiempo, la acidez disminuye. Cuando se llega a una acidez

de 30 mg KOH 0,1N/gr. muestra, se suspende la agitación, y se vuelca la resina en bandejas, dejándola enfriar.

Rendimiento en peso, %:	97	Duración del proceso:	3 horas 40 minutos.
Pérdidas, %:	3	Acidez:	30 mg. de KOH 0,1N/ gr. muestra.

Antes de estudiar las características de las colofonias modificadas por intermediarios fenólicos haremos un somero estudio de la forma de obtención y características de las resinas colofonias naturales.-

La mayor parte de las colofonias se obtienen por destilación de madera de coníferas en corriente de vapor. La colofonia queda como un residuo de la de la oleoresina destilación. Se presenta en forma de cristales, pero por fusión posterior pasa al estado amorfo, tal como se la encuentra en el comercio.

Su color es de suma importancia para la clasificación de las colofonias. En esta forma se clasifican las diferentes colofonias:-

Colofonias francesas.-

Tipo oscuro: E; luego siguen los tipos cada vez más claros: F, G, H, I, K, M, N, WG, WW y AB. Los tipos más claros se denominan: AA y AAAAA.

Colofonias americanas.-

Tipo más oscuro: B, siguiendo luego en orden ascendente de claridad de color: D, E, F, G, H, I, K, M, N, WG, WW y X.

En cuanto a las propiedades físicas y químicas, estas son variables y dependen de cada tipo de colofonia.

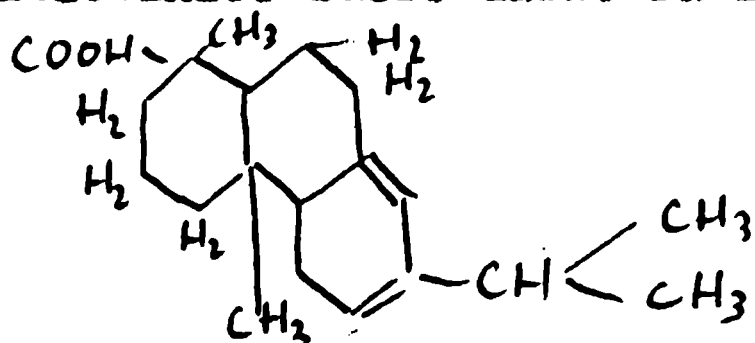
Nosotros hemos realizado una serie de ensayos, pudiendo presentar el siguiente cuadro:

Número de acidez:	140-185	Insaponificables, %:	4-10
Índice de saponificación:	145-195	Punto de fusión (capilar):	variable
Índice de Iodo (Wijs):	110-140	Peso específico (picnómetro 25°C):	1,045 - 1,095

El compuesto químico más importante de la colofonia es el ácido abietínico. Se conocían primariamente 3 distintos ácidos: el α , el β y

el γ -abietínico, basándose para esta diferenciación en sus diferentes solubilidades. Sin embargo se ha visto, que el ácido abietínico puede ser aún más descompuesto.

Puede afirmarse, que la composición de la colofonia varía según el origen, la forma de obtención y la edad de ésta. Como fórmula representativa del ácido abietínico suele darse la siguiente:



Al observarse esta fórmula se comprueba, que el ácido abietínico contiene dobles ligaduras, átomos de H_2 , y grupos laterales en distintas posiciones, pudiendo ofrecer, por ello, las diferentes formas isómeras.

En los ensayos de modificación de colofonia, cuyo procedimiento "tipo" ya hemos descrito, se trabajó siempre con el mismo intermediario en proporción de 25% sobre colofonia, empleándose 10% de glicerina sobre colofonia.

<u>Resina colofonia</u>	<u>Color</u>		<u>Punto de fusión</u>		<u>Acidez (°)</u>	
	<u>natural</u>	<u>modificada</u>	<u>natural</u>	<u>modificada</u>	<u>natural</u>	<u>modif.</u>
Mexicana	oscuro	oscuro	69°C	114°C	164	37
USA WW	claro	claro	68/70°C	120°C	165	30
USA WW	claro	claro	70/72°C	121°C	165	33
Sueca WW	claro	claro	57/58°C	113°C	178	39
Sueca WW	claro	claro	54°C	107°C	152	31
Resina Comn						
Europea AA	claro	claro	70°C	117°C	170	39
Francesa WW	Interm.	intern.	68/69°C	116°C	169	36
Resina colofonia						
WW	intern.	intern.	72/73°C	119°C	176	41

(°) Acidez indicada en mg KOH 0,1 N/gr. muestra.

El punto de fusión se determinó en tubo capilar, sobre colofonia pulverizada.

La acidez se determinó sobre 5 grs. de colofonia en solución de 20 grs. de aguarrás mineral. Se empleó solución alcohólica de hidróxido de potasio 0,1 N $f = 0,975$, usándose como indicador: fenolftaleína.

Como pudo observarse en el cuadro anterior, se mejoraron dos propiedades de la colofonia: Se elevó el punto de fusión, y se bajó la acidez, sin desmejorar el color.

Se ha ennoblecido la colofonia, transformándola en una materia prima de utilidad de primer orden en la industria de los barnices y pinturas.

Con el destilado fenólico recogido entre 170 - 22°C se realizaron ensayos que llevaron a la obtención de una resina novolaca (condensación en presencia de catalizadores ácidos).

Con esta resina llegáse a preparar posteriormente un polvo de moldeo fenólico de tipo baquelita, y un barniz para laminados.

Para llegar a la obtención de la resina (novolaca) hemos trabajado siguiendo a D'Alelio (67):-

Técnica.- En un balón de 2 lts. de capacidad, de 3 bocas, provisto de termómetro, condensador de reflujo y agitador, se produce la reacción en la que intervienen las siguientes sustancias:

Destilado fenólico (26% fenoles):	725 grs. (2 moles fenol)
Formol - 40% peso/vol.:	135 grs. (1.67 moles)
Acido sulfúrico concentrado (96%):	0,6 grs. (en 20 cm ³ de agua).

Se carga el destilado fenólico y luego se añade el formol. Lentamente se agrega el catalizador. Se observa una reacción exotérmica fuerte, que perdura un corto tiempo.

Luego se comienza a calentar el balón en baño de aceite, manteniéndose el reflujo durante 1 hora a 110°C. Se sigue con una neutralización por agregado de una solución de NaOH 40% hasta neutralidad al tornasol de la capa superior (acuosa).

La capa inferior (resinosa) se deshidrata. D'Alelio (67) recomienda el método de deshidratación al vacío. Nosotros hemos preferido el método de deshidratación a presión atmosférica porque no podíamos obtener una resina de color claro, ya que el mismo color del destilado fenólico era oscuro. Por lo tanto deshidratamos en olla de acero inoxidable con agitador y provista de termómetro metálico, manteniendo la temperatura a 100 - 110°C hasta ausencia de espuma. Luego se finalizó el proceso con una polimerización a 125 - 170°C hasta que la resina posea un punto de fusión de 70°C (método capilar), descargándose la resina en bateas.

Rendimiento en peso s/fenol, %:	91
Color:	oscuro
Olor:	a fenol y formol.
Fenol libre (método Koppeschaar) (68), %:	1
Solubilidad:	alcohol soluble en todas proporciones.

Además hemos obtenido otra resina novolaca en base a una patente alemana extraída de Fiat (69).-

Fórmula:-

Destilado fenólico (26% fenol), grs.:	385
Formol - 40% peso/volumen, grs.	71
Acido oxálico, grs:	0,5
Acido clorhídrico concentrado utilizado al 15% en agua, grs.:	0,4

El aparato de reacción es idéntico al del procedimiento anterior.

Se carga el destilado fenólico y el formol. Luego se añade el ácido oxálico. Se calienta a reflujo a 100°C durante sesenta minutos. Para completar la condensación se agrega ahora el ácido clorhídrico, siguiéndose el calentamiento durante 45 minutos más a 100°C.

Se decanta la capa acuosa, y la capa resinosa se somete a un tratamiento de deshidratación y polimerización idéntico al del procedimiento anterior. La resina se descarga en bateas.

Así se llegó a los resultados siguientes:

Rendimiento s/fenol, en peso %:	94
Punto de fusión (método capilar) en °C:	75
PH (Saybold):	6 - 6,5
Color:	marrón
Olor:	cui génerois.
Fenol libre, % (68):	0,7
Solubilidad:	alcohol soluble en todas proporciones.

Como se observa en este caso se obtuvo mayor rendimiento sobre fenol de la resina, menor cantidad de fenol libre, y la resina tiene un color más claro.

Con cada una de las dos resinas novolacas hemos obtenido sendos polvos de moldeo, y barnices para laminados.

Para obtener los polvos de moldeo hemos seguido los siguientes procedimientos:

a) Mezcla en seco (67):-

Se carga un molino de bolas de porcelana de capacidad 4 litros, y llena un tercio de su volumen con bolas de piedra, con las siguientes cantidades de las sustancias que se citan a continuación:

Fórmula.-

Resina (punto de fusión 70 - 75°C), grs.:	40
Serrín de Mimbres (malla U.S.Std. 200, 8% residuo contenido de humedad 6%) grs.:	60
Hexametonetetramina (catalizador de endurecimiento) grs:	4
Oxido de calcio, 99% pureza (catalizador de endurecimiento) grs:	0,6
Estearato de Aluminio (sustancia lubrifi- cante) grs.	1,6
Nigrosina (colorante) grs.	0,4

Todas estas componentes se mezclan íntimamente durante 24 horas. Luego se tamiza por tamiz de tejido de alambre de un milímetro de malla y se hacen ensayos de curado.

Hemos obtenido los mejores resultados en el moldeado de pequeñas piezas (tapitas para tubos de dentífrico, tapitas para frascos de medicamentos, etc.).

Condiciones de moldeado.-

Temperatura de moldeado, °C:	170 - 175
Presión de moldeado, kg/cm ² :	140
Tiempo de cierre de la prensa, seg.:	21
Tiempo de curado, seg.:	115

Las piezas moldeadas presentan algunas inhomogeneidades, que se deben a la falta de una impregnación homogénea del serrín por la resina. Este inconveniente nos llevó a ensayar el

b) Método de mozola por impregnación.-

Se funde la resina calentándola a 110°C, de modo que se encuentre en estado líquido. En una amasadora de doble Z con velocidad de 37 r.p.m., calentada a vapor, se agrega a la resina fundida serrín de mimbre en la proporción que se indicará más adelante. La resina impregnará totalmente el serrín. Agrégase luego el colorante, el lubricante y finalmente el catalizador de curado. La masa se descarga en caliente, y a continuación se pasa por un molino de dos cilindros. Estos cilindros están calentados a 100°C el primero, y a 85°C el segundo, y rotan a 15 y 20 r.p.m., respectivamente.

Las tablas obtenidas se rompen a martillazos, reduciéndose luego a granos de 0,8 - 1 mm. de diámetro en un molino a martillos.

Se ensayó la siguiente fórmula:

Resina (punto de fusión 70-75°C), grs.:	40
Serrín (malla N° 200 U.S.Std., residuo 8%, agua 6%) grs:	60
Hexametilenetetramina (catalizador de endurecimiento) grs	4
Oxido de calcio (99%) (" " ") "	0,75
Estearato de aluminio (lubrificante), grs.:	1,5
Nigrosina (colorante), grs.:	0,5

Condiciones de operación:

Temperatura de moldeo, °C:	175
Presión de moldeo, kgs/cm ² :	125
Tiempo de cierre de la prensa, segundos:	17
Tiempo de curado en segundos:	120

Hemos preparado 4 polvos de moldeo:

2 polvos con resinas obtenidas según métodos de D'Alelio y alemán, respectivamente, y mezcladas en seco; y

2 polvos con las mismas resinas, pero mezcladas por impregnación.

El mejor resultado - en cuanto se refiere a condiciones de trabajo más favorables y terminación de piezas - se obtuvo con el polvo de moldeo preparado con la resina según método alemán (69) mezclada por impregnación.

Finalmente hemos obtenido un barniz para laminados y preparado laminados de papel prensado y de telas prensadas. Para este efecto hemos trabajado según un método ideado por nosotros teniendo en cuenta a Robitschek (20), Ellis (21), Mehdorn (18) y D'Alelio (67).

El barniz se preparó en base de la siguiente fórmula:-

Fenoles:	188 grs. (2 moles) equivalente 438 grs.
	de destilado fenólico entre 170-220°C.
Formol:	135 grs. (1,67 moles).
Acido sulfúrico	
98%:	0,6 grs. (en 20 cc. de agua).

Para la obtención de esta resina se sigue un procedimiento idéntico al usado para la resina para el polvo de moldeo.

La resina sólida se disuelve en la forma siguiente:-

Resina sólida:	45 grs.
Alcohol etílico:	40 grs.
Hexametonetetramina:	5 grs.
Toluol:	10 grs.
	<hr/>
	100 grs.

Esta solución se hace en caliente, a 50-60°C, y con ella se impregnan los diferentes portadores de resinas, en nuestro caso: papel y tela.

Industrialmente utilizanse métodos semi-automáticos y automáticos de impregnación (18) (20) (21).

Nosotros hemos procedido en la siguiente forma:

Impregnamos papel Kraft (común) del tipo sulfito blanqueado, por inmersión en el barniz. Los papeles fueron secados al aire durante 30 minutos, y luego en una estufa de circulación a 110°C hasta haberse producido la evaporación total del solvente y haber aumentado el peso de cada hoja en un 45-50%.

Apilamos 20 papeles de 42 cm² de superficie (6 cms por 7 cms), prensándolos en una pequeña prensa de mano, con platinas de acero al cromo, calentada eléctricamente y provista de manómetro, termómetro, etc.

Temperatura de prensado:	165°C
Presión de prensado:	100 kg/cm ²
Tiempo de prensado:	100 segundos.

Para la preparación de laminados de tela utilizóse tela de algodón común. Los datos de prensado (temperatura, presión y duración) fueron similares al caso anterior.

En ambos casos obtuvimos laminados cuyas características físicas, dieléctricas, etc. no hemos verificado, por escapar esto del alcance de nuestro trabajo.

Trabajos prácticos con Aceite de Alquitrán de Madera, nacional.

Comenzamos el estudio para la obtención de resinas sintéticas del tipo fenol-formol a partir de alquitrán de maderas argentinas.

Nos hemos basado principalmente en el trabajo de Pinilla y Refi (70), siguiéndolo en gran parte. Estos autores citan en su trabajo bajo el rótulo de: "Otras aplicaciones de los componentes del alquitrán de madera" lo siguiente:

"Los componentes fenólicos obtenidos del alquitrán de madera pueden utilizarse en la preparación de productos farmacéuticos, plastificantes, tales como el fosfato de tricresilo, reveladores fotográficos, RESINAS SINTÉTICAS, etc."

Hemos iniciado nuestros ensayos experimentales con una muestra de aceite de alquitrán de madera de tala (*Celtis spinosa Sprengel*) obtenida en la planta: "Destilación de Maderas del Plata S.R.L.", Atalaya, FCNG ROCA, Provincia de Buenos Aires.

Pinilla y Refi (70) comienzan por estudiar los antecedentes de la industria de la destilación de la madera. Nosotros hemos profundizado en primer término sobre la composición general y la elaboración del alquitrán de madera.

La composición del alquitrán de madera es muy compleja, y pueden ser caracterizados más de 100 compuestos diferentes. El alquitrán decantado crudo contiene siempre cantidades variables de agua y compuestos solubles en ella, además de fracciones aceitosas de baja densidad e insolubles en agua. Hawley, en la obra de Wise (71) cita no menos de 15 compuestos distintos, (aldehídos, cetonas, hidrocarburos, ésteres, compuestos heterocíclicos con hidrógeno, etc.) en la fracción de punto de ebullición inferior a 140°C. En las llamadas fracciones medias se encuentran, según Beilstein, fenol, o-m-p-cresol; 1-3 xilenol 5; 1-3 xilenol 4; 1-2 dihidróxibenceno; guaynool; pirogalol; dimetileter del dimetilpirogalol; dimetileter del propilpirogalol; etc.

Como se observa, el alquitrán de maderas duras, en su fracción de punto de ebullición superior a 170°C , está compuesto por sustancias de estructura aromática y de carácter mono-, di- ó polifenólico, lo cual explicaría la creencia de que dichos compuestos se formarían a partir de la lignina contenida en la madera, que es su componente aromática más importante.

Esta hipótesis ha sido sustentada con base experimental por Klason (72), destilando celulosa y la madera de donde ha sido extraída. En esta forma encuentra que la madera produce de 20-150% más alquitrán que la celulosa obtenida de la misma, operando, desde luego en análogas condiciones, si bien en algunos casos se obtiene de la celulosa un 20% más de alquitrán que de la madera original.

Fischer y Tropsch (73), operando al vacío con varios tipos de lignina, encuentran que esta produce entre 8,8 y 10,13% de alquitrán sobre la materia prima, entanto que la celulosa produce 1,7 a 5%, según las variedades. Katzen, Müller y Othmer (74) determinan que la lignocelulosa produce mayores rendimientos en alquitrán que el algodón o la lignina soluble. Indican además, que la lignina soluble produce elevado porcentaje de compuestos fenólicos, en tanto que la celulosa de algodón solo da rendimientos muy escasos. Se aclara además, que ésta lignocelulosa contiene también una pequeña porción de lignina soluble, por lo cual se recomienda destilar mezclas que contengan esta composición cuando se desee obtener un alto rendimiento en compuestos fenólicos.

Además de la naturaleza de la materia prima, los rendimientos en alquitrán dependen del tamaño de los trozos, condiciones en que se opera la destilación (temperatura, tiempo, etc.) y del proceso posterior de refinación empleado.

Los métodos empleados hasta el presente para la obtención y separación de compuestos del alquitrán de madera tienen como base el fraccionamiento por destilación en distintos cortes a temperaturas fijas, separando luego

por métodos físicos ó químicos las fracciones más convenientes.

Los distintos autores no coinciden en los intervalos de ebullición de los cortes que se practican, ni existe en realidad un técnica clásica europea ó americana, como en el caso del alquitrán de hulla. Cada productor fracciona y prepara sus cortes de acuerdo a la demanda de sus productos o al equipo que posee.

Así Schwyzer (75) aconseja destilar hasta 175°C a presión atmosférica, efectuando la operación con lentitud para evitar el arrastre del guayacol, y luego destila con la ayuda de vacío.

La fracción liviana se separa en dos cortes, uno hasta 150°C y otro hasta 175°C, si bien no indica con precisión los cortes del destilado pesado.

McElhinnei, Baker y Jacobs (76) aconsejan 3 cortes, a saber: Primer corte hasta 170°C; segundo corte desde 170 - 230°C y tercer corte superior a 230°C, todos a presión atmosférica.

Abraham (77) indica obtener una fracción hasta 150°C, que considera como liviana, y otra entre 150 y 240°C pesada, quedando como residuo la pez ó brea.

Klar y Gautier (78), en su obra, admiten como la técnica más empleada a principios del siglo, la de separar hasta 110°C, la fracción soluble en agua contenida en el alquitrán decantado, y luego destilar hasta 250-260°C, en que cesa la destilación. Luego fraccionan, obteniendo un corte de creosota bruta entre 180 y 220°C, de donde separan la creosota pura y el guayacol.

En nuestro país las instalaciones, en que se procesa el alquitrán de madera son muy sencillas, y en general, el alquitrán convenientemente decantado, se destila lentamente en retortas para deshidratarlo y separarle la fracción de ácido piroleñoso crudo, que siempre lo acompaña.

En algunas plantas, luego de la deshidratación es efectuada una destilación obteniéndose dos cortes de aceites livianos y aceites pesados a presión atmosférica. En realidad no se han construido equipos especiales en vista de la escasa demanda de este producto.

Hemos realizado un análisis del aceite de alquitrán de tala encontrando resultados muy comparables a los de Pinilla y Refi (70).

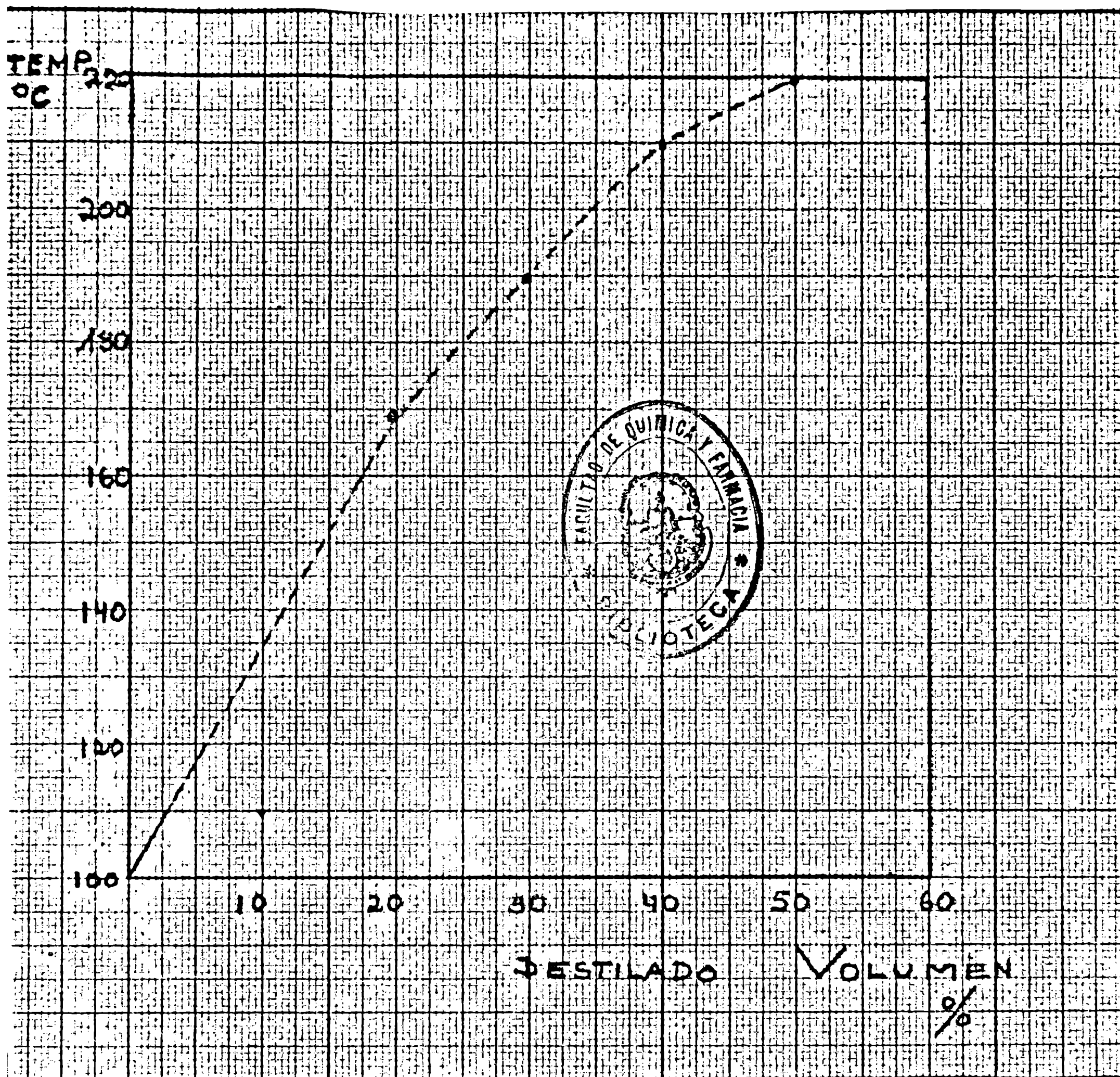
Alquitrán de Tala.-

Densidad (18°C)

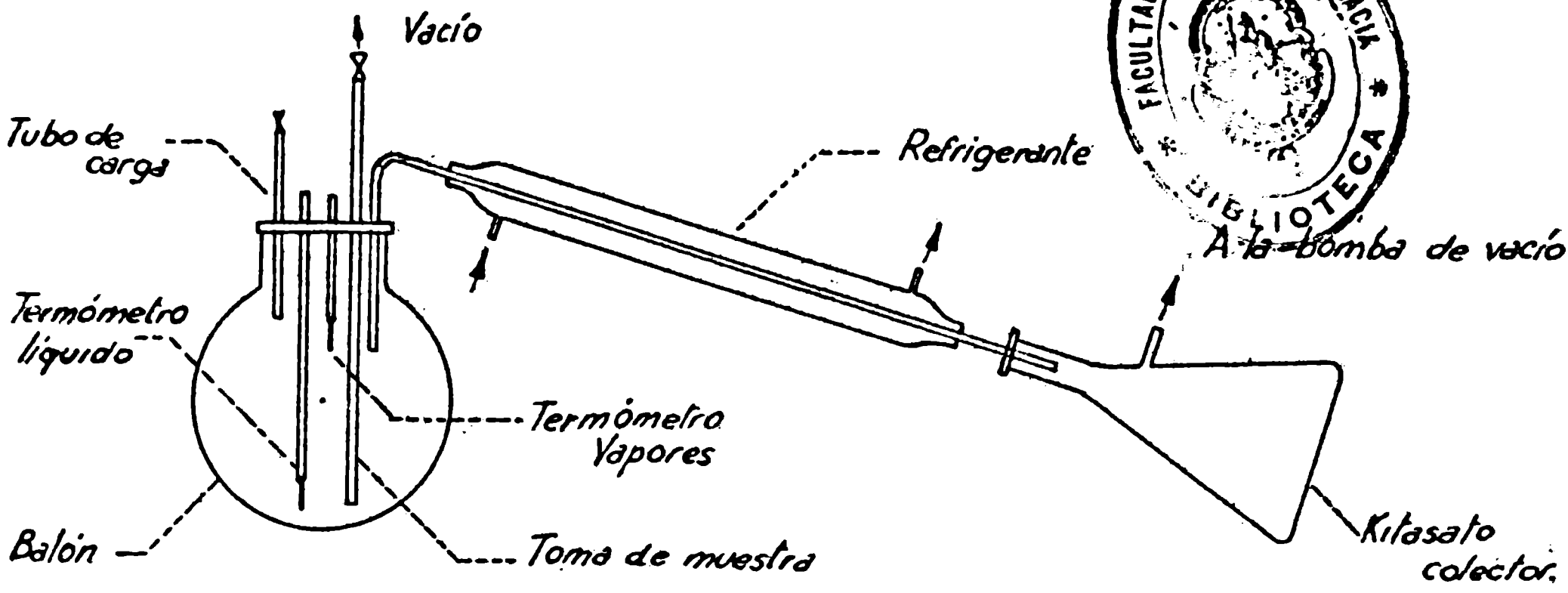
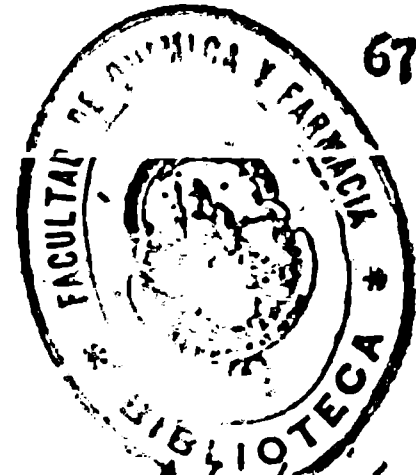
picnómetro:	1,09
densímetro:	1,1
Color:	negro
Olor:	sui generis
Consistencia (18°C)	líquido.

Destilación ASTM D(246-42) modificada (en volumen%).-

<u>Volumen (%)</u>	<u>Temperatura (°C).</u>
1° gota	99
10	107
20	169
30	190
40	210
50	222
60	230
agua:	14%
Brea (hasta 250°C):	49%.



La muestra de alquitrán de tala es cargada en el aparato siguiente:-



Consta el aparato de un balón de 2 lts. de contenido de boca ancha. Este balón lleva un termómetro que llega hasta el líquido, y otro termómetro para medir la temperatura de los vapores. Además está provisto de su tubo de carga (con llave), y su tubo de destilación que comunica con el refrigerante de 60 cms. de largo. El refrigerante se inserta en un litasato de 1 lt. de capacidad, y éste, a su vez, está comunicado con la bomba de vacío.

El alquitrán bruto debe ser deshidratado, quitándosele además el ácido piroleñoso. Luego fracciona en cortes convenientes para obtener series de productos.

Nosotros, sin embargo, recogimos todos los productos fenólicos en un mismo corte para poder utilizarlo como "Fenol" en la preparación de las resinas fenol-formol.

Se carga pues el balón con 1,1 kgs. de alquitrán de tala.

En un baño de aceite se hace un calentamiento lento, observándose un destilado líquido claro hasta los 170°C y a 760 mms. de presión. Este destilado contiene, según los autores citados, líquido piroleñoso crudo, metanol, ácido acético, acetona, acetato de metilo, etc. Esta fracción no nos interesa para nuestro objetivo.

Además obsérvase en el destilado una fracción oleosa de compuestos de alto punto de ebullición, que han sido arrastrados. Esta fracción se guarda.

Después de llegar a los 170°C se hace trabajar la bomba de vacío hasta obtener una presión interna de 50 mm. de mercurio, iniciándose de este modo una destilación a presión reducida, que terminará a los 180°C.

La fracción destilada queda en el Kitasato, evacuándose la brasa residual del balón mientras está caliente.

La fracción oleosa obtenida en primer término es agregada a la fracción destilada a presión reducida hasta los 180°C.

La fracción destilada a vacío tiene una composición muy compleja. Sus principales componentes son: Fenol, cresoles, xilenoles, guayacoles, polifenoles, todos solubles en álcali. Por ello pueden ser separados en esta forma de los otros componentes del destilado, tales como: hidrocarburos, cetonas, aldehidos superiores, etc.

El tratamiento alcalino se realiza con una solución de hidróxido de sodio del 20%, y a una temperatura de 40-50°C. Esta solución se utiliza en una proporción de 15-25% sobre porción bruta a tratar.

Para realizar este tratamiento se dispone la porción bruta en una probeta graduada con tapón esmerilado, agregando la solución de soda al 20%. Luego se agita enérgicamente durante 10 minutos, siguiendo con una decantación de aproximadamente 2 horas.

Con cierta dificultad puede observarse entonces una superficie de separación entre 2 capas: una inferior acuosa y una superior aceitosa.

La capa acuosa inferior contiene los productos álcali-solubles, mientras que la superior aceitosa está formada por los productos insolubles en álcali.

Para facilitar la observación de la superficie de separación de ambas capas, muy dificultosa a veces debido al color negro de las mismas, utilizóse una lámpara Nitraphot de 500W, provista de una pantalla de corte circular de 2,5 cms. de diámetro. Se busca entonces la superficie de separación de ambas capas con una lupa de 10 aumentos, una vez encontrado el ángulo de incidencia

Óptimo.

De la capa alcalina deben ser liberados los compuestos de carácter fenólico. Además deben separarse de estos compuestos los ácidos orgánicos.

Aprovéchase en esta etapa la propiedad del anhídrido carbónico de liberar los fenoles, mientras que los ácidos permanecen en estado de sales.

Se hace burbujear lentamente gas carbónico en el líquido alcalino, iniciándose en esta forma la separación de los fenoles, cresoles y xilenoles, que flotan en el líquido. Continúase el burbujeo de anhídrido carbónico hasta que el líquido acuoso no muestre reacción alcalina a la fenolftaleína.

La solución acuosa contiene también los ácidos en la forma de sus sales de sodio, y los compuestos aromáticos de carácter ácido, que son insolubles y se separan por decantación.

Los fenoles separados se lavan y se utilizan en forma conjunta ó fraccionada. En nuestros ensayos hemos trabajado con los "fenoles" en forma conjunta.

Obtuvimos los siguientes rendimientos:-

A) Destilado hasta 170°C y a 760 mm. Hg	20%
B) Destilado hasta 180°C y a 50 mm. Hg	34%
C) Residuo	$\frac{46}{100}\%$

Este cuadro indica una riqueza de fenoles totales sobre alquitrán de 12,7%.

En el trabajo de Pinilla y Kefi (70) se describe el procedimiento para fraccionar los diferentes fenoles utilizando una columna de fraccionamiento Vigreux de 25 cms. de altura y 2 cms. de diámetro interior. Velocidad de destilación: 35 gotas por minuto.

Entre 170 - 205°C	destila fenol y o-, m-, p-cresol;
205 - 210°C	destila Guayacol;
210 - 230°C	destila Xilenoles; (2-3)(2-4)(2-5)(2-6)(3-4) (3-5)
230 - 250°C	destila polifenoles.

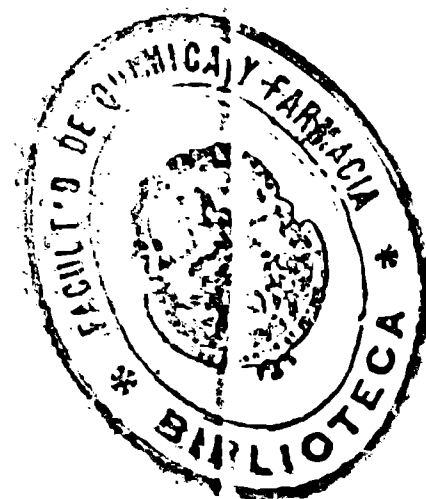
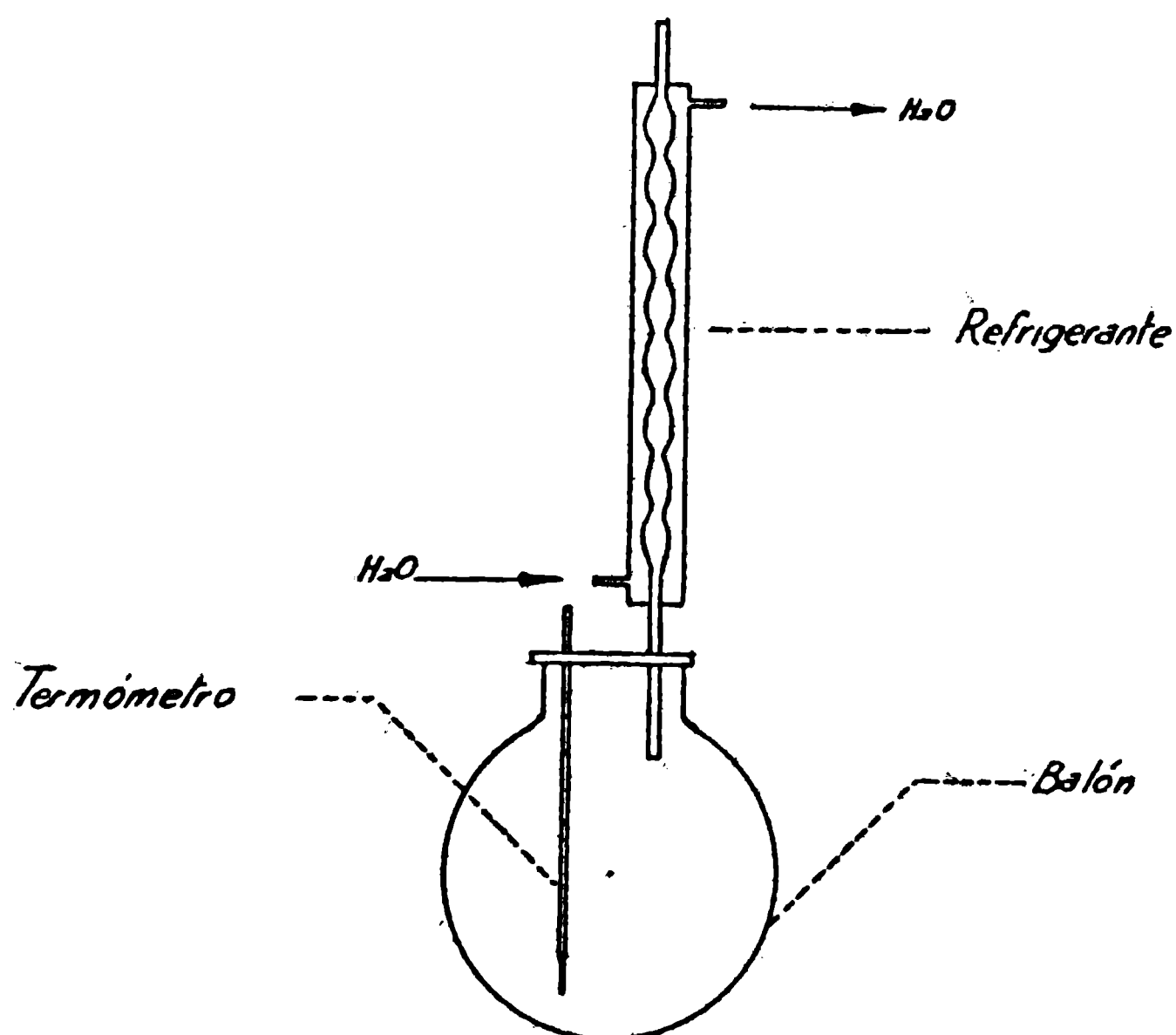
La destilación fraccionada de la fracción fenólica rinde aproximadamente 70% de compuestos fenólicos.

Utilizando la fracción fenólica sin rectificar ("fenoles"- 70%) comencamos a estudiar la forma de obtener resinas sintéticas fenol-formol con la misma, - tanto Resoles, como también Novolacas para su posterior ensayo en la modificación de colofonias, obtención de polvos de moldeo y barnices para laminados respectivamente.

Para obtener un resol "intermediario fenólico destinado al enoblecimiento ó la modificación de colofonias, se trabajó en base de una fórmula de la fábrica Dynamit A.G., Troisdorf (79)

"Fenoles":	1.070 grs.
Formol 40% p/volumen:	502 grs.
Hidróxido de amonio (peso esp. 0,881):	33,5 grs.

Relación molar: 1:0,97



Las tres sustancias se colocan dentro de un balón de 2 lts. de capacidad, comunicado con un refrigerante a reflujo y un termómetro que llega al seno del líquido. Se comienza a calentar en baño de aceite, llevándose la temperatura a 102°C en cuarenta y cinco minutos. Se calienta a reflujo a esta temperatura durante una hora.

Luego se hace una deshidratación a vacío (50-60 mms. Hg) hasta que la temperatura alcance 75°C. La temperatura inicial fué de 48°C. La resina es descargada a 75°C.

Resultados:

Rendimiento % sobre "fenoles":	98
Color:	marrón oscuro.
Olor:	sui generis.
Sólidos (2 horas 105°C), %:	99
Fenol libre, %:	1
Consistencia:	semilíquida.

Ensayamos esta resina con éxito en el procedimiento de ennoblecimiento de colofonia, pero sólo hemos trabajado con colofonias muy oscuras de inferior calidad, ya que el color oscuro inicial de la resina hacía prever un color final también oscuro.

La modificación de colofonia se realizó según la siguiente fórmula:

Resina colofonia, grs.:	200
Resina "intermediaria", grs.:	50
Glicerina, grs.:	20
	<hr/>
Total, grs:	270.

Procedimiento:

En una olla de acero inoxidable (capacidad 1 lt.) se funde la colofonia a 150°C, y luego se inserta un termómetro metálico y un agitador-eléctrico.

Se agrega lentamente y con agitación eléctrica el "intermediario fenólico" (resina intermediaria). Se observa fuerte formación de espuma. Una vez incorporada la totalidad del intermediario elevase lentamente la temperatura hasta 250 - 260°C. Ahora agrégase en chorrito fino la glicerina, y se mantiene la temperatura hasta que la acidez haya descendido a la magnitud deseada.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes.-

<u>Resina colofonia</u>	<u>Color</u>		<u>Punto de fusión</u>		<u>Acidez (°)</u>	
	<u>natural</u>	<u>modificada</u>	<u>natural</u>	<u>modificada</u>	<u>natural</u>	<u>modif.</u>
mexicana	oscuro	oscuro	69°C	106°C	164	36
española	oscuro	oscuro	71°C	110°C	172	40

(°) Acidez indicada en mg KOH 0,1 N/gr. muestra.

El punto de fusión se determinó con el método capilar.

La colofonia modificada se vuelca en bandejas.

Rendimiento; en peso:	95%
Pérdidas; en peso:	5%
Duración del proceso:	6 horas.
Acidez; mg KOH 0,1 N/ gr muestra	35 - 40
Color:	oscuro.
Punto de fusión: (método capilar)	100 - 110°C

Para la obtención de resinas para polvos de moldeo siguióse otro procedimiento de la fábrica Dynamit A.G. (69):

Fórmula:

"Fenoles":	950 grs.) Relación molar: 1:0,81
Formol 40% p/volumen:	420 grs.	
Acido oxálico:	3,25 grs. (0,5% sobre fenol).	
Acido clorhídrico (al 15% en agua destilada):	3,25 grs. (0,5% sobre fenol).	

Procedimiento:

En un balón de 2 litros, de boca ancho y provisto de tubo de carga, termómetro (0 - 150°C) y refrigerante de reflujo, se carga el "fenol", formal y ácido oxálico. Se refluja durante 1 hora a 100°C. luego se agrega la solución de ácido clorhídrico en agua destilada y se refluja durante 45 minutos más.

La resina se separa por decantación (capa inferior) y es colocada en una olla de acero inoxidable. Inicialmente un lento calentamiento eléctrico con agitación eléctrica.

Entre las temperaturas de 70 - 100°C se observa una gran formación de espuma (debida a la liberación de agua). Sigue luego una polimerización hasta los 175°C.

La reacción se da por terminada cuando la resina alcanza un punto de fusión de 75°C. Luego se descarga en bandejas. Resultados:-

Residuo: en peso:	97% sobre "fenoles".
Olor:	a fenol y formal.
Color:	oscuro
Fenol libre:	0,7 %
Punto de fusión (método capilar):	75°C
Solubilidad:	Soluble en alcohol etílico en todas proporciones.

Obtuvimos con esta resina 2 polvos de moldes en base de los mismos procedimientos como en el caso de las resinas obtenidas del alquitrán de hulla

Procedimiento: a) Mezcla en frío.Fórmula:

Resina Novolaca (relación fenol-formol 1/0,9):	100 gra.
Serrín insalpable de nímbre (malla 200(U.S.Std.), 8% resíduo, contenido humedad 6%):	110 gra.
Acido esteárico:	2 gra.

Oxido de calcio (99%):	2 grs.
Hexametenetetramina:	12,5-grs.
Nigrosina:	2 grs.

Se cargan los componentes de la mezcla en un molino a bolas de porcelana, haciendolo funcionar sobre un banco de rodillos durante veinticuatro horas. Se descarga el molino y se tamiza el polvo por un tamiz de alambre tejido de 1 mm de malla. Con el polvo tamizado hacen los ensayos de moldeo.

Los resultados han sido muy satisfactorios para los casos de moldeo de pequeñas piezas tales como: Tapas de frascos medicinales, pastillas de plástico, etc.

Condiciones de moldeo:

Temperatura de moldeo, °C:	175
Presión de moldeo, kg/cm ² :	160
Tiempo de cierre de la prensa, seg:	17
Tiempo de curado, seg.:	50

Las piezas moldeadas presentan algunas inhomogeneidades en su estructura, tales como puntos sin curar, fracturas, etc. Indudablemente débese esto a la falta de impregnación del serrín por la resina.

Estos inconvenientes nos llevaron a ensayar, tal como en el caso de la resina de fenol de alquitrán de hulla, el

b) Método de impregnación en caliente:

Fórmula:

Resina novolaca (85 centipoises), grs.:	380
Serrín de mimbres impalpable (malla 200 U.S.Std. 8% de residuo, contenido humedad 6%), grs.:	545
Oxido de calcio (99%), grs.:	10
Estearato de aluminio, grs.:	10
Colorante, grs.:	17
Hexametenetetramina (a agregarse posteriormente), grs.:	58

La resina novolaca obtenida según (69) es soluble en alcohol. Se prepara una solución al 50% en alcohol etílico, que tiene una viscosidad a 25°C de 85 centipoise. Esta viscosidad fué medida en tubo Gardner y llevada a centipoise por una tabla de transformación.

Los materiales citados en la fórmula - con excepción de la hexametileno-tetramina que se agregará más tarde, y utilizando la resina novolaca en la forma de la solución descripta, - son cargados en una amasadora de doble Z calentada a 100°.

Condiciones del amasado.-

Temperatura:	100°C
Duración del proceso:	15 minutos.

La hexametilentetramina es agregada al final del amasado. Luego se descarga la amasadora, y la masa es pasada por un molino de 2 cilindros, en las siguientes condiciones:

Cilindro delantero:

Velocidad:	Aprox. 15 r.p.m.
Temperatura:	Aprox. 100°C.

2° cilindro:

Velocidad:	Aprox. 20 r.p.m.
Temperatura:	Aprox. 80°C

Duración del proceso: . 2 a 3 minutos.

Se obtienen tablas de pequeño espesor que son rotas a martillazos después de su enfriamiento. Luego se machan los trozos hasta obtener un granulado de 0,3 - 1 mm. de diámetro.

Con este polvo de moldeo se realizan los ensayos de moldeo de piezas pequeñas.

Condiciones de moldeo:

Temperatura, (°C):	180
Presión de moldeo, (kgs/cm ²):	120
Tiempo de cierre de la prensa (seg.):	11
Tiempo de curado (seg.):	60

En este caso hemos obtenido piezas perfectas. Estas experiencias nos demuestran la superioridad del polvo de moldeo preparado por impregnación sobre aquél obtenido por simple mezcla.

Por último hemos preparado un barniz para laminados a partir del "fenol" obtenido del alquitrán de madera, trabajando según fórmula de D'Alerio (67), descrita en la parte referente a nuestros ensayos con aceite de alquitrán de hulla. Asimismo hemos obtenido papeles laminados de características muy aceptables en las mismas condiciones de trabajo de nuestros otros ensayos tendientes al mismo fin.

Consideraciones sobre el anteproyecto de diagrama de operaciones correspondiente a una planta de elaboración de resinas sintéticas del tipo fenol-formol.-

Al estructurar este flow-sheet se ha tratado de darle la forma más general posible.

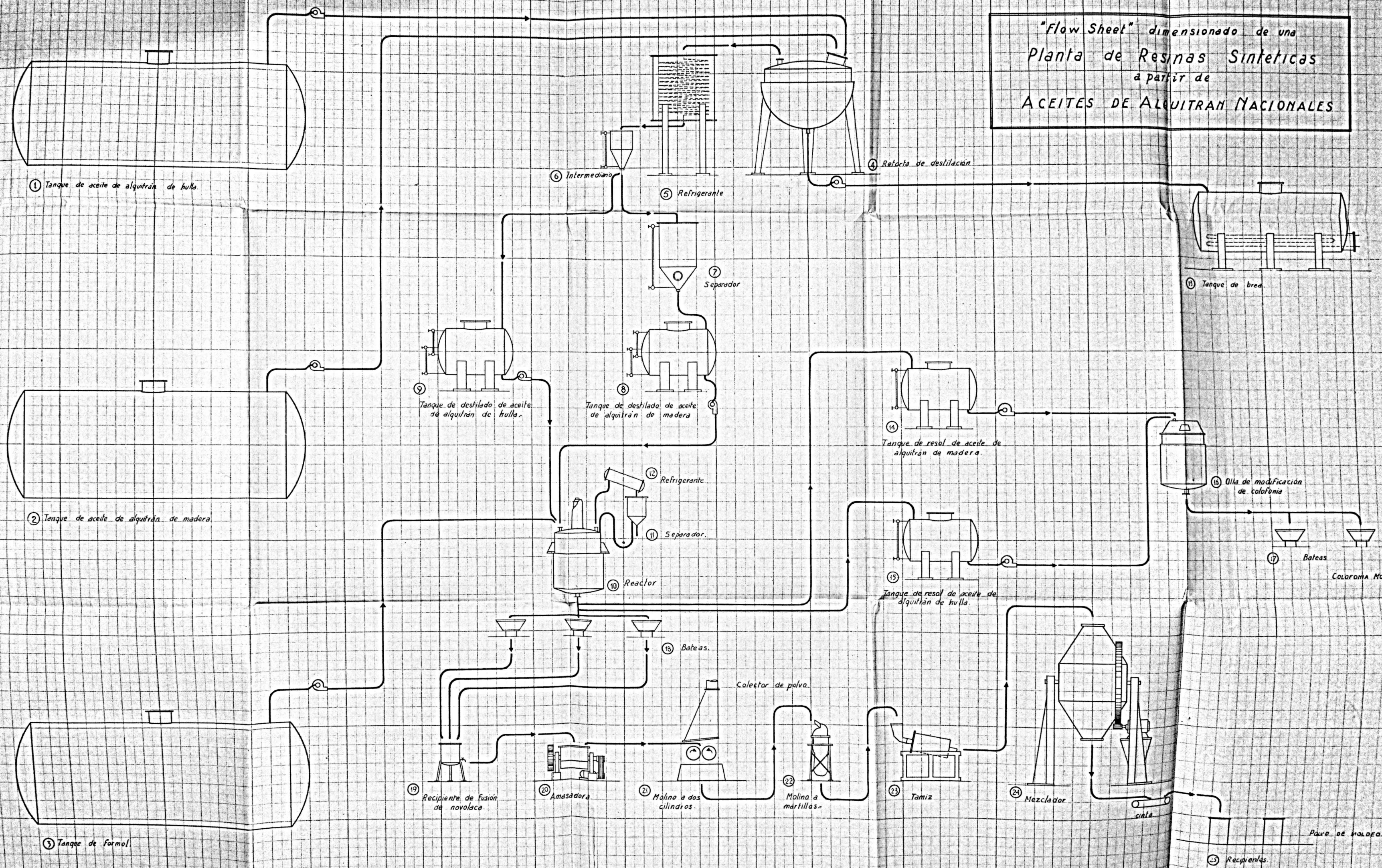
Las medidas de los aparatos integrantes de esta planta se calcularon en base de una producción ^{diaria} ~~mensual~~ de 0,5 toneladas de resinas fenol-formol (novolaca y resol).

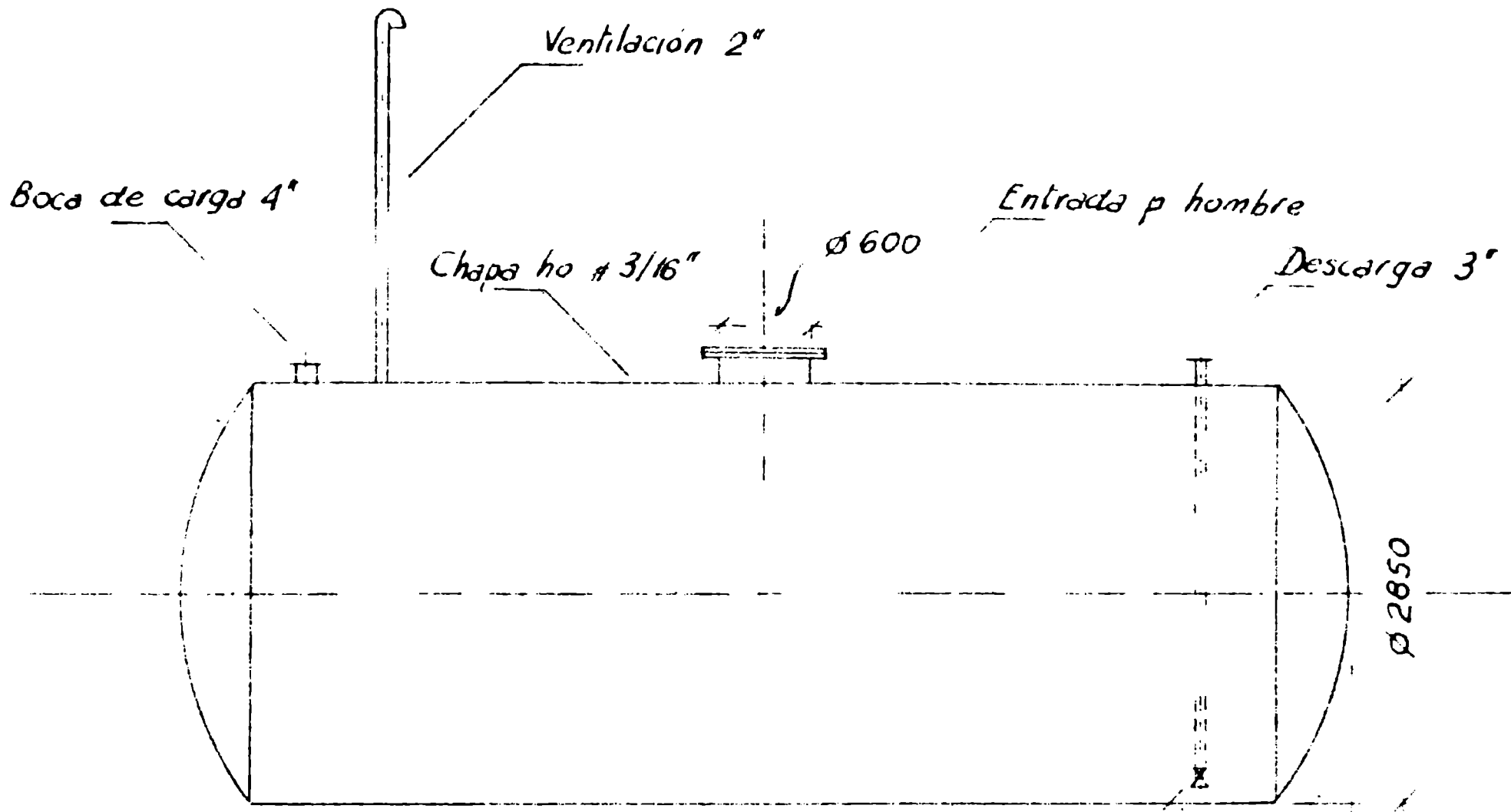
Se ha dispuesto el flow-sheet en forma gráfica comenzando en un lado con las materias primas iniciales, a saber: asfalto de alquitrán de hulla y madera, y formol; continuándose con las etapas cronológicas del proceso -- en forma paralela para ambos tipos de asfalto de alquitrán -- y se termina con los tres productos finales: breas, polvo de moldeo y coloración modificada.

A partir del Reactor N°10, las magnitudes de los otros aparatos de la planta están subordinadas a la cantidad de resina fenol-formol producida.

Debido a su diseño sobre líneas generales, todos los aparatos que integran esta planta pueden ser considerados como universales, o sea que se pueden utilizar aparatos de las principales marcas del mundo en cada especialidad.

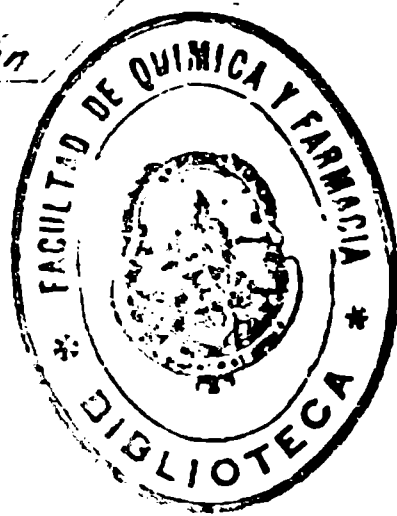
"Flow Sheet" dimensionado de una
 Planta de Resinas Sinteticas
 a partir de
 ACEITES DE ALQUITRAN NACIONALES





8.000

Válvula de retención



Escala 1/25

Nº 1.

Tanque de Aceite de Alquitrán de Nalla.-

Su volumen ha sido calculado en 50 mts.³ para atender las necesidades de un mes de trabajo (20 días útiles) con una producción diaria de 0,5 toneladas de resina fenol-formol.

Peso específico del aceite de alquitrán de nalla: 1.015.

Medidas:

- Largo: 8.000 mts.
- Diámetros: 2.850 mts.
- Boca de carga; φ: 0,100 mts.
- Boca de descarga; φ: 0,075 mts.
- Ventilación; φ: 0,050 mts.
- Entrada para hombros; φ: 0,600 mts.

Disposición:

subterránea.

Materiales:

chapa de hierro de 3/16".



Nº 2.

Tanque de Aceite de Alquitrán de Nadera.-

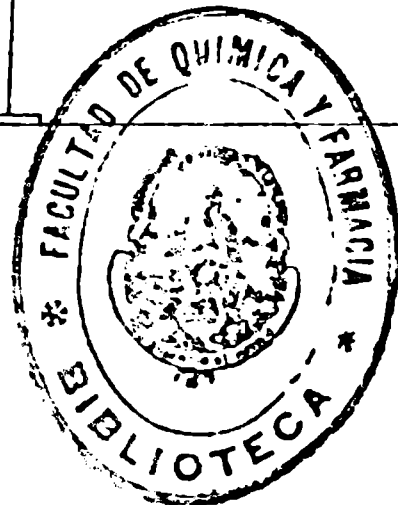
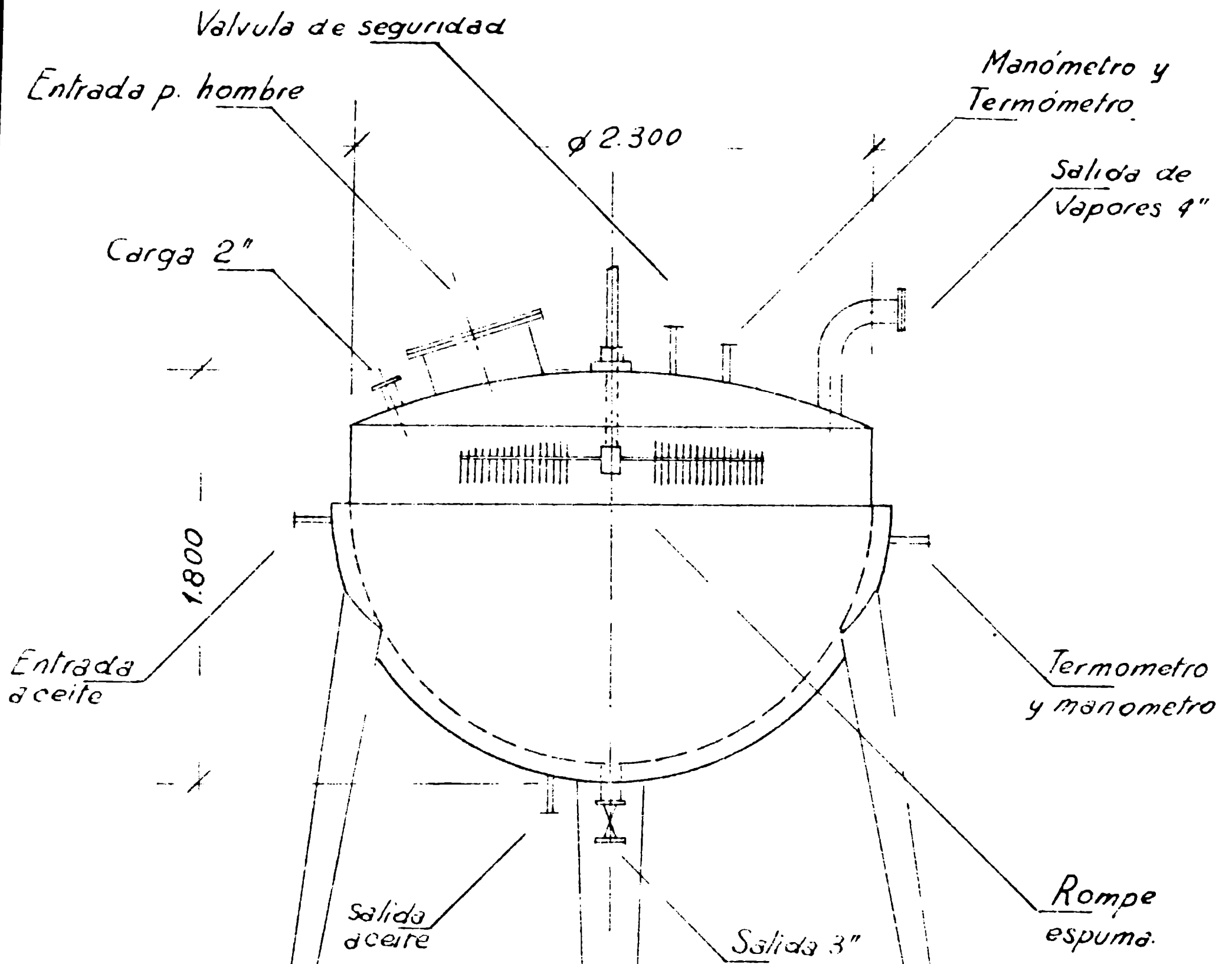
Sus características son idénticas a las del tanque Nº 1.



Nº 3.

Tanque de Formol.-

Sus características son idénticas a las del tanque Nº 1, pero su interior está revestido con clorocaucho, siendo las cañerías de acero 303 A.I.S.I. (inoxidable).



Escala 1:33,3

Retorta de destilación de aceite de alquitrán.-

Se ha elegido para este aparato la forma de semi-esfera terminada en la parte superior en forma ligeramente convexa.

Medidas:

Alturas:	1.800 mts.
Diámetro:	2.300 mts.
Caño de carga; ϕ :	0,050 mts.
Caño de descarga; ϕ :	0,075 mts.
Caño de salida de vapores; ϕ :	0,100 mts.
Entrada para hombros; ϕ :	0,600 mts.

Volumen:

Total:	2.500 lts.
Util:	1.700 lts.

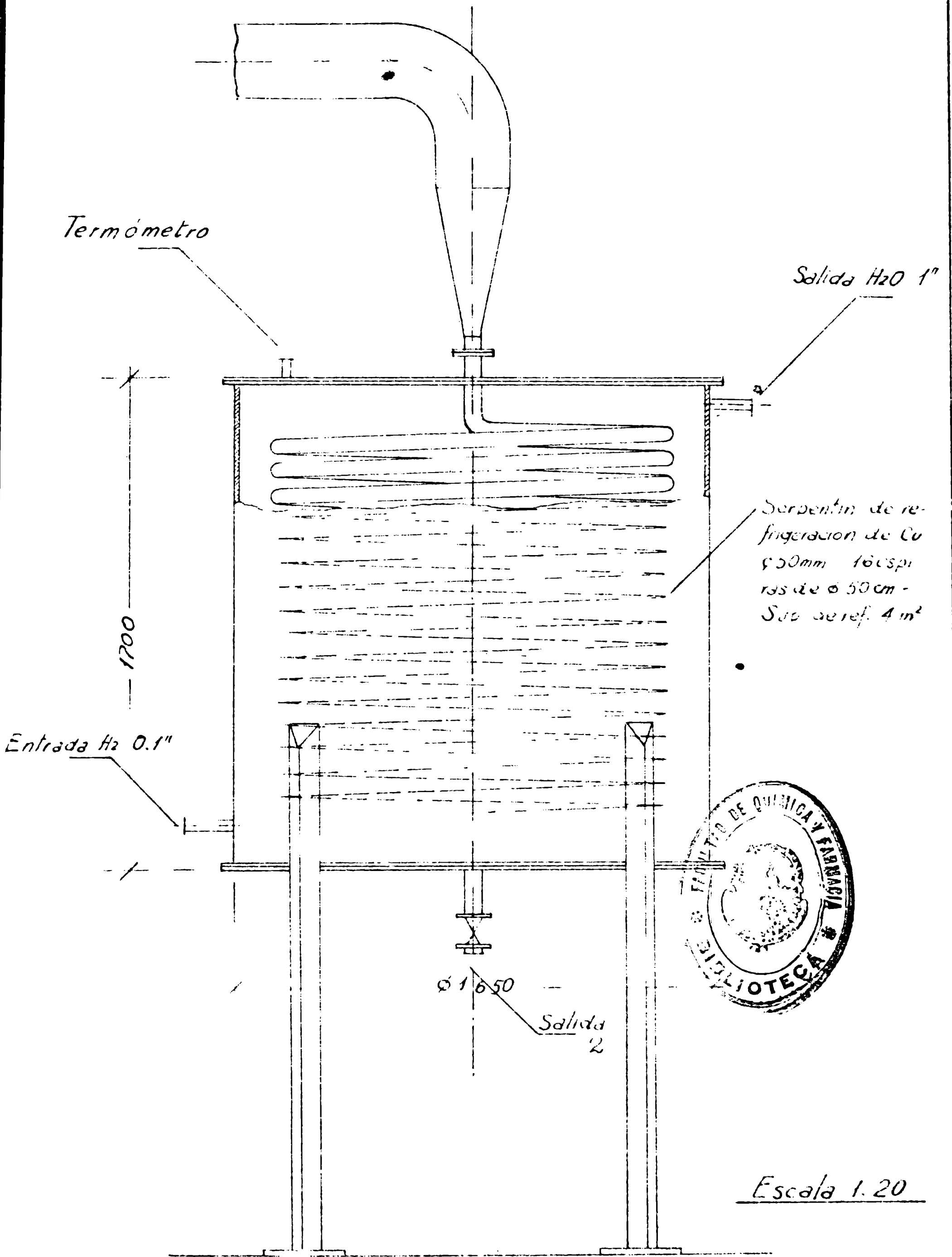
Calentamiento:

Tipo DOWNHILL (aceros especiales) (*)

Observaciones:

La retorta está provista de su válvula de seguridad, rompe-capa, termómetro, manómetro y mirilla.

(*) Yokell S., Chemical Engineering in Alkyd Resin Manufacture, American Paint Journal, 36, 37, (1952).



N° 5.

Refrigerante (de la retorta).-

Recipientes:-

Medidas:

Alturas	1.700 mts.
Diámetros	1.650 mts.
Entrada de agua; φ:	0,025 mts.
Salida de agua; φ:	0,025 mts.

Materiales:

chapa de hierro de 3/16".

Serpentín de refrigeración:-

Cantidad de espiras:

16

Medidas:

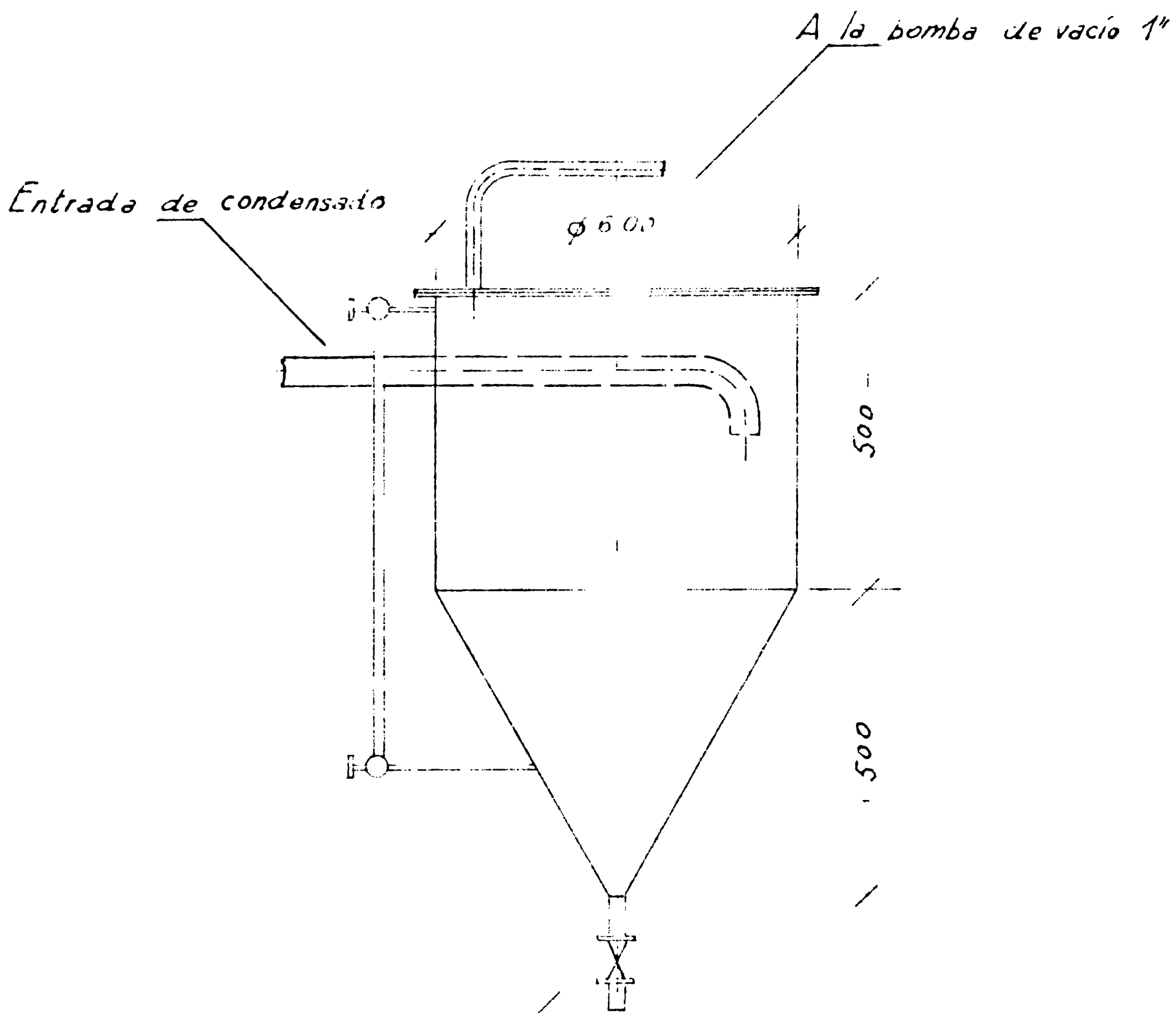
Diámetros	0,500 mts.
Superficie de refrigerac.:	4.000 mts. ²
Salida; φ:	0,050 mts.

Materiales:

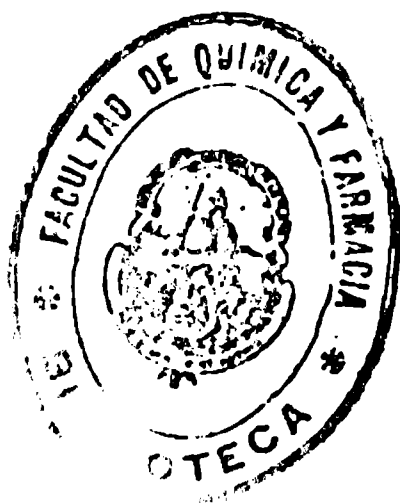
Cable de cobre.

Observaciones:

Está provisto de un termómetro.



Escala 1:12,5



N° 6.

Intermediario (de vacio).-

Forma: Cilindro cónico.

Capacidad: 200 litros.

Medidas:-

Cilindro:

Alturas 0,500 mts.

Diámetros 0,600 mts.

Cono:

Alturas 0,500 mts.

Diámetro de la base: 0,600 mts.

Salida, ϕ 0,025 mts.

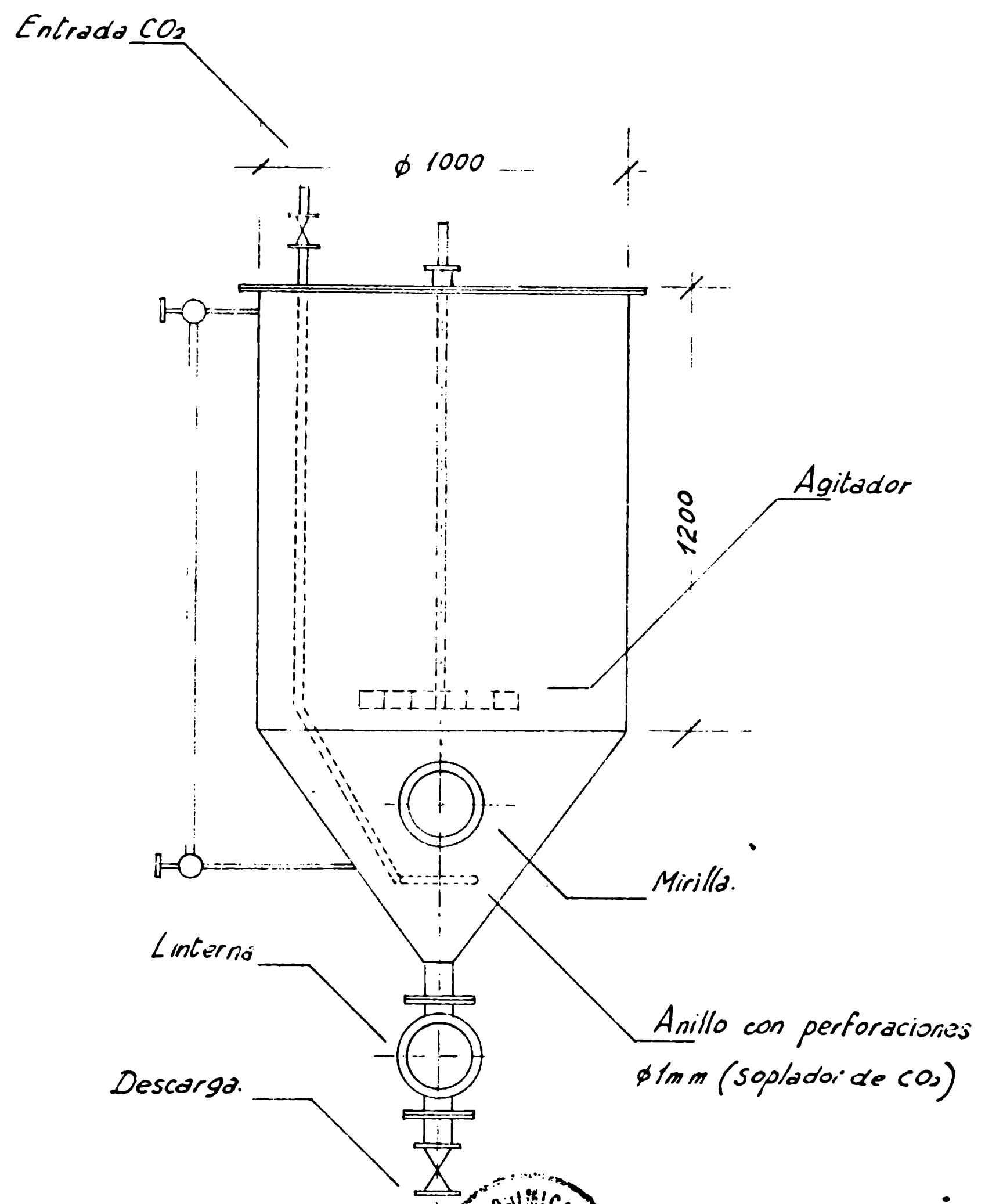
Altura total: 1,000 mts.

Caño de conexión con la
bomba de vacio: 0,025 mts.

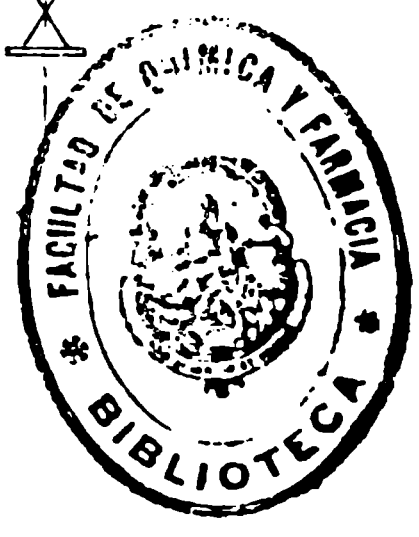
Observaciones:

El aparato está previsto de nivel de vidrio.

Espesor de la chapa: 0,003 mts.



Escala 1:20



N° 7.

Separador.-

Capacidad: 1.000 litros.

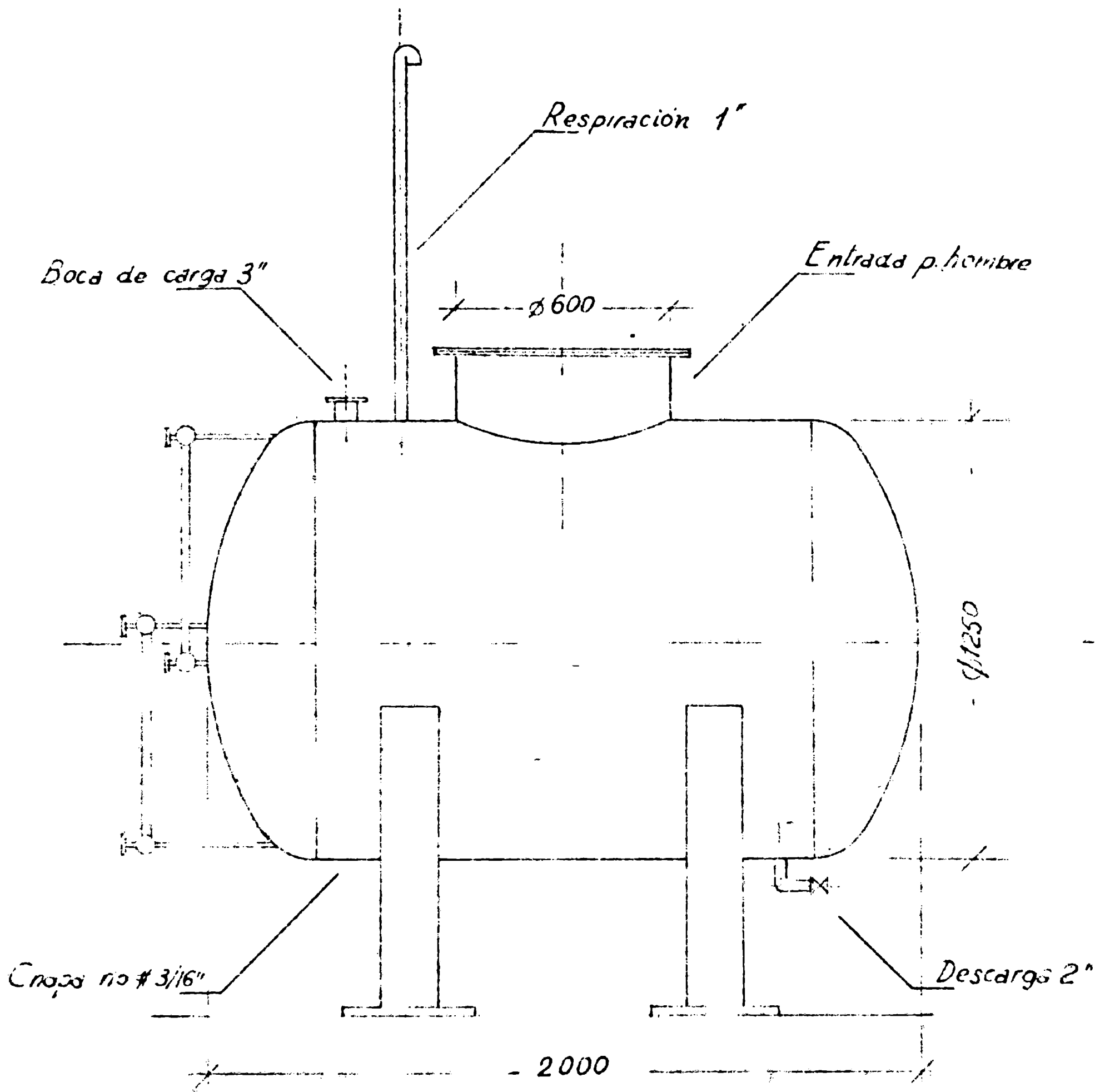
Medidas:

Diámetros 1.000 mts.

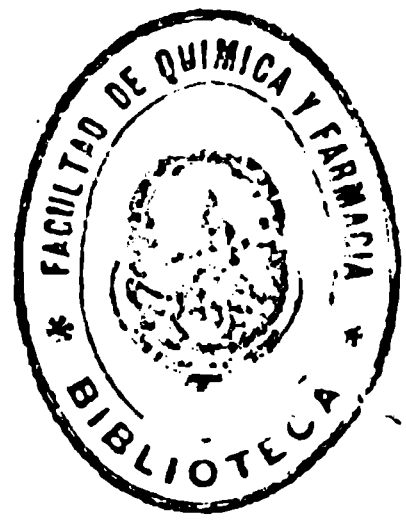
Alturas 1.200 mts.

Observaciones:

El separador está provisto de: Agitador, nivel, mirilla, linterna, válvula de descarga, caño soplador con anillo en el extremo para soplar CO₂.



Escala 1:20



N° 8.

Tanque de destilado de aceite de alcuitrón de madera.-

Capacidad:

Su capacidad ha sido calculada para una reserva de 2 días;
es decir: 2.200 litros.

Medidas:

Largo:	2.000 mts.
Diámetro:	1.250 mts.
Entrada para hombre, φ:	0,600 mts.
Boca de carga, φ:	8",275 mts.
Boca de descarga, φ:	8",050 mts.
Ventilación, φ:	8",025 mts.

Disposición:

Sobre tierra.

Material:

Hierro 3/16".

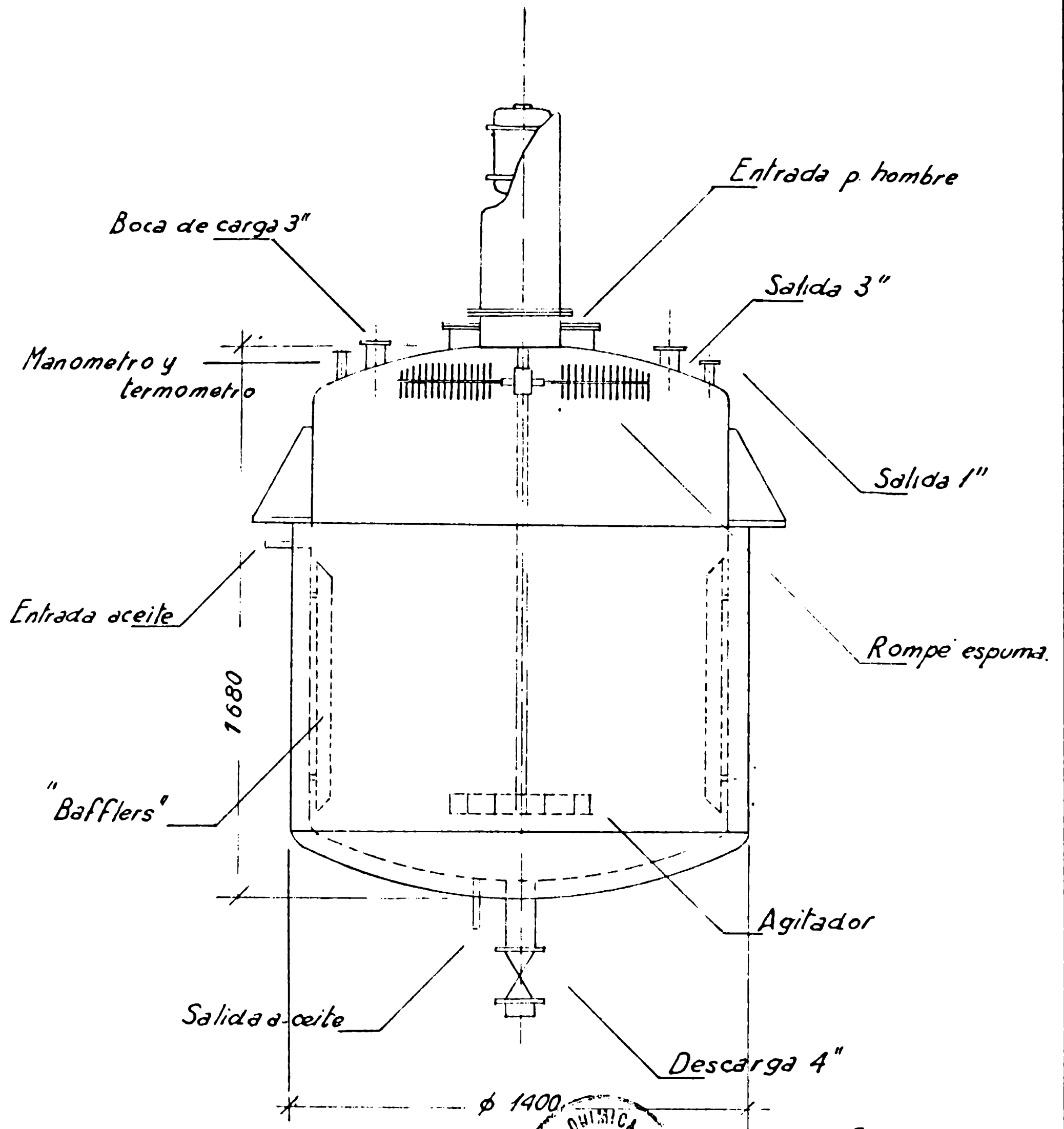
Observaciones:

El tanque posee nivel doble.

N° 9.

Tanque de destilado de aceite de alcuitrón de hulla.

Es idéntico al tanque N° 8.



Escala 1:20



N° 10.

Reactor.-

Ha sido calculado para un volumen de 2.000 litros.

Medidas:

Alturas:	1.680 mts.
Diámetros:	1.400 mts.
Boca de carga; ϕ :	0,075 mts.
Boca de descarga; ϕ :	0,100 mts.
Entrada para hombros; ϕ :	0,600 mts.

Calentamiento:

Tipo DOWNFLEM (aceites especiales).

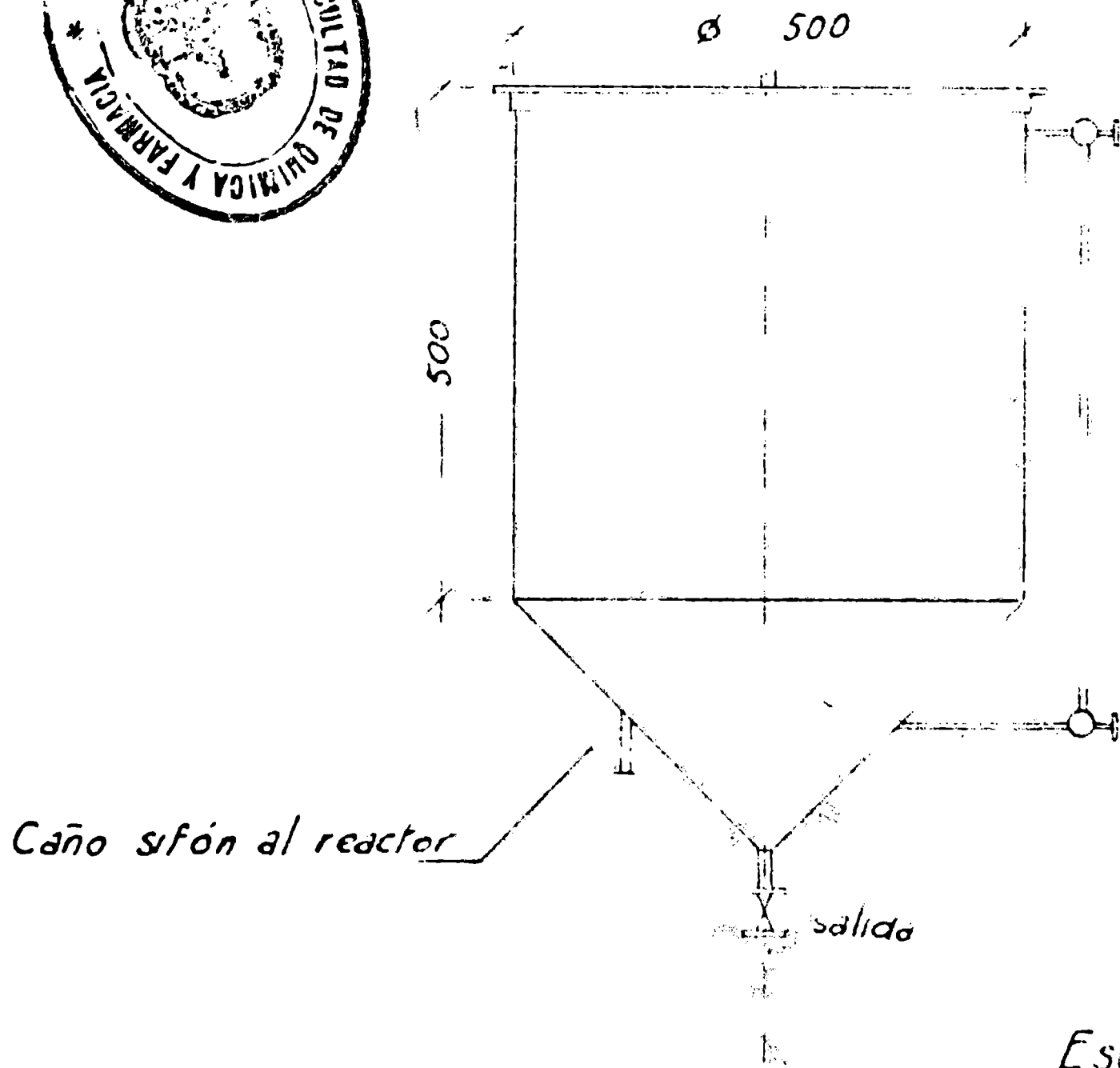
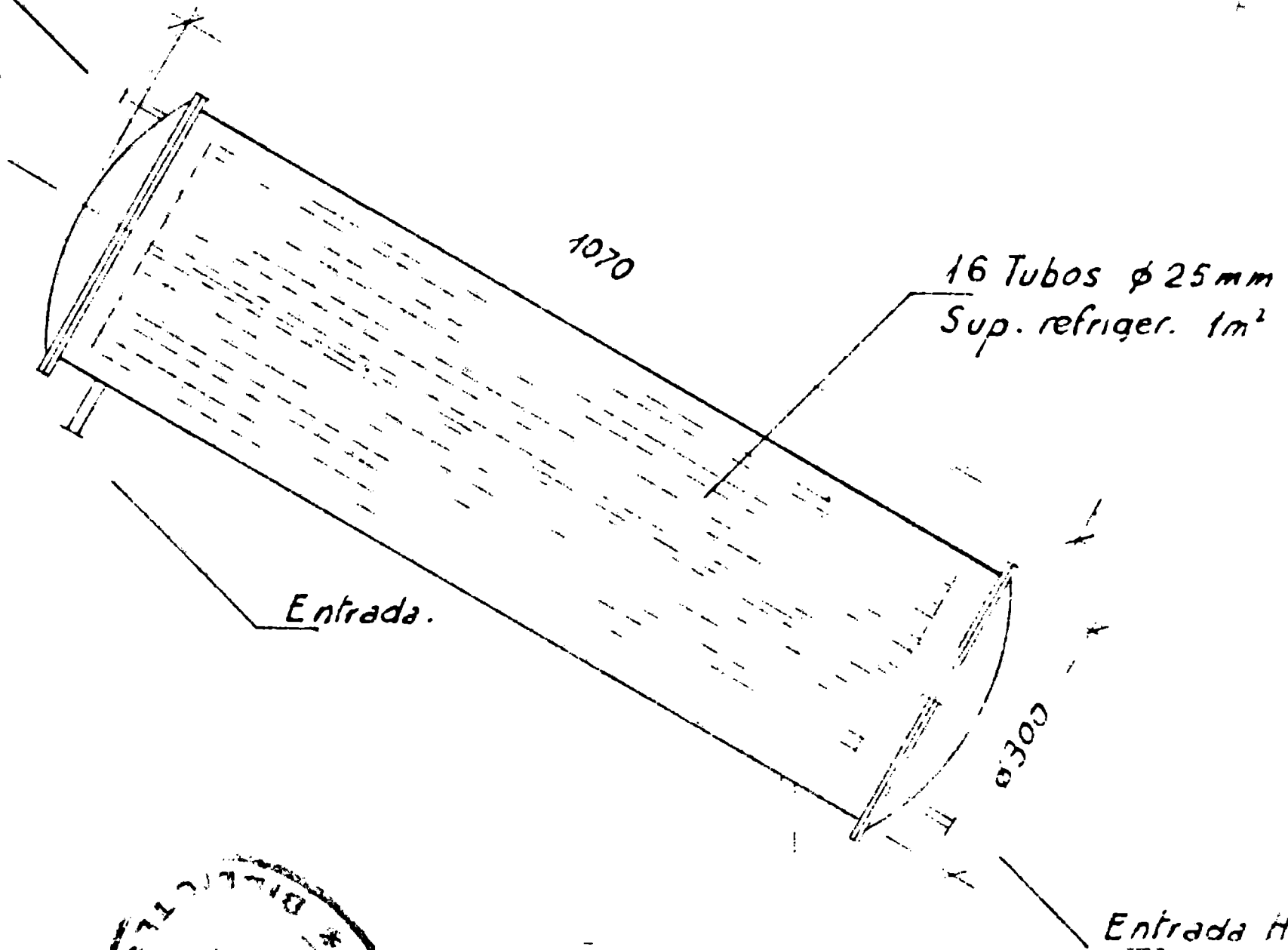
Materiales:

Acero inoxidable 303 A.I.S.I.

Observaciones:

El reactor está provisto de un agitador de tipo ancla en orus, rompe-espuma, rompe-corrientes, manómetro, termómetro, válvula de descarga, y entrada del tubo sifón proveniente del separador. Este reactor ha sido delineado basado en modelos citados en el boletín 2087 de la ILLIAC-KNOX Co., Pittsburgh, Penn., E.E.UU. de N.A.

Salida H₂O



Escala 1:10

N° 11.

Separador de reactor.-

Tipo: Cilindro cónico.

Medidas:

Altura: 0.750 mts.

Diámetro: 0,500 mts.

Observaciones:

Posee válvula de salida, nivel, caño en sifón para volver al reactor.

N° 12.-

Refrigerante (del reactor).-

Tipo: Tubular.

Medidas:

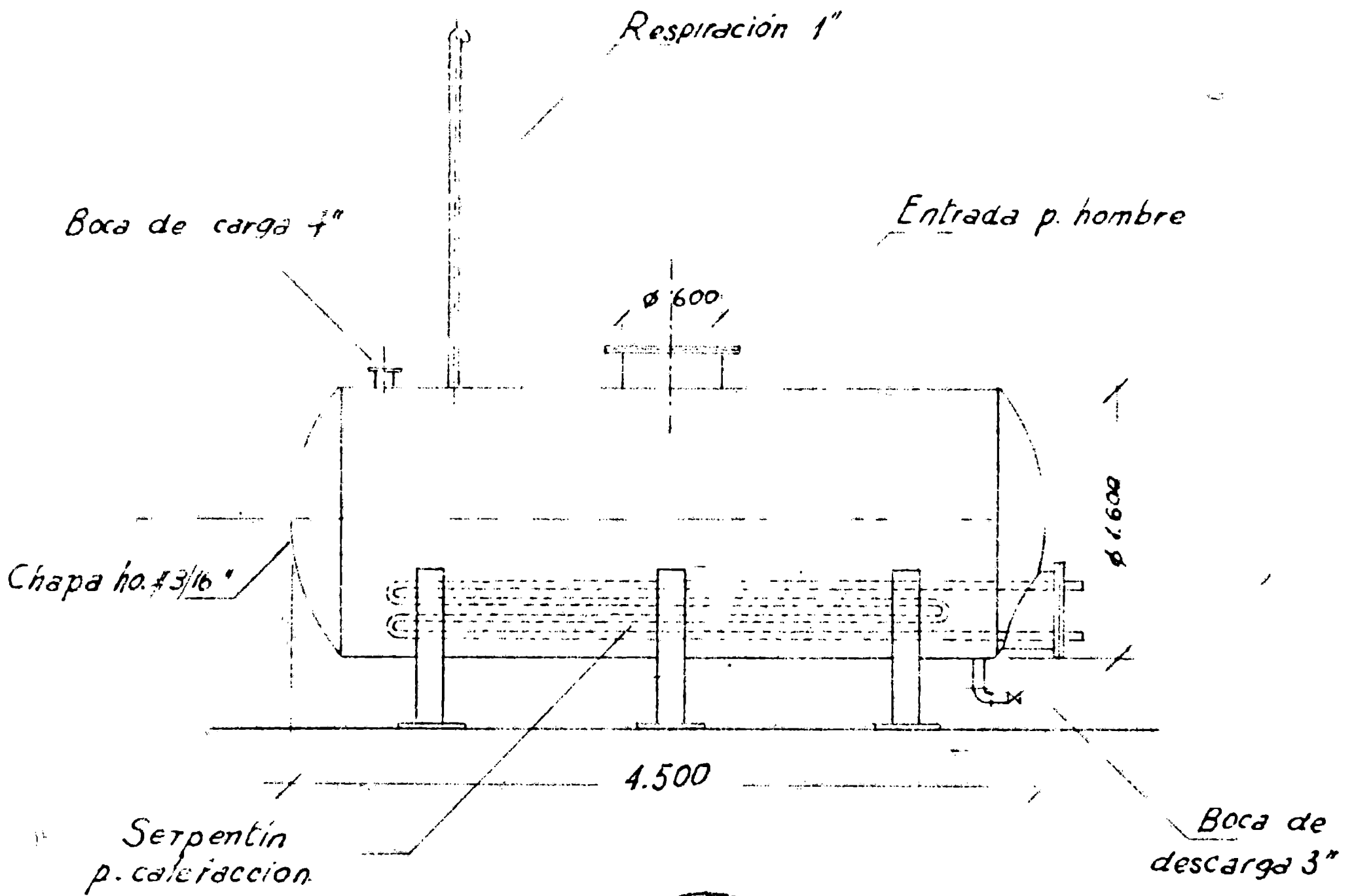
Largo: 1.070 mts.

Diámetro: 0.300 mts.

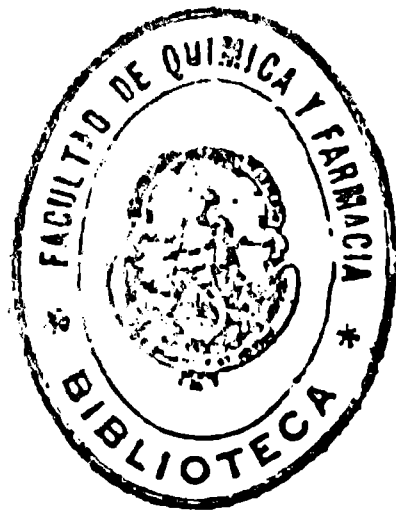
Cantidad de tubos: 16

Diámetro de los tubos: 0.025 mts.

Superficie de refrigeración: 1 mt.².



Escala 1:50



Nº 13.-

Tanque de Brea.-

Capacidad:

Basándonos en una producción de brea de aproximadamente 600 litros diarios, hemos calculado este tanque con una capacidad para la producción de 15 días, es decir: 9.000 litros.

Medidas:

Largo:	4.500 mts.
Diámetros:	1.600 mts.
Boca de carga; ϕ :	0,100 mts.
Boca de descarga; ϕ :	0,075 mts.
Entrada para hombre; ϕ :	0,600 mts.
Ventilación; ϕ :	0,025 mts.

Manosición:

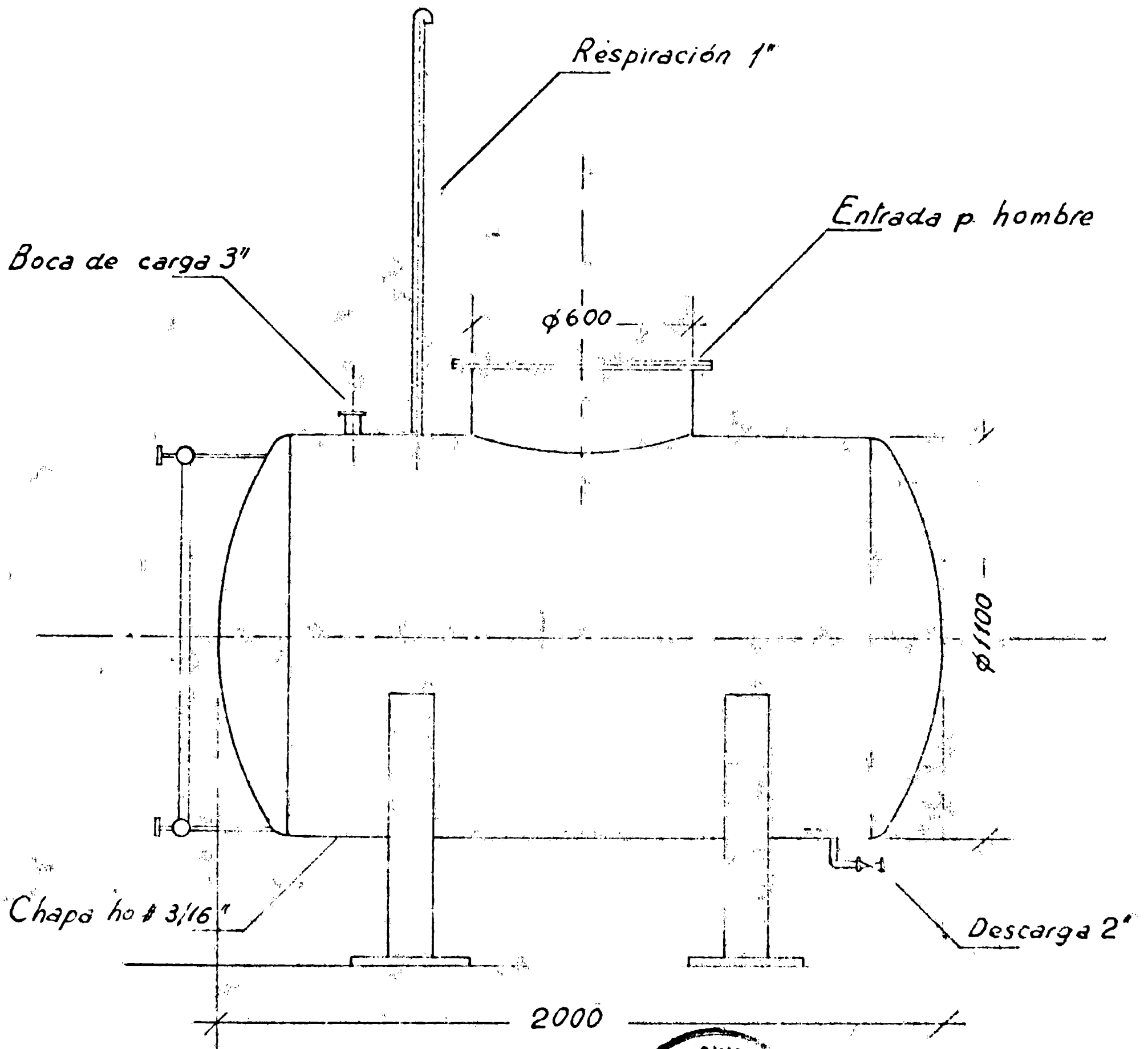
sobre tierra.

Material:

chapa de hierro de 3/16".

Observaciones:

El tanque posee en su interior un serpentín para calefacción a vapor, para fundir la brea.



Escala 1:20

Nº 14.

Tanque de Resol de aceite de alcitrán de madera.-

Capacidad:

La capacidad de este tanque ha sido calculada en aproximadamente 1.500 litros, cantidad suficiente para un mes de trabajo (20 días útiles)

Medidas:

Largo:	2.000 mts.
Diámetro:	1.100 mts.
Boca de carga; ϕ :	0,075 mts.
Boca de descarga; ϕ :	0,050 mts.
Entrada para hombre; ϕ :	0,600 mts.
Ventilación; ϕ :	0,025 mts.

Disposición:

Sobre tierra.

Materiales:

Chapa de hierro de 3/16".

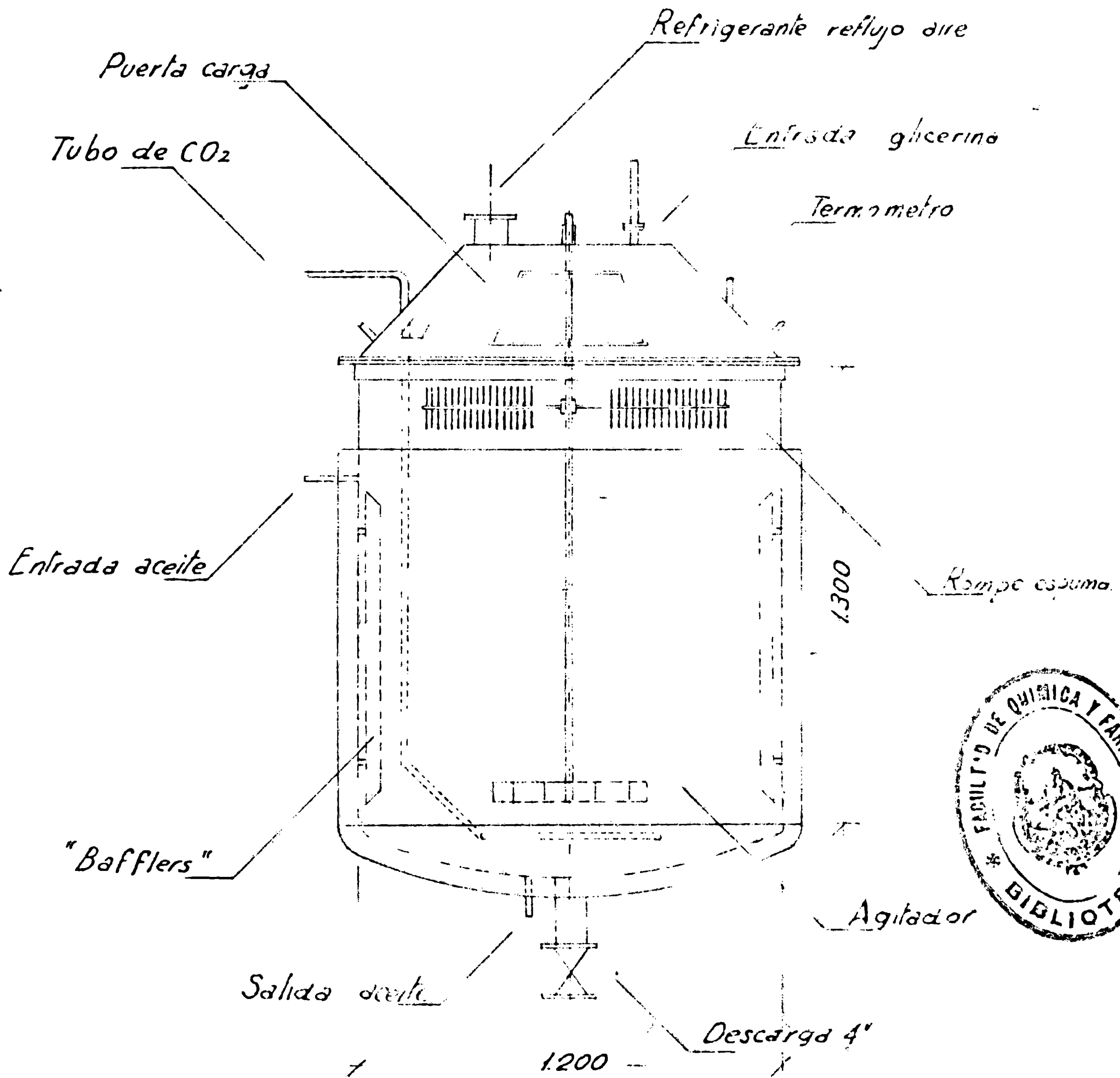
Observaciones:

El tanque está provisto de un nivel.

Nº 15.

Tanque de Resol de aceite de alcitrán de hulla.-

Sus características son idénticas a las del tanque Nº 14.



Escala 1/20

N° 16.

Olla de modificación de colofonia.-

Capacidad:

1.500 lts.

Medidas:

Alturas:

1.300 mts.

Diámetros:

1.200 mts.

Materiales:

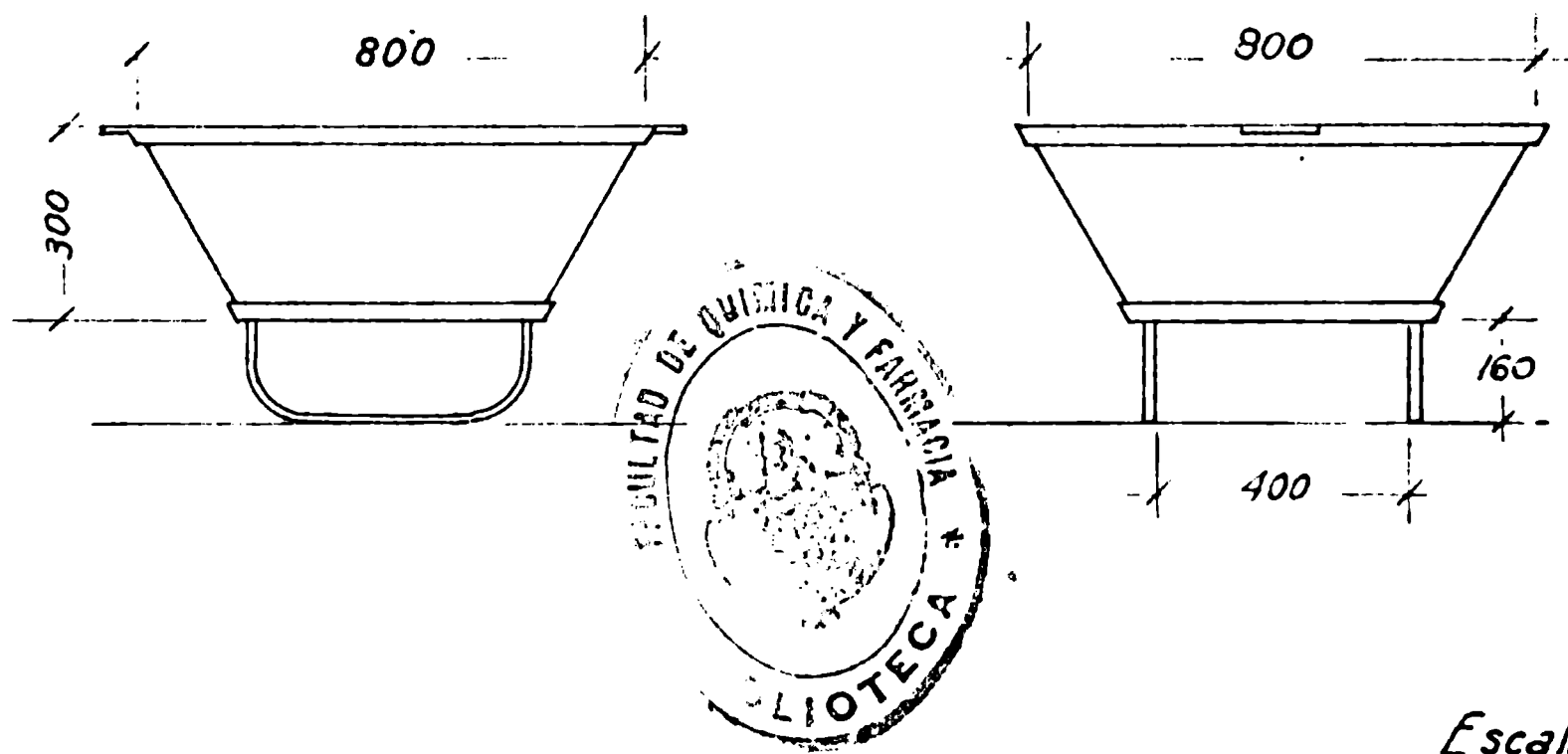
Acero inoxidable 303.A.I.S.I.

Calentamiento:

Tipo DOWTHERM (aceites especiales).

Observaciones:

Olla prevista de agitador con su correspondiente motor, rompe-espuma, tubo de soplado de CO₂, termómetro, puerta de carga, orificio para agregar glicerina, válvula de descarga de ϕ 4", refrigerante a aire. Esta olla de modificación de colofonia ha sido delineada basada en modelos citados en el boletín 2087 de la SLAW-KNOX Co., Pittsburgh, Penn, EE. UU. de N.A.



Escala 1:20

N° 17.

Bateas.-

Cantidad: 12

Medidas:

Largo: 0,800 mts.

Ancho: 0,800 mts.

Altura: 0,300 mts.

Altura del pie: 0,160 mts.

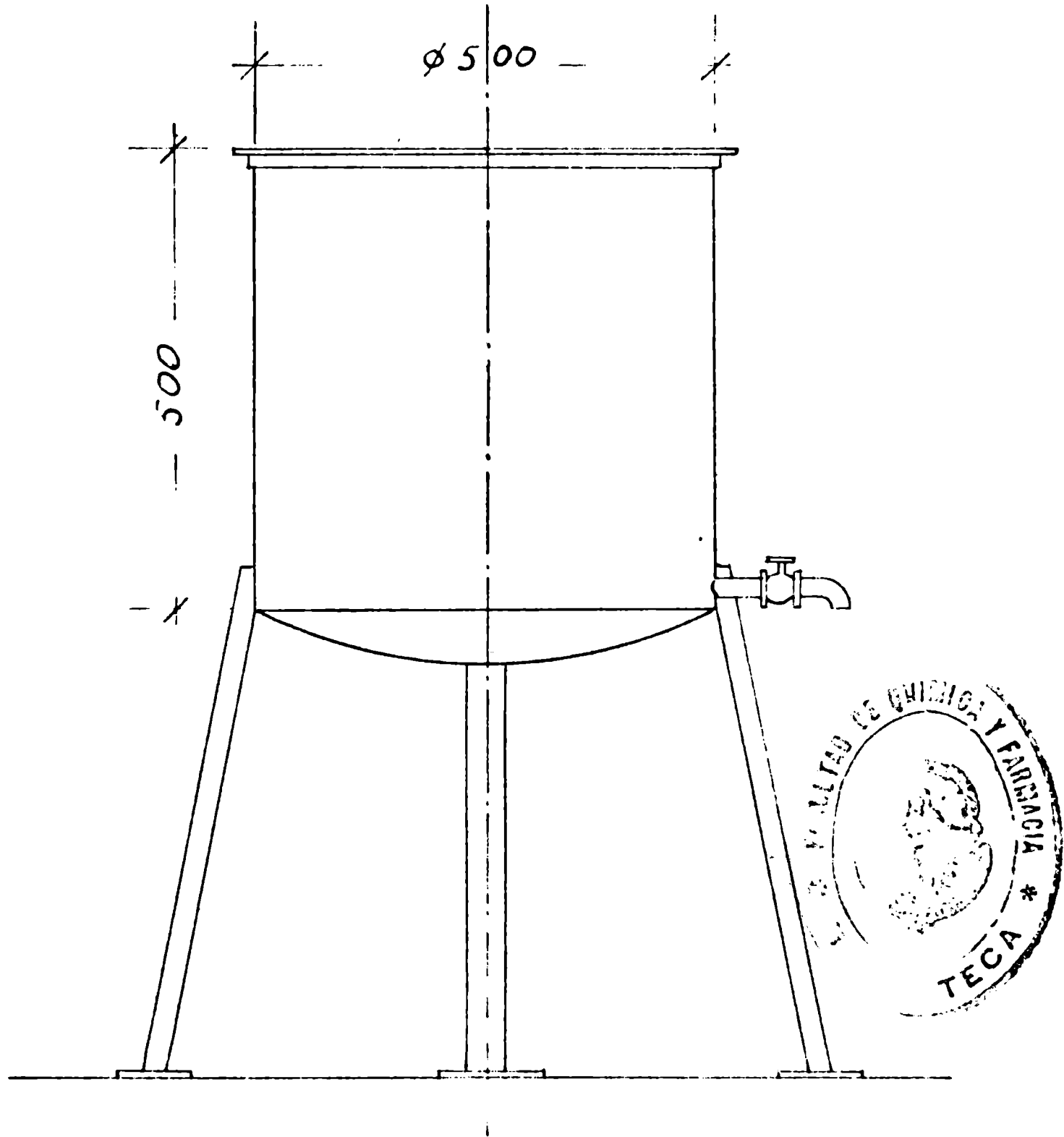
Separación entre pies: 0,400 mts.

N° 18.

Bateas.-

Cantidad: 12

Medidas: Idénticas a las de las bateas N°17.



Escala 1:10

Nº 19.-

Recipiente de fusión de Novolaca.-

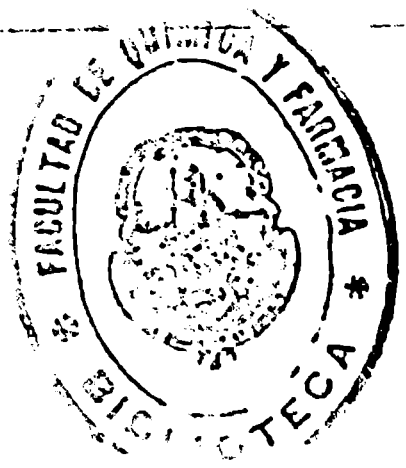
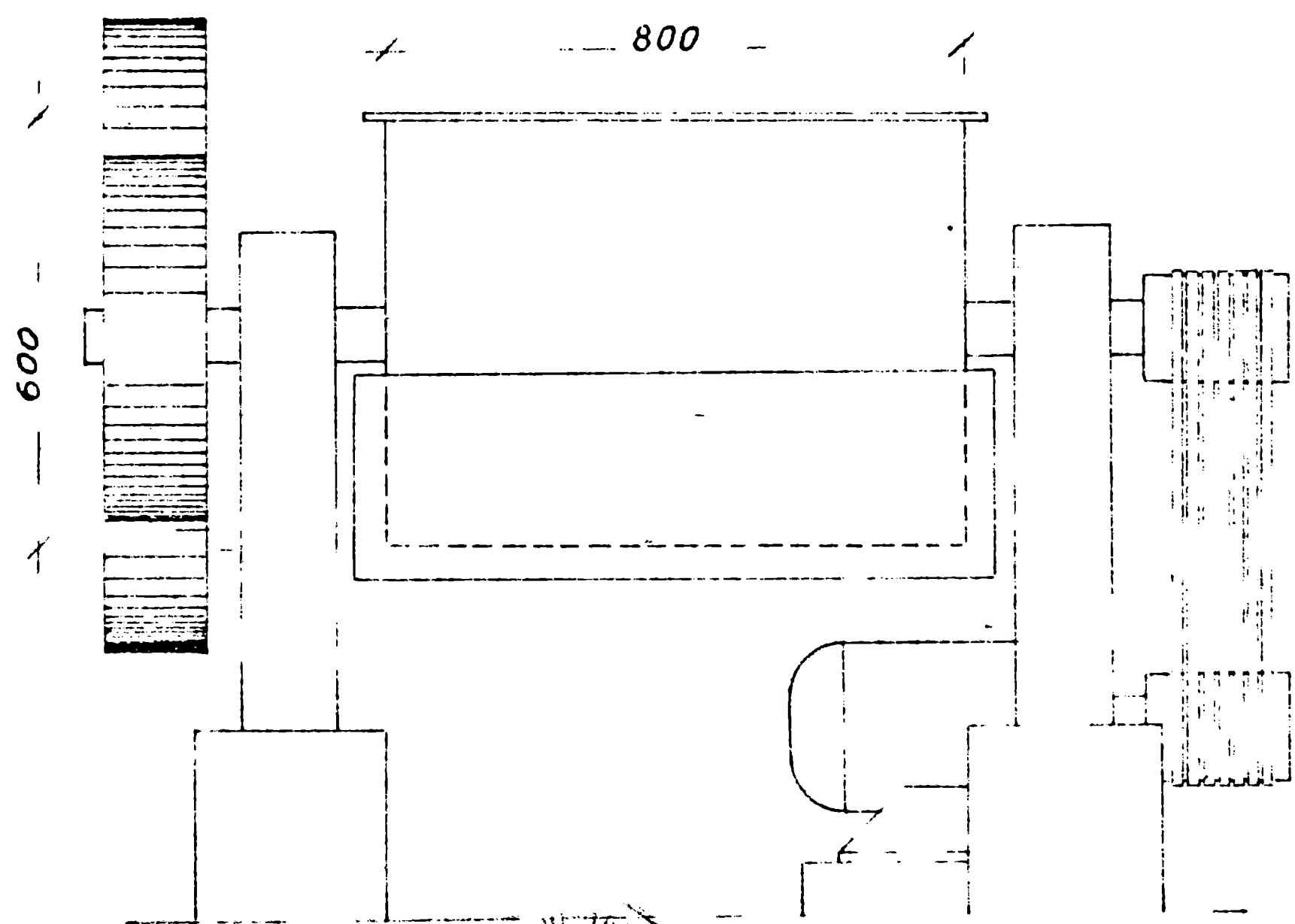
Capacidad: 100 litros

Medidas:

Alturas: 0,500 mts.

Diámetros: 0,500 mts.

Calentamiento: Directo por hornalla.



Escala 1:13,33

Nº 20.

Amasadora.-

Tipos:

Doble Z.

Capacidad:

80 kgs.

Medidas:

Altura de cubas:

0,600 mts.

Ancho de cubas:

0,800 mts.

Temperaturas:

100 - 110°C.

Calefacción:

A vapor.

Tiempo de Amasado:

10 - 12 minutos.

Fuerza motriz:

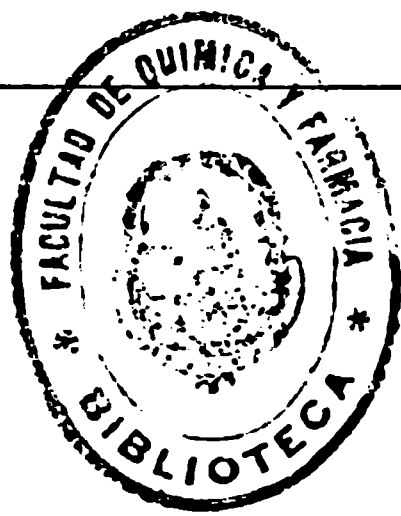
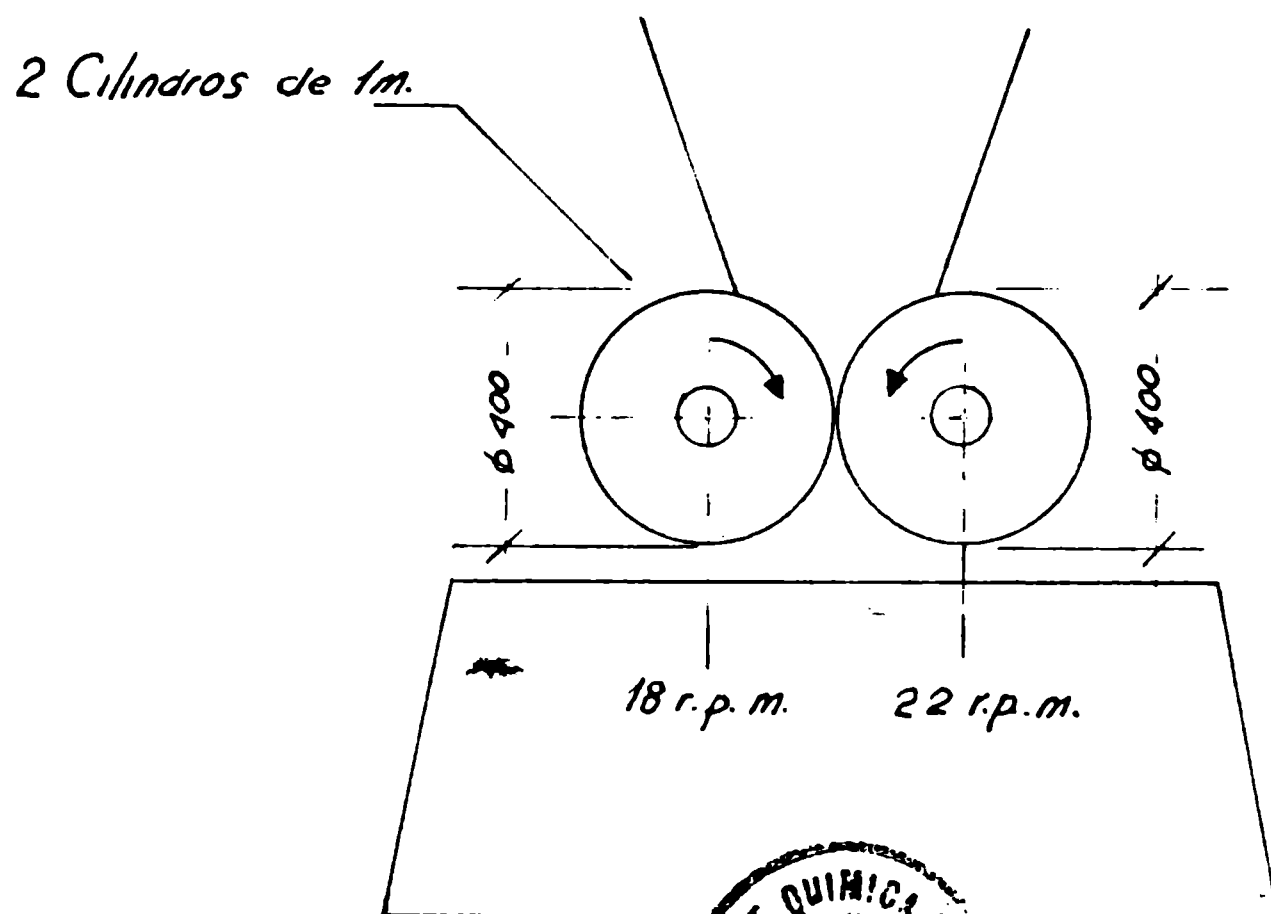
30 HP.

Velocidad:

40 - 60 r.p.m.

Observaciones:

Esta amasadora ha sido basada en un modelo del catálogo de
DREHTAKEN G.m.b.H., Mannheim, Alemania.



Escala 1:20

Nº 21.

Molino a dos cilindros.-

Redillos (cédida):

largo: 1.000 mt.
diámetro: 0.400 mt.

Revoluciones:

1º redillo: 18 r.p.m.
2º redillo: 22 r.p.m.

Temperaturas:

1º redillo: 200°C
2º redillo: 80°C

Tiempo de solidificación:

Neto: 1,2 minutos.
Bruto: 2 minutos.

Carga:

Aprox. 6 kgs.

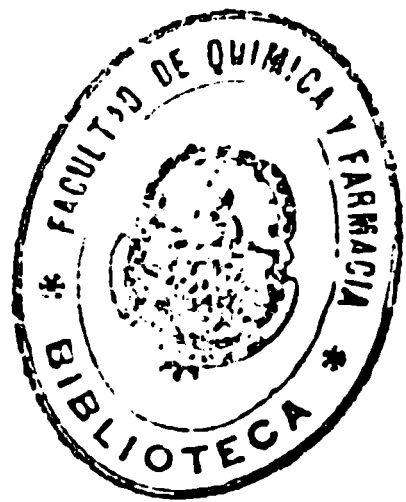
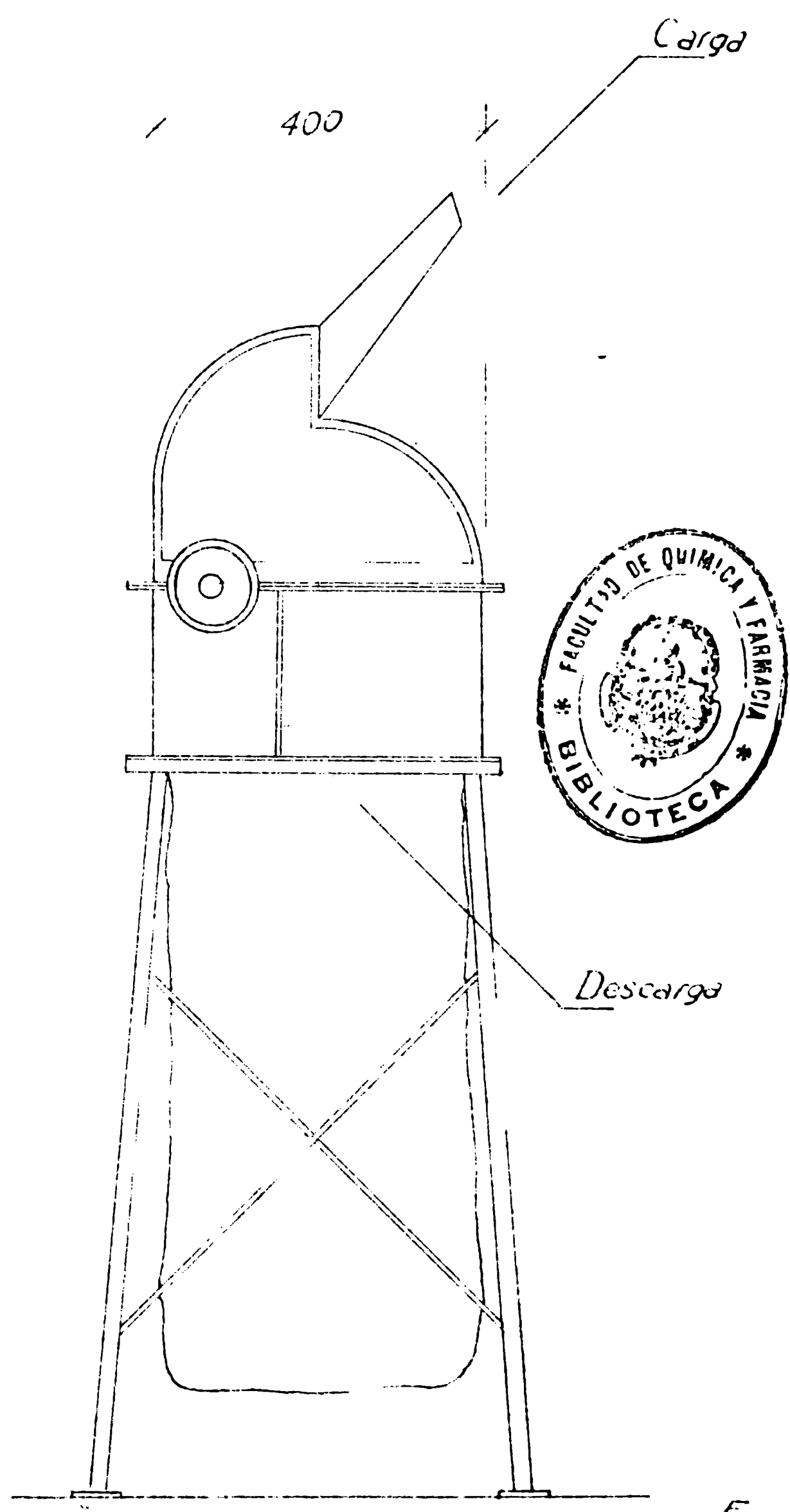
Fuerza motriz:

40 HP.

Observaciones:

El molino está provisto de un colector de polvo en su parte superior.

Hecho en el catálogo de Jos. Vögele & Co., Mannheim, Alemania.

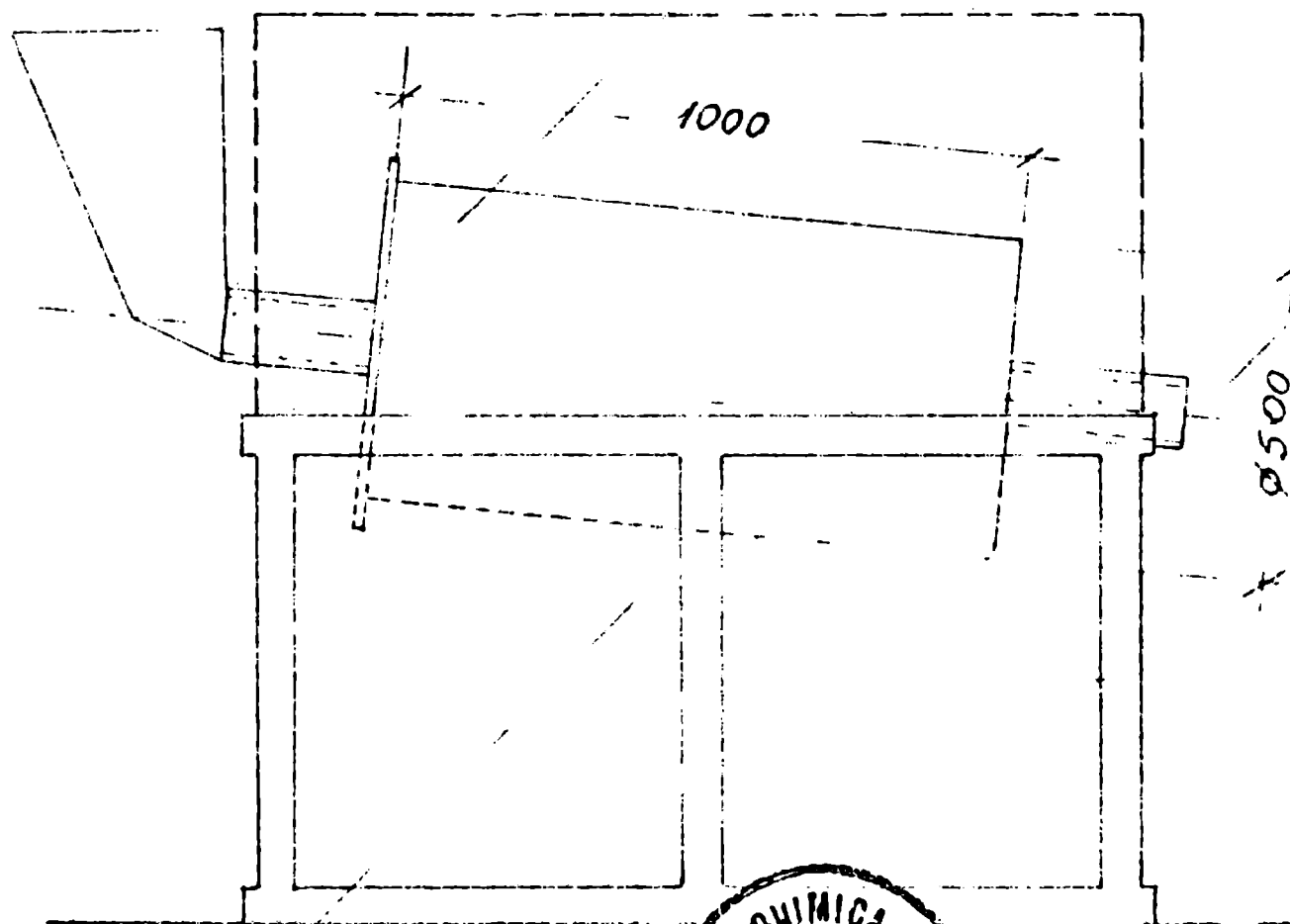


Escala 1:10

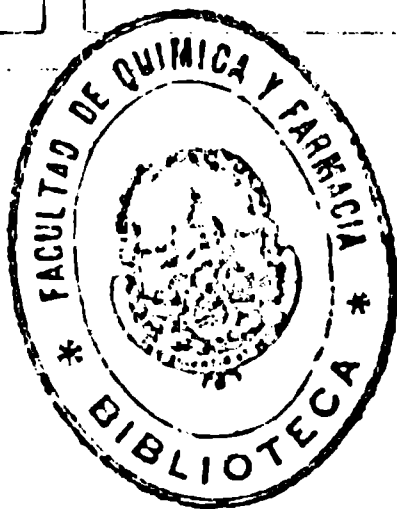
Carga

Cilindro tamiz

Descarga



Descarga



Escala 1.20

N° 22.

Molino.-

Este equipo de molienda trae 1 Molino 1 X, equipado con 9 Martillos locos, Boca de carga de 70 x 100 cms., Rotor montado sobre cojinetes a bolillas, Polesa de mando con ranura V, 1 zaranda colocada y 1 suelta, 1 Motor eléctrico de 2 HP 2800 r.p.m., que manda al molino por medio de correa V a 3.500 revoluciones ap.

Todo montado sobre una mesa de hierro perfilado, con bolsa para recoger las muestras molidas.

La capacidad de molienda varía según el producto y el diámetro de perforación de la zaranda. Se calcula en unos 50 a 400 kilos horarios.

- - - - -

N° 23.

Tamiz.-

Tipos

Trommel. (cilindro cribado).

Medidas:

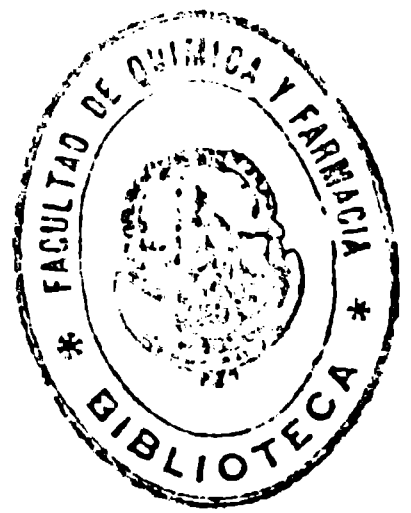
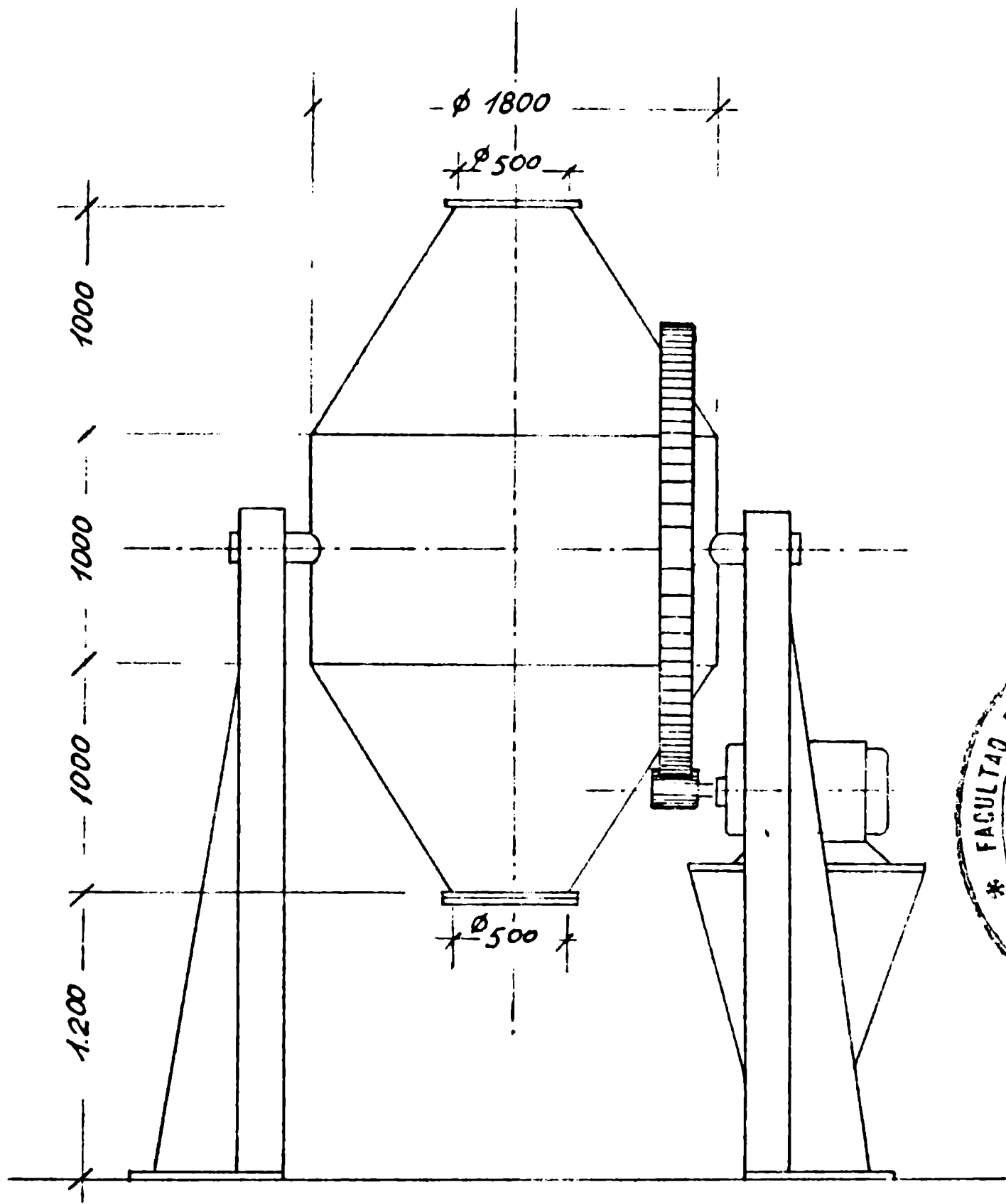
Largo:

1.000 mts.

Diámetro:

0,500 mts.

Basado en el catálogo N° 473 de la PATTERSON FOUNDRY & MACHINE CO.,
East Liverpool, Ohio, EE. UU. de N.A.



Escala 1:40

Nº 24.

Mozolador.-

Tipo: Cilindro con 2 conos en los extremos.

Medidas:

Cilindro central:

Altura: 1.000 mts.

Diámetro: 1.800 mts.

Conos:

Altura: 1.000 mts.

Base inferior, ϕ : 0.500 mts.

Base superior, ϕ : 1.800 mts.

Fuerza motriz: 12 HP.

Observaciones:

Delineado en base al modelo del catálogo Nº 473 de la PATTERSON
PUMPEY & MACHINE CO., East Liverpool, Ohio, EE. UU. de N.A.

B I B L I O G R A F I A .

- (1) Wagner, J.; *Resinas Artificiales*, 19 y sig.; Manuel Marín, Barcelona, (1947).
- (2) Scheiber y Sändig; *Die künstlichen Harze*, Stuttgart (1939).
- (3) Kränzlein y Lepsius; *Kunststoffwegweiser*, Berlin (1937).
- (4) Greth, A.; *Kunsthharze als Lackrohstoffe*, *Albertschrift N° 31* (1938), *Kunststoffe* 28, 129, (1938).
- (5) Houwink, R.; *Chemie u. Technologie der Kunststoffe*, Leipzig (1940), (hay traducción).
- (6) Ellis, C.; *The Chemistry of Synthetic Resins*, Reinhold Publishing Co. (1935).
- (7) Croggins, P.H.; *Unit Processes in Organic Synthesis*, pg. 801 y sig., 3rd. Edition, Mc.Graw-Hill (1947).
- (8) Staudinger, H.; *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*, pgs. 1 - 154, Berlin (1932); photolithoprinted por Edwards Brothers Inc. (1943).
- (9) Mason y Manning; *The Technology of Plastics and Resins*, pg. 1 y sig., D. Van Nostrand Co. Inc. (1945).
- (10) Matiello, J. J.; *Protective Coatings & Decorative Coatings*, Vol. I, pg. 311 y sig., (1941).
- (11) Chatfield, H.W.; *Los Barnices y sus Constituyentes*, pg. 131 y sig. Madrid (1945).
- (12) Duclaux, J.; *Macromolecules et Matieres Plastiques*, pg. 143 y sig. Paris (1950).
- (13) Wakeman, R.; *Chemistry of Commercial Plastics*.
- (14) Baekeland, L.H.; *Phenol-Formaldehyde Condensation Products*, pg. 2 y sig., (1912).
- (15) Baekeland, L.H.; *The Chemical Constitution of Resinous Phenolic Condensation Products*, (1913).
- (16) Blas, L.; *Química de los Plásticos*, pg. 13 y sig., Edición Aguilar, (1949).
- (17) Richardson, H.M. & Wilson, J.W.; *Plásticos, introducción en su tecnología*, pg. 3 y sig., Edición Aguilar, (1949).

- (18) Mehdorn, W.; *Kunstharzpresstoffe u. andere Kunststoffe*, pgs. 1-14 y sig. Berlin (1949).
- (19) Dreher, E.; *The Chemistry of Synthetic Substances*, pg. 7 y sig., *Phylosocial Library N.Y.*, Translated & distributed by Alien Property Custodian.
- (20) Robitschek, P. & Lewin, A.; *Phenolic Resins, their Chemistry and technology*, Iliffe & Sons Ltd., London (1950).
- (21) Simmonds, H., Bigelow, M.H., With, A.J.; *Handbook of Plastics*, 2nd. Edition, Van Dorstrand Co. Inc.(1949).
- (22) Wilson, R.; *Synthetic Resins (Phenol-Formaldehyde)*, *Journal of the Oil & Colour Chemist's Association*, 334, vol. XXXI, pg. 140 y sig. April (1948).
- (23) Hönel, H.; *Phenolkunstharze in der Lackindustrie unter besonderer Berücksichtigung der hitzebeständigen Typen*, *Beckacite Nachrichten*, Febrero, (1939).
- (24) Greth, A.; *Die Phenolharze als Lackkunstharze. Disertación en la Universidad de Bonn, 12.I.1949; publicada por folleto N.V. Chem. Industrie Syntes, Amsterdam, Holland.*
- (25) Beyer, A.von; *Berichte d.d.chem. Ges.*, 5, 1095, (1872).
- (26) *Berichte d.d.chem. Ges.*, 7, 1200, (1874).
- (27) Kleeberg; *Annalen* 263 (1891), 283; 264 (1891), 351.
- (28) Tollens; *Berichte d.d.chem. Ges.*, 25, 3212, (1892).
- (29) Hosaeus, A.; *Berichte d.d.chem. Ges.*, 25, 3477, (1892).
- (30) Lederer; *Journal f. prakt. Chemie* (2) 50, 223, (1894) (citado en (23)).
- (31) Manasse; *Berichte d.d.chem. Ges.*, 27, 2412, (1894).
- (32) Luft; *Engl. Patent* 10.218 (1902); *patente alemana* 140.552 (citado en (23)).
- (33) Blumer; *Engl. Patent* 12880 (1902); *Engl. Patent* 6823 (1903); *patente francesa* 329.982; *patente alemana* 172.871 (1902);(citado en (23)).
- (34) Baekeland, L.H.; *Engl. Patent* 1.921 (1908) y 21.566 (1908); *U.S. Patent* 942.809 (1909), (citado en (23)).

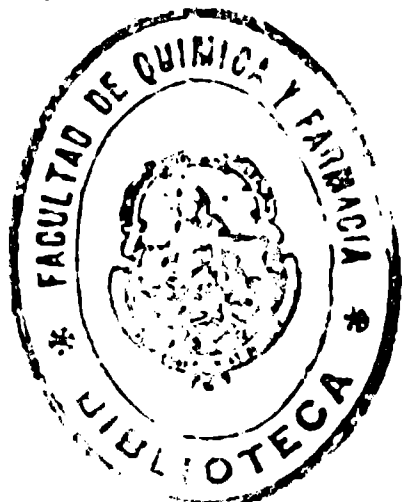
- (35) Lebach; Zeitschrift. f. angew. Chem., 22, 1598, (1909).
- (36) Baekeland, L.H.; Chem. Ztg., 858, (1909).
- (37) Engl. Patent 15.517 (1905).
- (38) Engl. Patent 1.269 (1902); patente alemana 269.659 (1911).
- (39) Engl. Patent 28.009 (1907), (citada en (23)).
- (40) Patente alemana 440.003, (citada en (23)).
- (41) Engl. Patent 206.469, (citada en (23)).
- (42) Engl. Patent 259.030; patente alemana 492.592; U.S. Patent 1.623.901, (citadas en (23)).
- (43) Patente alemana 534.784 (1926), (citada en (23)).
- (44) Engl. Patent 349.522 (1930).
- (45) Engl. Patent 273.290.
- (46) Kolbe; Patente alemana 426.
- (47) Reimer, Tiemann; Berichte d.d.chem. Ges., 2, 824;
Tiemann, Herzfeld; Berichte d.d.chem. Ges., 10, 63, 213.
- (48) Baekeland, L.H.; Chem. Ztg., 358 (1909); Ind. Engl. Chem., 1, 158, (1909).
- (49) Coster & Voorhout; Chem. Weekblad, 17, 2, (1920);
Traubenberg; Z. f. angew. Chemie, 36, 515, (1923).
- (50) Wold & Mylo; Berichte d.d. chem. Ges., 45, 2046, (1912).
- (51) Ruschig, F; Z. f. angew. Chemie, 25, 1946, (1912).
- (52) Engl. Patent 334.572, (citada en (23)).
- (53) Engl. Patent 417.122, (citada en (23)).
- (54) Megson & Drummond; Journ. Soc. Chem. Ind., 251 T. (1930).
- (55) Köbner; Z. f. angew. Chemie, 46, 251, (1933).
- (56) Meyer & Mark; Der Aufbau der hochpolymeren organischen Verbindungen, Leipzig (1932).
- (57) Houwink, R.; Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, pg. 116 y sig., Leipzig (1934).
- (58) Scheiber & Barthel; Journ. f. prakt. Chemie, 147, 99-109, (1936).
- (59) Finke y colaboradores; (citados en (23)).

- (60) Hilditch, T.P.; Smith, C.J.; Journ. Soc. Chem. Ind., 54, 111 T, (1935).
- (61) Zinke y colaboradores; (citados en (23)).
- (62) Engl. Patent 479.350; patente francesa 810.073 (citadas en (23)).
- (63) Norris Shreve, R. & Golding Brage; Ind. Engl. Chem., 134 - 141 (1949).
- (64) Villavecchia, V.; Tratado de Quim. Analit. Aplicada, tomo I, pg.639 y sig. , Edición G.Gili, Barcelona.
- (65) U.S. Patent 2.289.478, (citada en Paint Technology, vol. XII, 136, pg. 149-150, April (1947)).
- (66) Hodgman, Ch. D.; Handbook of Chemistry & Physics (1944).
- (67) D'Alolio, G.F.; Substancias Plásticas Experimentales y Resinas Sintéticas, pg. 38 y sig., M.Marin (1948).
- (68) Koppeschaar, W.F.; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 15, pg. 233, (1876).
- (69) FIAT 1077 pg. 32; British Intelligence Objectives Subcommittee.
- (70) Pinilla, A. & Refl, V.V.; Composición y posibilidades de aprovechamiento industrial de algunos alquitranes de maderas nacionales, LEMIT (1948).
- (71) Wise, L.; Wood Chemistry, pg. 685, Reinhold Publishing Co. (1944).
- (72) Klason, P.; Hildebrand, E. von; Norlin, E.;
Z.f. angew. Chemie, 22, 1205, (1909).
Z.f. angew. Chemie, 23, 1252, (1910).
- (73) Fischer, F. & Tropsh, H.; Ber. 56 B, 2418 (1923), (citados en (70)).
- (74) Katzen, R.; Muller, R.W., Othmer, D.F.; Ind. Engl. Chem., 35, 302, (1943).
- (75) Schwyzer, S.; Die Fabrikation Pharmazeutischer & Chemischtechnischer Produkte (citado en (70)).
- (76) Mc Elhinney, T.R., Becker, B.M., Jacobs, P.B. ; Ind. Engl. Chem., 30 697, (1938).
- (77) Abraham, H.; Asphalt and Allied Substances, vol. 1°, pg. 323, Van Nostrand, New York (1946).
- (78) Klar, M. & Gautier, L.; Traité pratique des emplois chimiques du bois, pg. 151, Paris (1904).

C O N C L U S I O N E S .

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo puede concluirse lo siguiente:-

- 1) Se ha procedido a aislar por destilación simple los compuestos fenólicos de alquitrán de hulla de producción nacional, obtenido a partir de una mezcla de carbón de hulla, coque de petróleo y asfaltita; y los de alquitrán de madera de tala por destilación y ulterior tratamiento alcalino y con anhídrido carbónico.
- 2) Con los compuestos fenólicos así obtenidos se procedió a preparar resinas del tipo fenol-formol, es decir: resoles (en medio alcalino), así como novolacas (con catalizador ácido).
- 3) Los resoles así obtenidos han demostrado ser aptos para ennoblecen resina colofonia, constituyendo "intermediarios fenólicos" de excelente calidad. Estos intermediarios son de gran aplicación en barnices.
- 4) Las novolacas obtenidas se utilizaron en la preparación de polvos de moldes de excelentes cualidades físicas (fluencia, curado, etc.) y químicas.
- 5) Se obtuvieron con los resoles barnices para laminados, impregnando con ellos papeles y tejidos, con resultados satisfactorios.
- 6) Se ha confeccionado un anteproyecto de diagrama de operaciones dimensionado correspondiente a una planta de elaboración de resinas sintéticas a partir de las materias primas mencionadas, con una producción diaria de 0,5 toneladas de resina.



[Handwritten signature]