

42

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Contribución al Estudio de la Resina Fenolformaldehido Modificada con Brea Utilizando una Mezcla de Catalizadores Alcalinos y Plastificada.

T E S I S  
Que Para Obtener el Título de:  
Q U I M I C O  
P r e s e n t a

VICTOR MANUEL FUENTES MACIEL

México, D. F.

1978



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978  
LAB. \_\_\_\_\_  
ABO. H.T. 170 / 163  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC. \_\_\_\_\_  
• \_\_\_\_\_



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

\* CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA RESINA FENOL-  
FORMALDEHIDO MODIFICADA CON BREA UTILIZANDO  
UNA MEZCLA DE CARALIZADORES ALCALINOS Y ---  
PLASTIFICADA. \*

VICTOR MANUEL FUENTES MACIEL

Q U I M I C O

1978

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:	PROF.	JULIO TERAN ZAVALAETA
VOCAL:	PROF.	ANTONIO REYES CHUMACERO
SECRETARIO:	PROF.	FERNANDO ITURBE HERMANN
1ER SUPLENTE:	PROF.	ROLANDO A. BARRON RUIZ
2° SUPLENTE:	PRFA.	MARGARITA GONZALEZ TERAN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: POLIRESINAS, S.A.

SUSTENTANTE: VICTOR MANUEL FUENTES MACIEL

ASESOR DEL TEMA: QUIMICO. JULIO TERAN ZAVALAETA

A mi Padre

Con admiración, cariño  
y respeto. Por saber  
indicarme el camino a  
seguir en la vida.

A mi Madre

Con amor porque gracias a  
su abnegación y cariño. Me  
ha permitido realizarme.

A mis Hermanos

A Ana María

Con amor, respeto y cariño.  
Mi compañera, con quien he  
de gozar todos aquellos mo-  
mento bellos de mi vida.

A Víctor.

Con el amor de padre y  
deseos que llegue a ser  
un hombre que respete  
nuestro mundo.

A mi querida Universidad.

Porque conserve siem  
pre sus principios en  
lo más alto.

A la Facultad de Química.

Que me ha formado y -  
debo mucho de lo que  
soy.

A mis Profesores.  
Con respeto.

Al Prof. Julio Teran Z.

Con agradecimiento porque  
me guió en este trabajo.

In Memoriam.

Al Ing. Alberto Saltiel A.

\* I N D I C E \*

	Páginas
R E S U M E N	1
INTRODUCCION	2
<u>CAPITULO I GENERALIDADES.</u>	3-17
A) H I S T O R I A	3-4
B) PRODUCCION DE RESINAS FENOLICAS	4-6
C) R E S O L E S	7-10
D) N O V O L A C A S	10-12
E) CURADO O ENDURECIMIENTO DE LAS RESINAS FENOLICAS	12-13
F) BREA, PROPIEDADES Y USOS	13-14
G) PRINCIPIOS SOBRE LAMINACION	15-16
H) APLICACION DE LAS RESINAS FENOLICAS	16-17
<u>CAPITULO II ESTUDIO DE LA REACCION.</u>	18-26
A) RELACION MOLAR	18
B) MECANISMO DE REACCION.- EN MEDIO ACIDO Y BASICO	19-23
C) CONSIDERACIONES SOBRE LOS FENOLES UTILIZADOS EN LA ELABORACION DE RESINAS FENOLICAS	23-25
D) CONSIDERACIONES CINETICAS	25-26

<u>CAPITULO III EXPERIMENTACION.</u>	27-44
A) PROYECTO DEL PROCESO.- RELACION MOLAR, TIPOS DE CATALIZADORES, TEMPERATURA - DEL PROCESO, TIEMPO DE REACCION Y AGENTES MODIFICANTES.	27-30
B) TECNICAS EXPERIMENTALES I, II Y III	30-34
C) RESULTADOS Y ANALISIS.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS TRES TECNICAS --- EXPERIMENTALES Y ANALISIS DE LAS MISMAS.	35-38
D) CORRECCIONES AL PROCESO.	38-40
E) COSTO DE MATERIA PRIMA.	41
F) EQUIPO Y PROCESO EN PLANTA PILOTO.	41-44
<u>CAPITULO IV CONTROL DE CALIDAD.</u>	45-68
A) MATERIA PRIMA.- TECNICAS Y ESPECIFICACIONES DE FENOL, FORMALDEHIDO SOLUCION AL 37% EN CONCENTRACION, HIDROXIDO DE SODIO SOLUCION AL 50% EN CONCENTRACION, AMONIACO 26°BE, PROPILEN GLICOL, DIBUTIL FTALATO Y METANOL. RESULTADOS.	45-56
B) PRODUCTO EN PROCESO. RESULTADOS.	57-59
C) PRODUCTO TERMINADO.- TECNICA DE MATERIA NO VOLATIL, VISCOSIDAD EN TUBO GARDNER, VISCOSIDAD EN C.P.S. (BROOKFIELD), COMPATIBILIDAD CON AGUA, TIEMPO DE CURADO EN PLATO A 160°C. INDICE DE REFRACCION pH, PENETRACION, FLEXIBILIDAD DEL PAPEL DESPUES DE LA IMPREGNACION, FORMALDEHIDO LIBRE Y DENSIDAD RELATIVA . RESULTADOS.	60-68
C O N C L U S I O N E S	69
B I B L I O G R A F I A	70-71

\* R E S U M E N \*

Este trabajo consiste en la obtención de una resina Fenol-Formaldehído - altamente plastificada; que tiene una gran aplicación en la industria de -- la laminación.

El capítulo primero de Generalidades, se expone acerca de las resinas - fenolicas, su producción, características y aplicaciones además de dar ciertas bases sobre la laminación.

El capítulo segundo Estudio de la Reacción, se explica la relación mol - de las resinas Fenol-Formaldehído, su mecanismo de reacción así como también la reactividad de ciertos fenoles:

El capítulo tercero Experimentación, se llevó a efecto por comparación - de tres técnicas experimentales las cuales fueron evaluadas en base a su -- proceso y a las pruebas de control.

El capítulo cuarto Control de Calidad, se dan las técnicas de control de -- materia prima y producto terminado, aunado al análisis total del lote en -- reactor piloto.

\* INTRODUCCION \* *Justificación*

Las resinas fenolicas pertenecen a los materiales sinteticos, las cuales se obtienen a partir de Fenoles y Aldehidos. Desde 1909, en que se produjo la primera resina aplicable hasta nuestros días, continuan sus usos en diversas industrias como son las de: Abrasivos, Fundición, Barnices y Laminados.

Este trabajo tiene por objeto obtener la formulación de una resina fenolica que sera utilizada para un fin específico, la laminación de papel por medio de máquinas marca Eagen.

A su vez va dirigido a aquellos estudiantes de nivel licenciatura de la química, que esten a punto de finalizar sus estudios y se vayan familiarizando con una de las ramas de la industria química, así como con su terminología, equipos, procesos y controles.

Primero se dan una serie de generalidades de las resinas fenolicas como es su historia, producción, que son las novolacas, resoles y la aplicación de este tipo de resinas.

En la parte experimental se efectuaron una serie de lotes piloto, se escogieron tres técnicas experimentales representativas del resto de las demás y fueron analizadas.

En este trabajo se pone especial énfasis al Control de Calidad, debido a que en la actualidad, la necesidad de cualquier empresa es vender productos a un buen precio y de una buena calidad.

Junto al Análisis de Control se dan las técnicas del mismo, para que esten a disposición de aquellas personas que así lo deseen.

## C A P I T U L O I

### GENERALIDADES

A) HISTORIA: Fue en el año de 1872, en que se inicia la historia de las resinas fenolicas, cuando Baeyer hizo reaccionar Fenol con Acetaldehído en -- presencia de un ácido para obtener una masa resinosa no moldeable, así comenzó lo que sería un vasto campo en la formación de los polímeros que conocemos como resinas fenolicas.

Otros investigadores siguieron trabajando sobre este descubrimiento, por lo cual posteriormente Michael reporta que los alcalis también catalizaban la reacción. Kleeberg fue el primero en trabajar con Formaldehído. Smith en 1899, patenta por primera vez una resina fenolica y efectua el primer intento de comercializarla. Luft en 1902, efectúa la reacción utilizando más de una mol de Aldehído por mol de Fenol siendo éste trabajo una copia de lo hecho por Kleeberg y Smith.

Blumer en el año de 1902, hace reaccionar menos de una mol de Formaldehído por mol de Fenol en medio ácido obteniendose un producto que al curarlo y evaporarse el Fenol que existía en exceso obtuvo un sustituyente pobre de la Goma Laca.

Fue hasta el año de 1905, cuando Leo H. Baekeland (1863-1944), empieza a trabajar con Formaldehído y Fenol. En 1907, indica la diferencia de utilizar un catalizador ácido de un básico y de emplear una o menos de una mol de -- Formaldehido por mol de Fenol.

En 1909, patenta la catálisis básica con más una mol de Formaldehído por mol de Fenol denominándola Baquelita. En 1910, es creada la General Bakelite Company, y desde entonces hasta nuestros días ha tenido un gran desarrollo en la industria de las resinas fenolicas.

#### B) PRODUCCION DE LAS RESINAS FENOLICAS:

Las resinas fenolicas se forman por la condensación de Fenoles y Aldehídos en presencia de un catalizador ácido o básico.

La condensación nos lleva a dos puntos intermedios:

La Saligenina e iso-Saligenina, los cuales reaccionan con fenol formando un tipo de compuesto como el Difenil Metano.

El tipo de catalizador influye en una forma determinante en el compuesto que se obtenga.

Conforme la reacción continua, las moléculas de las resinas van incrementando su complejidad, pudiendo crecer formando largas cadenas lineales o -- realizando redes de entrecruzamiento.

Las propiedades de las resinas fenolicas no modificadas dependen principalmente de la naturaleza y cantidad de catalizador empleado del tipo de Fenol utilizado del Aldehído y su relación al Fenol.

Los métodos usados para condensar el Fenol y Formaldehído varian de acuerdo a las principales propiedades que se requieran en la resina final.

Las mezclas del Fenol, Aldehído y catalizador generalmente reaccionan lentamente a temperatura ambiente, así que se inicia la reacción subiendo la temperatura de la mezcla a 60°C. la mezcla va aumentando de viscosidad y se consume el Formaldehído, cuando se utiliza catalización ácida, el incremento de viscosidad va acompañado de un decremento de solubilidad en agua. El sistema forma dos fases antes que la reacción de condensación se complete.

Se requiere agitación eficaz, para mantener las dos fases en contacto, la viscosidad llega a un máximo cuando se ha consumido un 95% del Formaldehído.

Por otra parte cuando se utiliza un catalizador alcalino, puede haber o no separación en dos capas, no existiendo aquí un punto donde se detenga el incremento en la viscosidad, porque ésta puede subir hasta un momento dado y convertirse en una masa sólida.

El problema de la producción comercial es llevar la reacción tan lejos como se desee y sacarla del reactor sin que exista una gelación.

La reacción de condensación se puede llevar a efecto en procesos intermi-ntentes o continuos, el método más común es cargar el Fenol y el catalizador al reactor y entonces agregar la cantidad de la solución de Formaldehído, o ir agregando éste en porciones.

En los dos casos la temperatura de la masa reaccionante se mantiene fija, una vez agregado todo el Formaldehído al reactor, los productos de reacción, se ponen a reflujó por un periodo adicional para alcanzar un alto grado de condensación. El punto final se determina por medio de verificaciones periódicas de la viscosidad y del punto de ablandamiento de la resina o bien por el tiempo de curado.

El agua y los materiales volatiles que no reaccionaron se quitan por medio de destilación al vacío. La resina final se descarga en charolas para su enfriamiento que se lleva a cabo en espacios de 4 a 12 hrs.

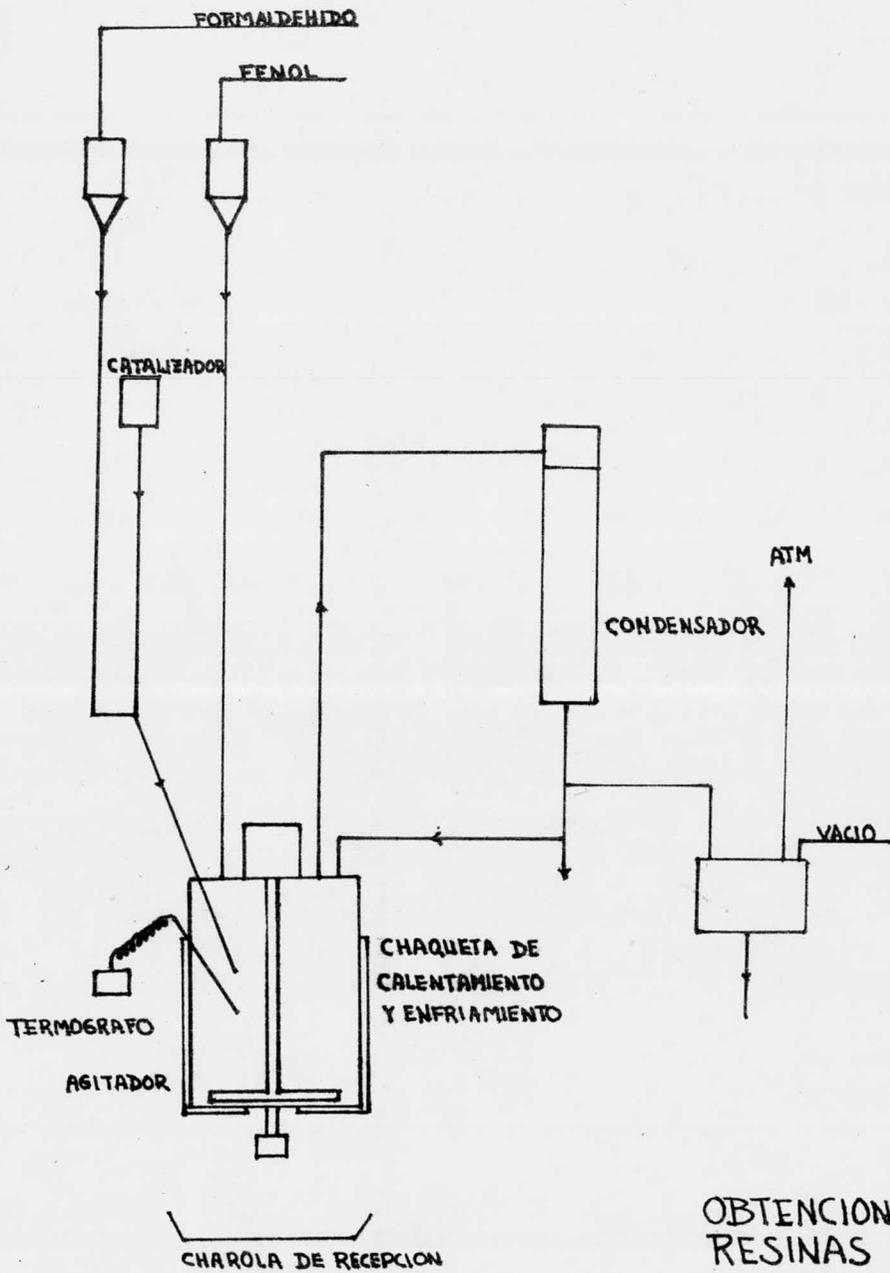
Los reactores deben estar equipados con un agitador eficaz así como medios para calentamiento y enfriamiento. La reacción de condensación es altamente exotermica y el reflujó también se usa como medio de compensación a la temperatura, se adjunta un esquema del equipo utilizado para producir estas resinas.

C) RESOLES: ←

Cuando la reacción del Fenol y Formaldehído se lleva a cabo bajo condiciones alcalinas, usando una mol o más de Formaldehído por una mol de Fenol, se observa que la reacción es capaz de continuar sin una futura adición de material hasta convertirse la masa en insoluble e infusible obteniéndose las resinas llamadas de un paso o resoles.

En la mayoría de los casos de la producción comercial la reacción se lleva a cabo hasta un punto predeterminado, la resina se saca entonces del reactor y se enfría para retardar la reacción y permitir la preparación de la resina para las aplicaciones en que va a ser utilizada.

En este punto los resoles pueden ser líquidos, de varios grados de viscosidad o bien pueden ser resinas duras todo de acuerdo a la formulación usada, las propiedades de éstas para los usos más comunes caen en la siguiente tabla.



## PROPIEDADES DE LOS RESOLES

### Resinas Líquidas

Color	Café Rojizo
✓ Densidad Relativa a 25°C	1.15 - 1.30
✓ pH a 25°C	6 - 10.
✓ Viscosidad en Centipoises a 25°C	35 - 5000.
✓ Tolerancia al Agua a 25°C	Nula - Infinita
✓ No Volatil % a 135°C	55 - 75.
✓ Tiempo de Curado a 160°C en Plato en segundos	30 - 720.
✓ Formaldehído Libre %	2 - 5.

### Resinas Sólidas

✓ Color	Clara a Café Rojizo
✓ Flujo en Plato inclinado a 65°C en mm	5 - 150.
✓ Punto de ablandamiento tubo Capilar °C	55 - 85.
✓ Tiempo de Curado en Plato a 160°C en segundos.	35 - 360.

Los resoles no son estables pues la condensación continua y su estabilidad puede durar horas o meses, dependiendo de la formulación usada en la -- manufactura de la resina y la temperatura de almacenamiento.

La reacción de condensación de un resol líquido almacenado en recipientes aislados provocan que estos se endurezcan en corto tiempo. El removimiento de una resina endurecida en el reactor es muy tedioso y caro. Por otra parte cuando es necesario el almacenamiento de un resol líquido, se recomienda hacerlo en lugares a baja temperatura.

El curado o endurecimiento final de un resol, puede ser alcanzado por un aumento de temperatura, cambio de pH o ambos. Se puede agregar catalizador si se desea una reacción más rápida.

#### D) NOVOLACAS.

Si una mol de Fenol y menos de una mol de Formaldehído son condensados - en medio ácido, la reacción se efectuará rápidamente, dando la formación de un producto insoluble. En este caso la reacción procede hasta la formación de una resina fusible, la cual requiere la adición de alguna forma de Formaldehído antes de convertirse la resina a un estado infusible.

De aquí la aplicación del término de resina elaborada en dos pasos.

El producto en la primera etapa se conoce como NOVOLACA.

Cuando la reacción de condensación a llegado al punto deseado se neutraliza el catalizador ácido, mediante la adición de un alcali, pero se produce una sal que es indeseable para algunas aplicaciones, por lo cual se recomienda usar el Acido Oxálico y Acido Tricloro Acetico cuyas sales son más fáciles de eliminar.

Las Novolacas son termoplásticas pero generalmente su uso práctico es -- como intermediarios en la producción de Resinas Termofijas y de otros productos químicos. A estas se les agrega Hexameten Tetramina.

Las Novolacas son un poco higroscopicas y deben ser almacenadas en lugares secos. Después de la adición de Hexameten Tetramina, el almacenamiento en un lugar seco es más importante, por la higroscopicidad de la misma.

Los polvos de Novolacas son blancos, rosas o amarillos, de acuerdo al catalizador empleado en la condensación, del metal del reactor, de la pureza del Fenol usado, del almacenamiento de la resina y del contacto con el aire.

Las propiedades generales de una Novolaca son: X

✓ Punto de Ablandamiento, en tubo Capilar °C	65 - 95.
✓ Tiempo de Curado en Plato a 150°C en segundos	45 - 110.
✗ Flujo en Plato inclinado a 65°C en mm	15 - 60.
✗ Análisis de Nitrógeno en %	3 - 7.
✗ Hexametilén Tetramina calculada por el % N	7.5 - 17.5.
pH ✗	6 - 9.
Fenol Libre % ✓	8 - 11.
Soluble en ✓	Alcohol
	Esteres
	Cetonas
	Soluciones Alcalinas

#### E) CURADO O ENDURECIMIENTO DE LAS RESINAS FENOLICAS.

El curado o endurecimiento de los condensados de Fenol-Formaldehído involucran una serie de reacciones químicas muy complicadas. El resultado final es la formación de una red realizada por entrecruzamientos de cadenas de polímeros lineales y ramificados, formados durante las reacciones previas.

El entrecruzamiento ocurre mejor cuando existen grupos metilol presentes en las moléculas del polímero.

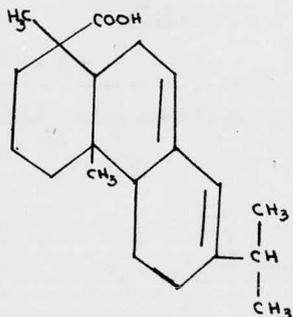
Para el curado del polímero o sea transformarlo al estado insoluble e -- infusible; es esencial que exista ahí cuando menos una mol (de preferencia de 1 a 1.5 mol), de Formaldehído u otro Aldehído utilizable por 1 mol de -- Fenol.

Debido a su naturaleza los resoles curan con solo un incremento en la -- temperatura. Pero cuando se desea alcanzar el curado a una temperatura baja, se agrega un ácido para llevar un sistema a un pH bajo.

Las Novolacas no curan por sí mismas, porque se prepararon intencional- mente con una deficiencia de Formaldehído y ellas también poseen grupos me- tilol en su estructura. Para lograr el curado debe agregarse Formaldehído - hasta alcanzar la proporción necesaria, generalmente se utiliza Hexameten Tetramina que se le mezcla a la resina en polvo fino, posteriormente por -- efecto del calor, las ligaduras de la Hexameten Tetramina se rompe forman do Formaldehído y Amoniaco, el primero reacciona con la Novolaca bajo las - condiciones alcalinas que aporta el segundo.

#### F) BREA, PROPIEDADES Y USOS.

La Brea es una resina natural que tiene como núcleo perhidrofenantreno, también conocida como Colofonias o Rosina, cuya formula es: +



Ac. Abietico Brea,  
Colofonia o Rosina

Se obtiene de la trementina o de la madera de toconoz de los pinos.

Su color varía de amarillo pálido a rojo más o menos obscuro, según la fuente y el método de recogerla y tratarla. Es translúcida, frágil a temperatura ordinaria y tiene un ligero olor y sabor, parecidos a los de la trementina. Es insoluble en agua, pero se disuelve bien en la mayoría de las grasas y disolventes orgánicos, entre ellos Benceno y Disulfuro de Carbono.

La Brea se utiliza en la industria de tintas tipográficas, linóleo, barnices, aislamiento, fundiciones, aceites de vaciado, cueros, fósforos, adhesivos, construcción, fundentes, papel cazamoscas y en la fabricación de fenoplasticos modificados solubles en aceites.

## G) PRINCIPIOS SOBRE LAMINACION.

Laminación es un término muy general que designa la formación de planchas delgadas o láminas por medio de una resina, por regla general termo estable, para formar una plancha o tabla más gruesa y más pesada.

Los laminados que existen en el mercado se pueden dividir en:

- a) Laminados de Alta Presión
- b) Laminados de Baja Presión

### Laminados de Alta Presión.

Los productos laminados que fraguan con calor se preparan tratando el material base con una resina apropiada y curando después el producto a presión elevada y temperatura moderadamente alta para obtener una plancha dura y densa o un artículo moldeado, los materiales utilizados como base son: Papel, papel de asbesto, tejidos de algodón, chapados de madera, y otros. La fibra de vidrio en forma de tejido, de esterilla soplada o de fibras cortas se ha convertido en un material de refuerzo importante a consecuencia de su excepcional resistencia a la humedad y calor. Las resinas más empleadas son las del Fenol-Formaldehído y Cresol-Formaldehído.

Los laminados fenólicos son superiores en lo que se respecta a las propiedades térmicas. Tiene baja conductividad calorífica y buena resistencia al calor.

### Laminados de Baja Presión.

Para laminar a baja presión se usan presiones hasta de 20 kg/cm<sup>2</sup>.

Las resinas empleadas son fenolicas, de urea, melamina y algunas -- termoplásticas que se suministran en forma de polvo y se disuelve en -- algún disolvente. Los rellenos más utilizados son: Papel, esterilla - de vidrio o tejido de fibra de vidrio, fibras de henequen, cañamo y al godón. El vidrio es el material que se utiliza con mayor frecuencia.

El principal inconveniente de la laminación a baja presión es la extrema sensibilidad del producto a las variaciones en el contenido de resina, --- el deslizamiento y el tiempo de curación del material impregnado, factores más críticos cuando se usan presiones bajas que cuando se emplean presiones comprendidas entre 85 y 140 kg/cm<sup>2</sup>. Esto se debe a la naturaleza de la mayoría de las resinas y del tipo de condensación. Generalmente los laminados hechos con resinas fenolicas y de melamina a baja presión muestran excelentes propiedades eléctricas pero mecanicamente son defectuosas por la escasa resistencia de la unión entre las caras.

### H) APLICACION DE LAS RESINAS FENOLICAS.

Las resinas fenolicas tienen aplicación donde se requiere alta resistencia a esfuerzos y temperaturas elevadas (mayor a los 600°F). Estas resinas liberan agua durante su polimerización y no son tan fáciles de manejar como los poliesteres o las resinas epóxicas, que son convertidas totalmente a -- polímeros.

Las resinas se utilizan con diferentes cargas, que les adjudican propiedades o bien disminuyen el costo. Entre las cargas más usuales podemos mencionar: Viruta de madera, fibras, cargas minerales, mica, silice, asbesto, arcilla, fibra de vidrio, restos de nylon, algodón y carbón.

Estas cargas o refuerzos deben ser cuidadosamente seleccionadas de acuerdo al uso final de la resina:

Los usos de laminados fenolicos se extienden en las industrias del mismo nombre debido a su bajo precio, en la automotriz, adhesivos, muebles, eléctrica, moldeo y vuelos espaciales donde se requiere una resistencia alta a la temperatura.

## C A P I T U L O . I I

### ESTUDIO DE LA REACCION

#### A) RELACION MOLAR.

Las resinas fenolicas como ya fue indicado anteriormente en base a su relación molar del Fenol con respecto al Formaldehído se dividen en: Novolacas y Resoles.

Las Novolacas de tipo comercial se obtienen principalmente con la relación molar de 1: (0.75 - 0.85), moles de Fenol con respecto al Formaldehído.

Los Resoles por otra parte comercialmente se obtienen dependiendo de sus características finales de acuerdo a la siguiente tabla.

Fenol (s) (Mol)	Formaldehído (Mol)	Tipo de Resina
1	2.0 - 3.0	Líquida Soluble en Agua
1	1.1 - 2.0	Líquida no Soluble en Agua
1	1.1 - 1.5	Solida no Soluble en Agua

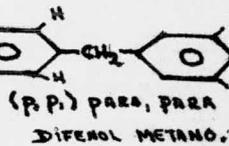
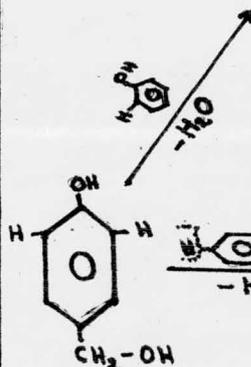
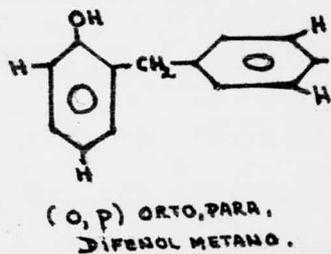
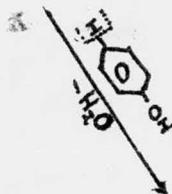
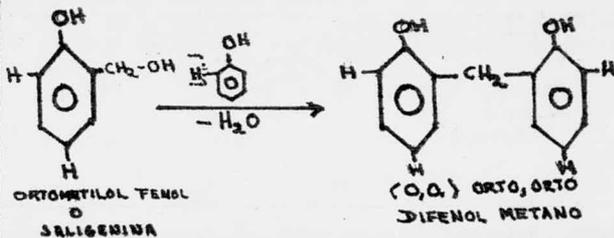
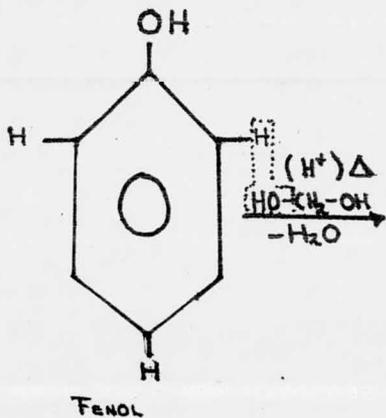
## B) MECANISMO DE REACCION.

El mecanismo de las condensaciones de Fenol-Formaldehído se divide en --  
dos tipos:

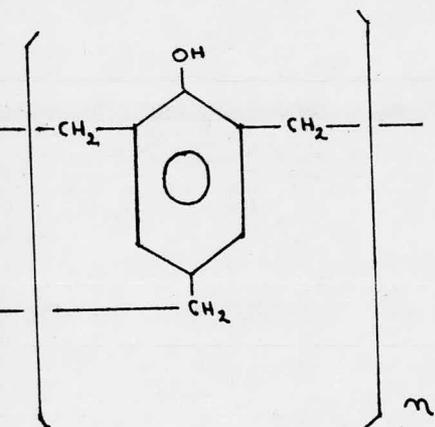
- a) Condensación en Medio Acido
- b) Condensación en Medio Alcalino

### Mecanismo en Medio Acido

En este tipo de condensación los alcoholes fenolicos simples son los pri  
meros productos de las mismas (Baekeland reportó el aislamiento de la sali  
genina en la condensación ácida). Posteriormente estos productos reaccionan  
rapidamente con el fenol original para dar a continuación derivados del ---  
Dihidroxi; Difenil Metano. Estos a continuación forman alcoholes más comple  
jos, los que se combinan en forma rápida con el Fenol o bien se condensan -  
con más alcoholes fenolicos; para al final resultar en ambos casos cadenas  
de moléculas con el núcleo fenolico unido por medio de enlaces tipo metile  
nicos.

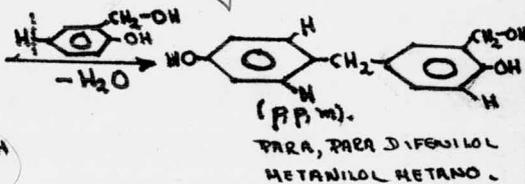
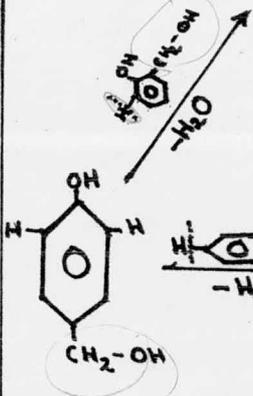
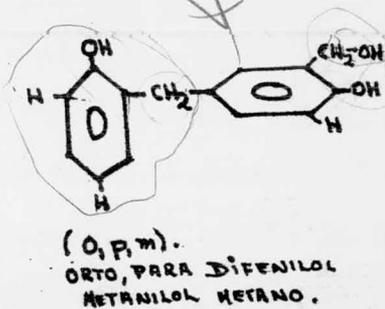
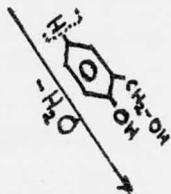
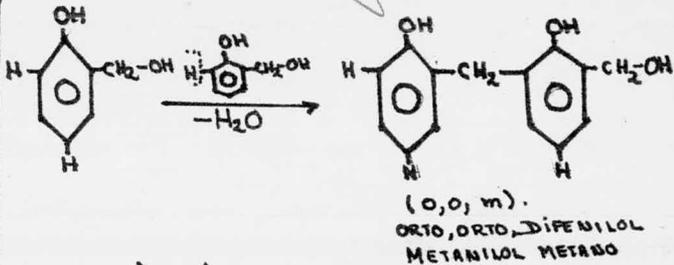
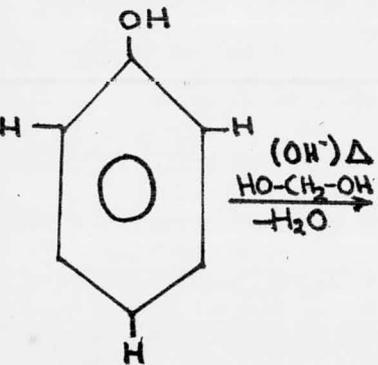


SIENDO EL ESLABON MONOMERO :

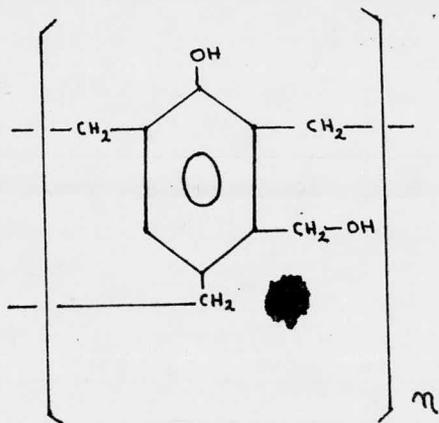


#### Mecanismo en Medio Básico.

En este medio los Dihidroxi-Dimetil fenoles se forman solamente bajo condiciones excepcionales. Los que se forman son los alcoholes fenolicos los - cuales reaccionan entre sí produciendo alcoholes fenolicos más complejos y así sucesivamente siguen reaccionando hasta formar finalmente cadenas de moléculas con el núcleo fenolico unido por enlaces tipo metilénico.



SIENDO EL ESLABON MONOMERO:



C) CONSIDERACIONES SOBRE LOS FENOLES UTILIZADOS PARA LA ELABORACION DE RESINAS FENOLICAS.

En general, los fenoles altamente reactivos forman productos condensados que tienen un curado rápido. Mientras que algunos fenoles de baja reactividad forman productos que tienen poca o ninguna tendencia a endurecer. Lo que nos indica la reactividad de un Fenol es su funcionalidad que se define como: El número de sitios de reacción con los cuales el Fenol puede participar en la reacción bajo discusión.

En el caso general de fenoles, la funcionalidad sera el número total de posiciones no sutituidas del anillo bencenico.

En los fenoles será el número total de posiciones orto y para con respecto al grupo hidroxilo del anillo bencenico.

## FUNCIONALIDAD DE DIVERSOS FENOLES

Funcionalidad	Tipo de Fenol	Reactividad Formaldehído	Naturaleza del Producto de Condensación.
1	2,4,6 Triaquil	Ninguna	Ninguna
0	1,2,4 Xilenol 1,2,6 Xilenol	Muy Baja Muy Baja	Bajo peso molecular Bajo Peso Molecular
2	P. Cresol 1,2,3 Xilenol 1,2,5 Xilenol 1,3,4 Xilenol	Baja Baja Baja Baja	Dif. en el Curado Dif. en el Curado Dif. en el Curado Dif. en el Curado
3	Fenol m-Cresol 1,3,5 Xilenol Resorcinol	Rápida Rápida Rápida Rápida	Altamente Curable Altamente Curable Altamente Curable Altamente Curable
4	Hidroquinona Catecol	Rápida Rápida	Altamente Curable Altamente Curable

Un grupo orto y para director como el metilo, incrementará la reactividad del Fenol. Como ejemplo, tenemos el Metacresol que tiene un grupo metilo en posición meta, es más rápido que el metacresol. El Resorcinol que tiene dos grupos hidroxilos en posición meta, tiene mayor reactividad que el Fenol y el Metacresol.

La velocidad de reacción no es siempre factor determinante en la selección del Fenol, para la producción de una resina específica.

En la producción de resinas para aplicación en recubrimiento, se escogen los fenoles sustituidos en posición para, aunque reaccionan más despacio -- que los sustituidos en posiciones meta, pero ofrecen mejor solubilidad a los aceites y una mayor estabilidad en el calor.

#### D) CONSIDERACIONES CINÉTICAS.

Estudios cinéticos efectuados por varios investigadores basados en pruebas como el número de Bromo y Formol Libre, fueron hechos para tratar de conocer el orden de reacción en las condensaciones Fenol-Formaldehído, con diversos catalizadores, en la siguientes tabla se nos muestra las diferencias que ellos encontraron.

De la siguiente tabla se deduce que, bajo condiciones ácidas, la reacción Fenol-Formaldehído es bimolecular, con la única excepción de lo encontrado por Jones, que indica que a bajas temperaturas, tales reacciones pueden ser de orden monomolecular. Sucede diferente bajo condiciones alcalinas, aquí se ha reportado que las reacciones pueden ser mono y bimoleculares y en algún caso es de orden complejo.

El Amoniaco da reacciones monomoleculares aunque Nordlander encontró que en medio amoniacal puede ser bimolecular. Las reacciones catalizadas con -- Trietanolamina en condiciones anhidras es de orden monomolecular y de orden bimolecular en medio acuoso.

ORDEN DE LA REACCION FENOL-FORMOL

INVESTIGADOR	F E N O L	RELACION FENOL-FORMOL	CATALIZADOR	ORDEN DE REACCION
Nordlander	Fenol	-	NH <sub>3</sub> Poco Amoniaco	1 2
Sprung	Fenol	1: 0.88	Trietanolamina	1
Von Euler Et. Al.	2: 4 Xilenol	1: 0.5	HCl	2
	2: 6 Xilenol	1: 0.5	HCl	2
	Fenol	1: 0.5	HCl	2
	2: 4 Xilenol	1: 0.5	NaOH	2
Jones	Fenol	1: 1	HCl (80°C y 100°C)	2
	Fenol		HCl (30°C)	1
	Fenol		NaOH	1
Goldblum	Fenol	-	NaOH	2
Debing Et. Al.	Fenol	1: 0.83	Hexa	1
		1: 1	NaOH	1-2
			Aminas	1-2
Yanagita	Fenol	-	Hexa	1
Freman Et. Al.	Fenol	1: 3	NaOH (Equimol)	2
	Fenol Monalcoholes	1: 2	NaOH	2
	Fenol Dialcoholes	1: 1	NaOH	2
De Jong Et. Al.	Fenol	Varias	NaOH	2
	p-Cresol		HCl	2
			Trietanolamina	2
Fiszgerald Et. Al.	2: 6 Xilenol	1: 1	NaOH (exceso)	Complejo "
	Prehnitol	1: 1	NaOH	
Kämmere	p-Cresol Dialcohol	No.	Solamente Calor	1
	Varios Dialcoholes	No.	" "	2
	Fenol Trialcohol	No.	" "	2
	Un Dialcohol a 180°C	No.	" "	3

## C A P I T U L O   I I I

### EXPERIMENTACION

#### A) PROYECTO DEL PROCESO

Como ya fue indicado con anterioridad en el Capítulo II el tipo de resina que se desea obtener se encuentra regido por los parámetros que son enunciados aquí.

- I      RELACION MOLAR
- II     TIPO DE CATALIZADOR (S)
- III    TEMPERATURA DEL PROCESO
- IV    TIEMPO DE REACCION
- V     AGENTES MODIFICANTES

Tratando hasta donde sea posible ajustarlos al aspecto comercial en términos generales se puede sugerir que el proyecto del proceso deberá constar primordialmente de una serie de características que son resumidas a continuación .

#### I RELACION MOLAR. → Resol

El producto es un resol, cuyas características son que no debéra tener un exceso de Formol libre y además que sea un polímero de bajo peso molecular. Por lo consiguiente la relación molar más recomendable se encontrará entre 1.1 moles a 1.5 moles de Formaldehído con respecto al Fenol.

## II CATALIZADOR (S).

Al ser una resina con exceso de Formaldehído por logica deberá efectuarse la reacción con catalizador alcalino, teniendo en consideración que los aceleradores de este tipo más recomendable para la obtención del polímero que se desea son principalmente,

- a) Hidróxido de Sodio
- b) Hidróxido de Amonio

a) El Hidróxido de Sodio por ser una base fuerte se usa para obtener las resinas fenolicas sólidas y para los polímeros de peso molecular medio y alto.

b) El Hidróxido de Amonio (Amoniaco) por ser una base débil se emplea como agente acelerador en la obtención de resinas fenolicas de peso molecular bajo. Observandose una característica primordial en éste catalizador, que las resinas fenolicas trabajadas con Amoniaco el Nitrógeno del mismo se encuentra en la red polimérica.

Tomando en consideración las características de los dos tipos de catalizadores, se cree necesario que en razón del producto que se desea obtener será conveniente usar una mezcla de catalizadores (Amoniaco e Hidróxido de Sodio). Encontrando que la relación molar de Hidróxido de Sodio será de -- 0.03 a 0.08 moles con respecto al Fenol. La relación molar del Amoniaco se encontrará entre 0.01 a 0.02 con respecto al Fenol.

### III TEMPERATURA DEL PROCESO.

Para obtener un producto como el que se desea existen dos temperaturas usuales para efectuar el proceso, 60°C y 100°C.

Las resinas catalizadas con Hidróxido de Sodio se procesan a 60°C.

Las aceleradas con Hidróxido de Amonio se elaboran a 100°C.

En este caso por ser una resina que se trabaja con una mezcla de estos dos catalizadores se elige una temperatura de 80°C para llevar a cabo el proceso.

### IV TIEMPO DE REACCION.

Este parámetro va a estar fijado por los tres anteriores expuestos, por ejemplo. Si tenemos una relación molar de Fenol-Formaldehído baja, una relación molar del catalizador con respecto al Fenol también baja y una temperatura del proceso mediana podemos concluir nuestro tiempo de reacción a (80°C), será más o menos normal, con esto queremos decir que el tiempo debe ser lo suficientemente largo para ser seguro y fácil de efectuar y lo suficientemente corto para ser económico y competitivo con otros procesos y/o productos.

### V AGENTES MODIFICANTES.

El polímero deseado va a ser una resina de las conocidas como modificadas, esto quiere decir que no únicamente va a estar hecha con Fenol y Formaldehído con su correspondiente catalizador, sino que llevará otros productos para tratar de obtener al final este con las características deseadas.

El material final se requiere con cierta flexibilidad la cual va a ser dada por los agentes plastificantes que le van a conferir dicha característica física. Los materiales que se usan principalmente son.

- a) Productos con grupos Oxidrilos (Glucosa, Almidón y Glicoles)
- b) Plastificantes Comerciales (Brea, D.B.P. etc).

B) TECNICAS EXPERIMENTALES. \*

En base a lo expuesto <sup>al producto base</sup> en el proyecto del proceso, se efectuaron una serie de lotes experimentales de los cuales se escogieron tres proyectos de proceso, los que se denominaron TECNICA EXPERIMENTAL I, II y III respectivamente.

Todos estos procesos fueron hechos en un equipo como el mostrado en la figura, que consta basicamente de un matraz de bola con capacidad para 3 litros, de canastilla de calentamiento para el mismo, refrigerante para reflujo y destilación con entrada y salida de agua, además con una bomba de vacío.

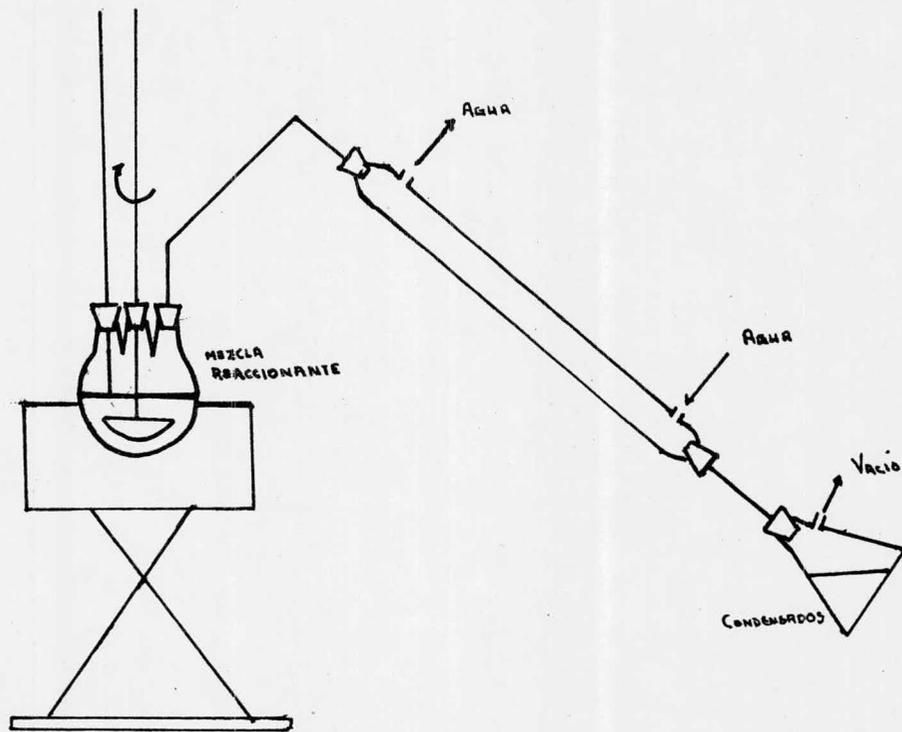
Las técnicas experimentales I, II y III, son enunciadas a continuación.

TECNICA EXPERIMENTAL I

	peso (g).	No Moles.	No Moles con Respecto al Fenol.
Fenol.	860.0	9,14	1
Formaldehído Sol. al 37%.	376.0	4.63	0.50
Hidróxido de Sodio Sol. al 50%.	40.0	0,50	0.05
Amoniaco 26° Bé.	8.0	0.13	0.01
Formaldehído Sol. al 37% . (2 <sup>a</sup> ad)	609.0	7.50	0.82
Glucosa.	578.0	3.20	0.35
Dibutil Tartrato	2.5	0.00914	0.001
Metanol	(30) 187.2	5.85	0.64

1.33

EQUIPO  
LABORATORIO



La relación molar del Fenol-Formaldehído es de 1:1.33.

Colocar en el matraz de reacción 560g. de Fenol con <sup>985</sup>376.0g. de Formaldehído solución al 37% iniciar la agitación, [agregar después 578.0g. de Glucosa] empezando a calentar por medio de la canastilla, [pasados 10 minutos] agregar 40.0g. de Hidróxido de Sodio solución al 50% y 8.0g. de Amoníaco 26° Bé. La temperatura deberá encontrarse a  $\pm 45^{\circ}\text{C}$ . calentar hasta  $80^{\circ}\text{C}$ . mantener en  $80^{\circ}\text{C}$ . hasta tiempo de curado de 70 segundos, destilar a presión de 22mm. de Hg. hasta llegar a la viscosidad gardner en tubo de E-F enfriar, filtrar y descargar.

#### TECNICA EXPERIMENTAL II

	Peso (g).	No Moles .	No Moles con Respecto al Fenol.
Fenol.	542.0	6.18	1
Formaldehído Sol. al 37%	376.0	7.60	1.23
Hidróxido de Sodio Sol. al 50%	36.0	0.45	0.07
Amoníaco 26°Bé.	7.2	0.12	0.02
Brea.	136.0	0.45	0.07
Glucosa.	542.0	3.0	0.49

La relación molar del Fenol-Formaldehído es de 1:1.23

Colocar en el matraz de reacción 542.0g. de Fenol con 376.0g. de Formaldehído solución al 37% iniciar la agitación, agregar 542.0g. de Glucosa después 36.0g. de Hidróxido de Sodio solución al 50% y 7.2g. de Amoníaco 26°Bé. Empezar el calentamiento hasta  $60^{\circ}\text{C}$ . y por exotermia llevar a  $80^{\circ}\text{C}$ . mantener a  $80^{\circ}\text{C}$ .

Hasta tiempo de curado de 70 segundos, agregar a continuación 136.0g. de Brea dejar integrar, destilar a presión de 22mm. de Hg. hasta viscosidad en tubo gardner de F-G enfriar, filtrar y descargar.

TECNICA EXPERIMENTAL III

	Peso (g)	No Moles	No Moles con Respecto al Fenol.
Fenol.	443.0	4.70	1
Formaldehído Sol. al 37%.	550.0	6.77	1.43
Hidróxido de Sodio Sol. al 50%	11.6	0.15	0.03
Amoniaco 26° Be.	4.2	0.06	0.01
Brea .	38.8	0.13	0.03
Dibutil Ftalato .	2.0	0.007	0.001
Propilen Glicol.	32.0	0.42	0.07
Metanol.	$\pm 70.0g$	$\pm 2.18$	$\pm 0.64$

La relación del Fenol con respecto al Formaldehído es de 1: 1,43

Colocar en el matraz de reacción 443.0g. de Fenol y 550g. de Formaldehído solución al 37% iniciar la agitación, agregar a continuación 11.6g. de Hidróxido de Sodio solución al 50% y 4.2g. de Amoniaco 26° Bé. Empezar el calentamiento hasta 60°C. y por exotermia llevar a 80°C. mantener a 80°C. hasta tiempo de curado de 70 segundos, agregar a continuación 38,8g. de Brea y dejar integrar, se destila a presión de 22mm. de Hg. a viscosidad en tubo gardner de T-U enfriar y agregar posteriormente 32.0g. de Propilen Glicol y 2.0g. de Dibutil Ftalato, ajustar con Metanol a viscosidad en tubo gardner de A-B enfriar, filtrar y descargar.

A las técnicas experimentales se le midieron los siguientes puntos en el proceso.

- a) Tiempo de reacción (80°C), para alcanzar la especificación de curado.
- b) Tiempo de integración de los Agentes Modificantes.
- c) Cantidad de Agua Destilada.
- d) Tiempo total del proceso .
- e) Rendimiento.

Al producto final se le hicieron las siguientes pruebas.

- a) Materia No Volatil 135°C. en porcentaje.
- b) Viscosidad en Tubo Gardner a 25°C,
- c) Viscosidad en Centipoises a 25°C. (Brookfield).
- d) Compatibilidad con Agua a 25°C. en porcentaje.
- e) Tiempo de Curado en Plato a 160°C.
- f) Índice de Refracción a 20°C.
- g) pH a 25°C.
- h) Penetración a 25°C.
- i) Flexibilidad del papel de la Impregnación.
- j) Formaldehído Libre en porcentaje.
- k) Densidad Relativa a 25°C.

C) RESULTADOS Y ANALISIS.

Los resultados después de haber efectuado las tres Técnicas Experimentales se encuentran resumidos en las dos siguientes tablas.

T A B L A I (PROCESO)

P R U E B A S	Técnica Experimental I	Técnica Experimental II	Técnica Experimental III
Tiempo de Reacción en (80°C) para alcanzar el tiempo de curado en (horas)	0:30	3:10	3:15
Tiempo de Integración de los Agentes Modificantes en (horas)	0:10	0:20	0:20
Cantidad de Agua Destilada (ml.)	55	40	160
Tiempo Total de Proceso en (horas)	2:30	5:35	6:25
Pendimiento (%)	95.5	89.3	84.7

T A B L A 2 ( PRODUCTO TERMINADO )

P R U E B A S	Técnica Experimental I	Técnica Experimental II	Técnica Experimental III
No Volatil a 135°C (%)	67.1	67.7	60.4
Viscosidad en Tubo Gardner a 25°C	E-F	F-G	B
Viscosidad en Centipoises a 25°C (Brookfield)	150.0	175.0	81.0
Compatibilidad con Agua a 25°C (%)	98.6	76.2	71.8
Tiempo de Curado en Plato a 160°C (segundos)	64	66	70
Indice de Refracción a 20°C	1.5120	1.5210	1.5165
pH a 25°C	8.81	8.20	8.25
Penetración a 25°C (segundos)	33	52	15
Flexibilidad del Papel después de la Impregnación	No Pasa P.	No Pasa P.	Pasa Prueba
Formaldehído Libre (%)	1.81	0.60	1.50
Densidad Relativa a 25°C	1.240	1.180	1.159

Analizando las ventajas y las desventajas de los tres procesos en base a los resultados obtenidos podemos indicar lo siguiente,

#### TECNICA EXPERIMENTAL I

##### Ventajas.

- a) Se obtiene un rendimiento muy bueno en éste proceso.
- b) Formol Libre aceptable.

##### Desventajas.

- a) Proceso demasiado rápido lo cual implicaría problemas a nivel de planta.
- b) Porcentaje de Materia No Volatil muy alto.
- c) No pasa la prueba de Flexibilidad del papel que es una prueba muy importante.

#### TECNICA EXPERIMENTAL II

##### Ventajas.

- a) Se obtiene un rendimiento bueno.
- b) El tiempo total del proceso es aceptable.
- c) Formol Libre aceptable.

##### Desventajas.

- a) Porcentaje del material No Volatil muy alto.
- b) Penetración un poco larga.
- c) No pasa la prueba de Flexibilidad del papel que es una prueba muy importante.

#### TECNICA EXPERIMENTAL III

##### Ventajas.

- a) Se obtiene un rendimiento bueno.
- b) Tiempo total del proceso es aceptable.

- c) Porcentaje de materia No Volatil está bien.
- d) Penetración buena.
- e) Pasa la prueba de Flexibilidad del papel que es una prueba muy importante.
- f) Formol Libre aceptable.

#### Desventajas.

Ninguna Importante.

De todo se puede concluir que el mejor proceso para la elaboración de --  
ésta resina es la técnica experimental III.

#### D) CORRECCIONES AL PROCESO

Como ya fue indicado el proceso más factible de concordar con las características de resina que se desea obtener fue la técnica experimental III. Por lo cual para facilitar la elaboración del mismo se efectuaron las siguientes correcciones al proceso.

- a) Indicar el tiempo que se tarda en calentar a 60°C.
- b) Indicar el tiempo que se mantiene la resina a 80°C. además de efectuar el curado de la misma.
- c) Indicar el tiempo que tarda la Brea en integrarse.
- d) Indicar en la técnica la cantidad de agua que se destila a la resina, debido a que ésta puede ser fácilmente medida (por lo consiguiente se conocerá su peso), en el tanque de condensados.

Así tomando como base estos cuatro puntos la técnica experimental final para efectuar la resina tanto a nivel laboratorio, como posteriormente a nivel Reactor Piloto. Con los ajustes necesarios (conversión a la capacidad del Reactor Piloto), es la siguiente.

## TECNICA EXPERIMENTAL DEFINITIVA

	Peso (g)
Fenol.	443,0
Formaldehído Sol. al 37% .	550,0
Hidróxido de Sodio Sol. al 50% ,	11,6
Amoniaco 26°Bé .	4,2
Brea :	38.8
Dibutil Ftalato ,	2.0
Propilen Glicol.	32.0
Metanol.	70,0

En un equipo con las características que anteriormente se usaron.

Colocar en el matraz de reacción 443.0g. de Fenol 550.0g. de Formaldehído solución al 37% en concentración, 11.6g. de Hidróxido de Sodio solución al 50% y 4.2g. de Amoniaco 26°Bé.

Empezar a agitar y calentar a 60°C. en aproximadamente 50 minutos, inmediatamente dejar subir por exotermia a 80°C. y mantener dicha temperatura - por espacio de 3:15 hrs. y checar tiempo de curado.

Agregar 38.8g. de Brea y dejar integrar <sup>±</sup> 20 minutos manteniendo la misma temperatura, destilar a presión de 22mm. de Hg. hasta sacar 160g. de agua, enfriar, agregar 2.0g. de Dibutil Ftalato, 32.0g. de Propilen Glicol ajustar a viscosidad en tubo gardner de A-B con Metanol, filtrar y descartar.

Efectuando un último lote a nivel laboratorio con ésta técnica se obtuvo un producto con las siguientes propiedades.

1) Análisis.

		<u>Resultados.</u>
a)	No Volatil %	60.14
b)	Viscosidad en Tubo Gardner a 25°C	B
c)	Viscosidad Brookfield C.P.S. a 25°C.	81,0
d)	Compatibilidad con Agua a 25°C %	70,2
e)	Tiempo de Curado a 160°C segundos	69.
f)	Indice de Refracción a 20°C	1.5145
g)	pH	8.25
h)	Penetración segundos a 25°C	14.
i)	Flexibilidad del papel después de la impregnación	Pasa Prueba
j)	Formaldehído Libre %	1.5
k)	Densidad Relativa a 25°C	1.160

2) Rendimiento.

Producto Inicial = 1221.6g

Producto Final = 1034g

84,6% de Rendimiento

E)	<u>COSTO DE MATERIA PRIMA</u>		
	1 Kg (en pesos)	Cargos	Costo de Ma- teria Prima Pesos
Fenol	20.27	20.27x0.443 =	13.370.
Formaldehído Sol. al 37%	5.35	5.35x0.550 =	2.940
Hidróxido de Sodio Sol. al 50%	1.86	1.86x0.0116 =	0.022
Amoniaco 26°Bé	3.64	3.64x0.0042 =	0.015
Brea	8.50	8.50x0.0388 =	0.330
Dibutil Ftalato	21.30	21.30x0.002 =	0.043
Propilen Glicol	19.00	19.0 x0.032 =	0.608
Metanol	3.80	3.80x0.070 =	<u>0.266</u>
		T O T A L .	17.594

El Costo aproximado de la resina es de.

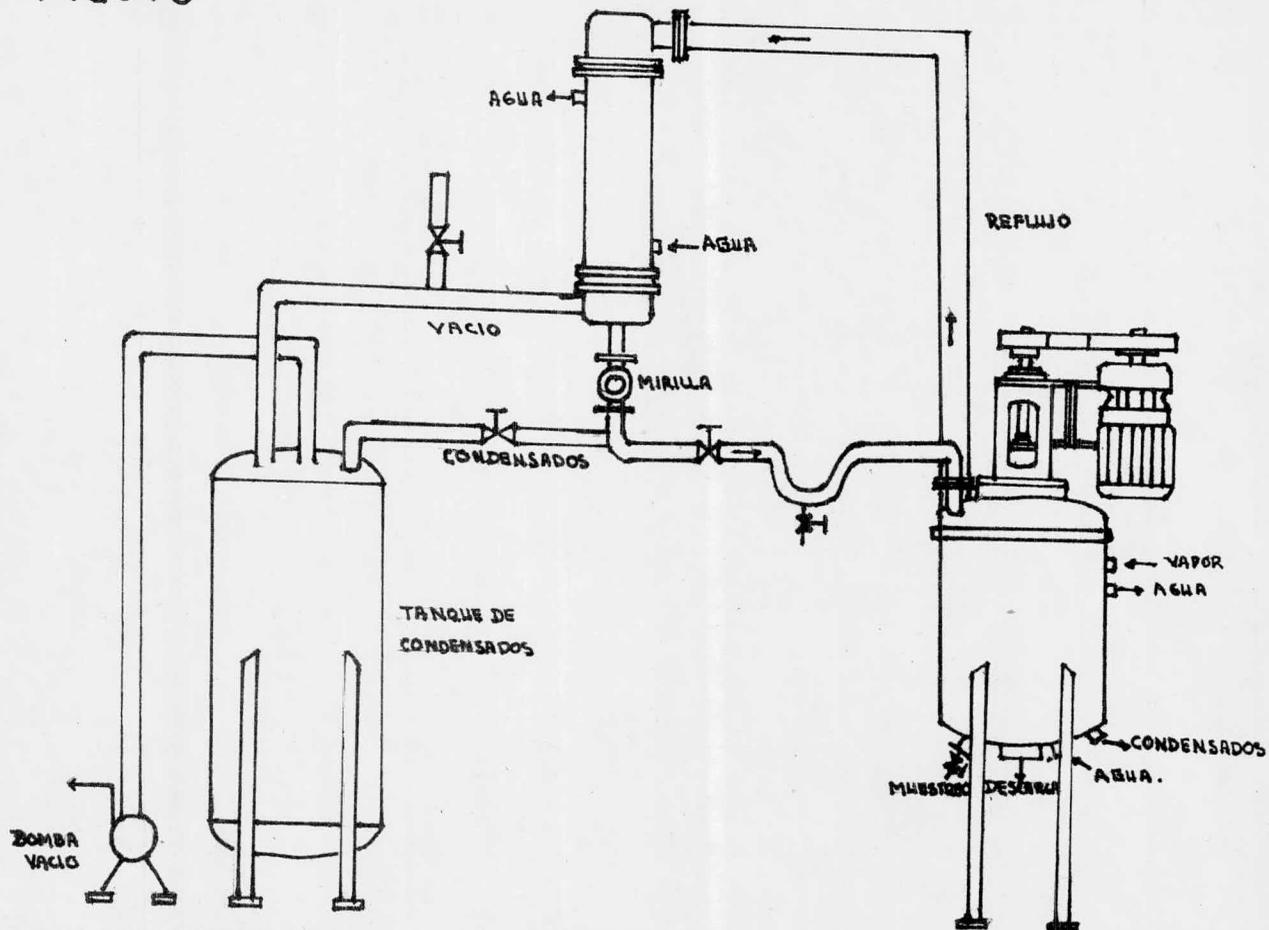
$$\begin{array}{r}
 17.594 \\
 \times \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{r}
 1034g \\
 1000g \\
 \hline
 \end{array}
 \times = \frac{17.594 \times 1000}{1034} = 17.01$$

Este es el costo de materia prima para el costo total faltan otros factores de tomar en cuenta como son luz, equipo, mano de obra, depreciaciones, amortizaciones etc.

F) EQUIPO Y PROCESO EN REACTOR PILOTO.

Consta basicamente (se adjunta un diagrama), de un reactor provisto de calentamiento y enfriamiento, un agitador de ancla eficaz, termografo, equipo para - destilación con trampa, tanque de condensados, así como una bomba para vacío.

# REACTOR PILOTO



El reactor tiene una capacidad de aproximadamente 100 kilogramos.

PROCESO EN REACTOR PILOTO

	Peso Kg.
Fenol	22,15
Formol	27.50
Hidróxido de Sodio Sol. al 50%	0.58
Amoniaco 26°Bé	0.21
Brea	1.94
Dibutil Ftalato	0.10
Propilen Glicol	1.60
Metanol	3.5

- 1.- Revisar que todo el equipo esté en funcionamiento.
- 2.- Observar que todo el equipo esté limpio.
- 3.- Revisar sistema de Vacío.
- 4.- Poner el sistema de reflujo con venteo abierto y agua en la chaqueta del condensador.
- 5.- Cargar Fenol-Formol e iniciar agitación a 50-60 R.P.M. agregando a continuación Hidróxido de Sodio al 50% y Amoniaco 26°Bé.
- 6.- Iniciar calentamiento con 1.5 kgs. de vapor en la chaqueta y llegar a 60°C. en 50 minutos.
- 7.- Subir a 80°C. por exotermia y con piquetes de vapor en 15 minutos.
- 8.- Mantener a 80°C  $\pm$  1°C. por espacio de 3:15 hrs.
- 9.- Agregar Brea y dejar integrar por un tiempo de 20 minutos mantener la misma temperatura 80°C.  $\pm$  1°C. bajar la agitación a 35 R.P.M.

- 10.- Arrancar bomba de vacío, verificar que el venteo esté abierto y la válvula de entrada del vacío al reactor cerrada.
- 11.- Abrir la válvula de entrada al reactor y regular la ebullición con el venteo, una vez controlado el lote. Destilar a presión reducida a 22mm. Hg. hasta 8 kgs. de condensado, utilizando 3 kgs. de vapor en la deshidratación.
- 12.- Romper vacío e iniciar enfriamiento. Cuando la temperatura este entre 40°C. - 50°C. agregar el Dibutil Ftalato y el Propilen Glicol.
- 13.- Ajustar a viscosidad A - B con Metanol.
- 14.- Continuar enfriamiento y envasar a una temperatura menor de 35°C. filtrando con filtro cuno.

Control.

El análisis de este lote se encuentra localizado en el capítulo IV de Control de Calidad.

Rendimiento.

Producto Inicial = 59.58 kgs

Producto Final = 47.90 kgs

$$\frac{59.58}{47.90} \times 100\% = \frac{47.90 \times 100}{59.58} = 80.2\%$$

El rendimiento es de. 80.2%

## C A P I T U L O   I V

### CONTROL DE CALIDAD

#### A) Materia Prima.

El material inicial con el que se procesa ésta resina es.

- I    FENOL
- II   FORMALDEHIDO AL 37% EN CONCENTRACION
- III  HIDROXIDO DE SODIO AL 50% EN CONCENTRACION
- IV  AMONIACO 26°BÉ
- V    BREA
- VI  PROPILEN GLICOL
- VII  DIBUTIL FTALATO
- VIII METANOL

Teniendo en cuenta, la calidad del producto final dependerá mucho de la calidad de la materia prima inicial, a continuación se indican las pruebas - técnicas y especificaciones para cada producto.

#### I FENOL.

	<u>Especificación (s)</u>
a) Apariencia	Pasa Prueba
b) Punto de Fusión	39°C - 40°C
c) Punto de Cristalización	39°C - 41°C
d) H u m e d a d %	Menor del 0.5

a) Apariencia.

El Fenol es un producto de cristales blancos o bien ligeramente rosados. Tiene un olor característico.

b) Punto de Fusión.

Equipo.

Instrumento de punto de fusión para tubo capilar Metler SP-2,

Procedimiento.

Cargar el capilar hasta la marca (3.5mm de altura), y colocarlo en el -- aparato, inmediatamente empezar a calentar con una relación de 3°C. por minuto hasta una temperatura de  $\pm 37^{\circ}\text{C}$ . después continuar el calentamiento -- con una relación de 1° a 2°C. por minuto hasta que marque el instrumento la temperatura de fundido, efectuar tres determinaciones y anotar un promedio.

c) Punto de Cristalización.

Equipo.

Un tubo de 25x100mm. provisto de un tapón monohoradado en el centro donde se coloca el termómetro de 30 - 50°C. con divisiones de 0,1 dentro de - una cuba de agua.

Procedimiento.

Colocar en el tubo una cantidad de muestra de tal forma que abarque una longitud de  $\pm 50\text{mm}$ . colocar el baño de agua a 45°C. introducir la muestra, bajar la temperatura a 3°C. por minuto, cuando se encuentre en 38°C. agitar para provocar la congelación, anotar la lectura, determinar tres veces y efectuar un promedio de los valores obtenidos.

d) H ú m e d a d.

Se determina la cantidad de humedad en base a su punto de congelación de acuerdo con la gráfica (1).

II FORMALDEHIDO AL 37%.

	<u>Especificacion (s)</u>
a) Apariencia.	Pasa Prueba
b) Densidad Relativa a 25°C	1.09 - 1.10
c) Acidez (como Ac. Formico) %	Menor 0.2.
d) Concentración %	37.0 ± 0.2.

a) Apariencia.

La solución del Formadehído es clara e incolora, tiene un olor picante, el vapor de la solución de Formaldehído irrita las membranas de la mucosa, de la garganta y la nariz.

b) Densidad Relativa a 25°C.

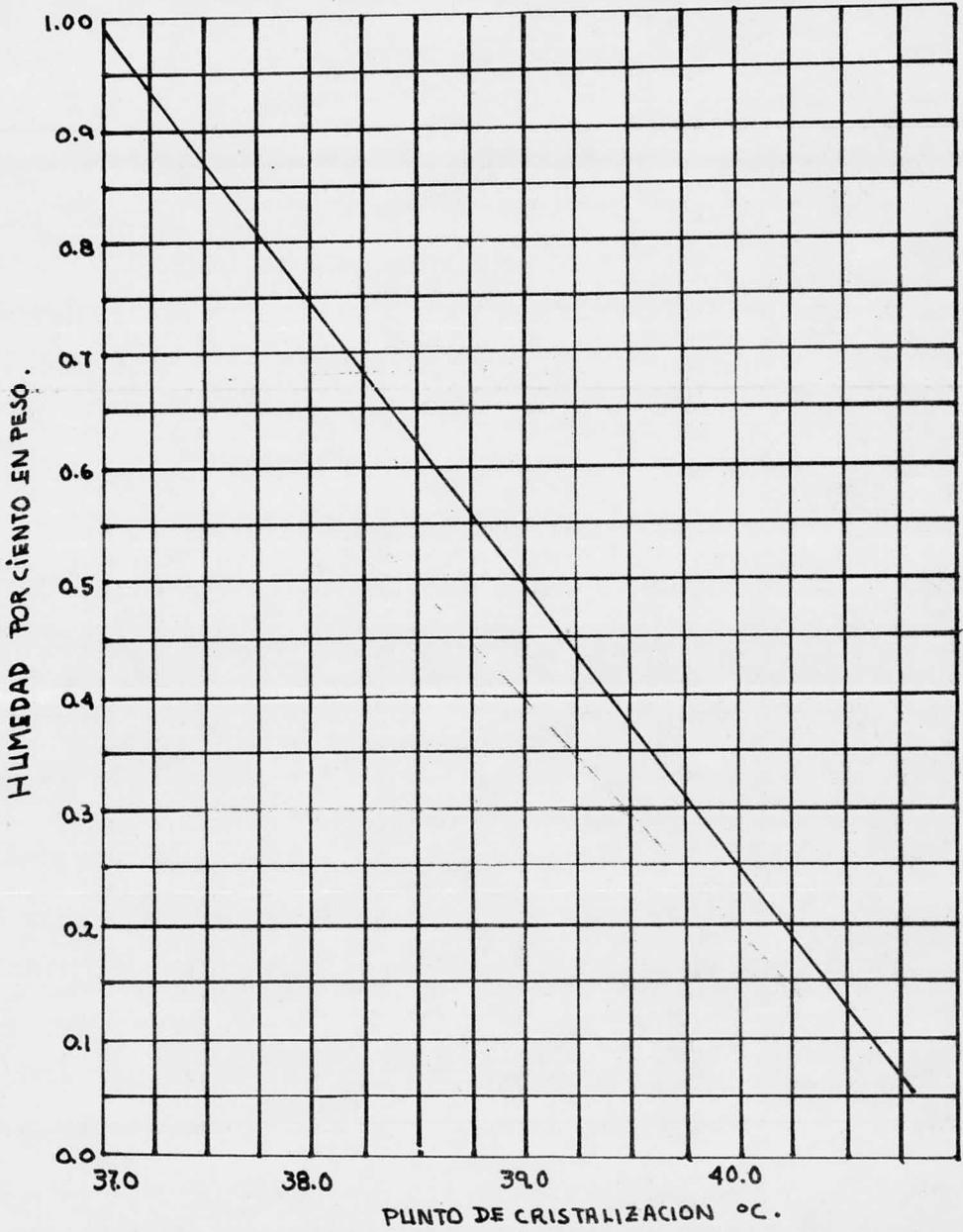
Equipo.

Una probeta graduada de 250ml, de diámetro de 30 - 35mm. y un Hidrómetro de 1.060 - 1.130.

Poner la muestra a temperatura de laboratorio (25°C ± 1°C), y vertir a la probeta hasta la marca de los 260ml. si se forman burbujas en lo alto de la superficie romper dichas burbujas con una toalla de papel. Introducir el Hidrómetro dentro del líquido lentamente, anotar el valor y observar que és te no esté en contacto con las paredes de la probeta.

# FENOL.

## CONTENIDO DE HUMEDAD VS. PUNTO DE CRISTALIZACION.



c) Acidez.

Medir 10ml. de solución de Formaldehído y colocarlos dentro de un matraz que contenga 20ml. de agua destilada, añadir 2 gotas de azul de Bromotimol (solución indicador), y titular con Hidróxido de Sodio 0.1N, un ml. de Hidróxido de Sodio 0.1N. corresponde a 0.00603g. de Acido Fómico.

d) Concentración.

Añadir 100ml. de solución de Sulfito de Sodio 1M a un matraz Erlenmayer de 500ml. pesar 2g. de muestra y transferirla al matraz, agregar de 3 a 5 - gotas de Timolftaleína (solución indicador), y titular hasta desaparición - de color con Acido Sulfúrico 0.5N, correr un blanco un ml. de Acido Sulfúrico 0.5N. es equivalente a 0.03003g. de Formaldehído.

III HIDROXIDO DE SODIO AL 50%.

	<u>Especificación (s)</u>
a) Apariencia.	Pasa Prueba
b) Densidad Relativa a 25°C.	1.52 - 1.53
c) Concentración %	50 $\pm$ 0.2

a) Apariencia.

El Hidróxido de Sodio en solución es un líquido incoloro que expuesto al aire absorbe bióxido de carbono.

b) Densidad Relativa.

Hacer prueba según método descrito en la página 47

c) Concentración.

Pesar exactamente 30ml. de la solución de Hidróxido de Sodio, agregar -- 40ml. de agua recientemente hervida y fría. Enfriar la solución a 15°C. añadir unas gotas de Fenolftaleína (solución indicador), y titular con Acido - Sulfúrico 1N. cuando ha desaparecido el color rosa del indicador, anotar el volumen de la solución de ácido requerida, agregar una gota de Anaranjado - de Metilo (solución indicador), y continuar la titulación hasta que persista el color rosa. Cada ml. de Acido Sulfúrico 1N. es equivalente a 40mg. de alcali total calculado como Hidróxido de Sodio.

IV AMONIACO 26°BÉ.

Especificacion (s)

a) Apariencia.	Pasa Prueba
b) Densidad Relativa a 25°C.	0.9032
c) Concentración %	27.4 Mínimo

a) Apariencia.

La solución del Amoniacó es una solución clara o transparente de olor característico.

b) Densidad Relativa a 25°C.

Efectuar según el método descrito en la página 47.

c) Concentración.

Pesar exactamente un matraz con tapón, conteniendo aproximadamente 25ml. de agua, añadir 2ml. de solución de Amoniaco tapar y pesar, agregar unas - gotas de Rojo de Metilo (solución indicador).

Efectuar la titulación con Acido Sulfúrico 1N. cada ml. de Acido Sulfúrico 1N. es equivalente a 17.03mg. de Amoniaco.

V B R E A .

Especificacion (s)

a) Apariencia	Pasa Prueba
b) Punto de Fusión	$\pm 65^{\circ}\text{C}$
c) Índice de Acidez	150 - 170

a) Apariencia.

Solido, de color amarillo pálido transparente.

b) Punto de Fusión.

Efectuar prueba según metodo descrito en la página 46

c) Índice de Acidez.

Pesar 2g. de Brea, agregar 50ml. de una mezcla de Alcohol Etílico Tolueno (50% en peso), neutralizada, calentar a  $50^{\circ}\text{C}$ . con el fin de disolver la Brea;

Adicionar 3 gotas de Fenolftaleina y titular con una solución alcohólica de Hidróxido de Potasio 0.1N. agitando vigorosamente hasta que aparezca un color rosado con la misma intensidad que el obtenido, al neutralizar la mezcla Alcohol-Tolueno, y que persista durante 30 segundos.

$$I_a = \frac{V \times N \times 56.10}{W}$$

Donde,

$I_a$  = Índice de Acidez

V = Volumen gastado de la solución de Hidróxido de Potasio.

N = Normalidad

W = Peso de la muestra.

## VI PROPILEN GLICOL.

### Especificación (s)

a) Apariencia	Pasa Prueba
b) Densidad Relativa a 25°C.	1.035 - 1.037
c) H u m e d a d %.	0.2 Máximo
d) Índice de Refracción a 20°C.	1.4320 - 1.4330

a) Apariencia.

El Propilen Glicol es un líquido incoloro, viscoso de sabor característi  
co. Es practicamente anhidro, absorbe humedad cuando es expuesto al aire.

b) Densidad Relativa a 25°C.

Efectuar prueba según metodo descrito en la página 47

c) H ú m e d a d.

Equipo.

Aparato Acuamétrico.

Reactivos.

Reactivo Karl Fisher Estabilizado.

Metanol Grado Reactivo.

Procedimiento.

A) Estandarización del reactivo karl fisher. Añadir 25ml. de Metanol en el vaso de reacción asegurándose que el Metanol cubra los electrodos, Poner a funcionar el agitador a una velocidad constante, agregar reactivo karl -- fisher hasta alcanzar el punto final, volver a dejar la bureta en cero.

B) Determinación del porciento de agua. Añadir 10ml. de la muestra de -- Propilen Glicol, esto hacerlo lentamente para prevenir errores causados por el rápido calentamiento producido por la reacción, titular hasta punto fi-- nal de la reacción y tomar nota de los ml. gastados.

## C A L C U L O S

$$M = \frac{F \times K_s \times 100}{S}$$

M = Por ciento de agua en la muestra.

F = Factor Karl Fisher

Ks = Ml. de reactivo karl fisher gastado en la titulación de la muestra.

S = Peso de la muestra.

### d) Índice de Refracción.

#### Equipo.

Refractómetro de Abbé.

#### Procedimiento.

Estandarizar la temperatura del aparato a 20°C. y colocar una pequeña -- cantidad de muestra. Con el botón de campos separar los mismos exactamente, así como el botón de la escala llevar dichos campos separados a la mitad. - Leer en la escala el valor y anotarlo.

### VII DIBUTIL FTALATO.

	<u>Especificacion (s)</u>
a) Apariencia.	Pasa Prueba
b) Densidad Relativa a 25°C.	1.045 - 1.046
c) Índice de Refracción a 20°C.	1.4900

a) Apariencia.

Líquido transparente y cristalino.

b) Densidad Relativa.

Efectuar prueba según metodo descrito en la página 47.

c) Indice de Refracción.

Efectuar prueba según metodo descrito en la página 54.

VIII M E T A N O L .

Especificacion (s)

a) Apariencia.

Pasa Prueba

b) Densidad Relativa a 25°C.

0.790 - 0.796

c) Indice de Refracción a 20°C.

1.3292

a) Apariencia.

Líquido incoloro y transparente.

b) Densidad Relativa.

Efectuar prueba según metodo descrito de la página 47.

c) Indice de Refracción.

Efectuar prueba según metodo descrito en la página 54.

T A B L A            M A T E R I A            P R I M A

P R O D U C T O	Descripción	Concentra ción	Punto de Fusión ( ° C )	Densidad Relativa a 25°C.	Húmedad (%)	Indice Refracción a 20°C	Otras
F e n o l	Pasa Prueba		40.0		0.20		Punto de Cris Talizacion -- 40.2
Formadehído Solución	Pasa Prueba	37.10		1.096			Acidez (%) 0.015
Hidróxido de Sodio Sol.	Pasa Prueba	49.94		1.5230			
Amoniaco 26°Bé	Pasa Prueba	27.75		0.904			
B r e a	Pasa prueba		66.8				Acidez 160.7
Propilen Glicol	Pasa Prueba			1.035	0,10	1.4325	
Dibutil Ftalato	Pasa Prueba			1.046		1,4926	
M e t a n o l	Pasa Prueba			0.792		1.3295	

( 56 )

## B) CONTROL DEL PROCESO.

En este proceso se efectuarán las mismas pruebas tanto en la elaboración como cuando ya está terminada la resina, por lo tanto los métodos del control serán descritos en la parte correspondiente a control del producto final.

Lo verdaderamente primordial es conocer los pasos en los cuales se deberá ir controlando la resina.

Basicamente ésta resina fue proyectada para efectuarse, tomando en consideración el tiempo de curado (endurecimiento), sobre el plato del mismo nombre a una temperatura determinada, en este caso es de 160°C, que es utilizado para curar los resoles como fue indicado con anterioridad.

Esto no implica la no ejecución de otras pruebas como medio para conocer sus propiedades.

El tiempo de endurecimiento como era lógico pensar fue disminuyendo a -- medida que fue avanzando nuestro producto, pero el aceleramiento o la retardación fuera de lo esperado hubiera implicado problemas, un ejemplo clásico sería el de la gelación del producto.

Por cuanto para evitar problemas con la resina y así elaborar su histo--ria del proceso, en los siguientes pasos se efectuaran las pruebas más comunes como son, El tiempo de curado, viscosidad en tubo gardner, Formol Libre, compatibilidad de agua e índice de Refracción,

- 1.- Cuando la resina se sube por exotermia a 80°C.
- 2.- En el transcurso de las 3:15 hrs, cuando se mantiene a dicha temperatura. A intervalos de 1 hr. en las 2 primeras hrs. y después a las 2:45 - hrs. y a las 3:15 hrs.
- 3.- Después de haber disuelto la Brea.
- 4.- Después de haber destilado el agua.

Los resultados del lote final son expresados en la siguiente tabla.

T A B L A      P R O D U C T O      E N      P R O C E S O

P R O D U C T O	Tiempo de Curado en Plato a 160°C segundos	Viscosidad en Tubo Gardner	Compatibilidad en Agua (%)	Formaldehído Libre (%)	Indice de Refracción a 20°C.
Después de Exotermia a 80°C.	58	Menor de A	165.0	12.96	1.4750
A 80°C. 1:00 horas	63	Menor de A	144.0	5.93	1.4828
A 80°C 2:00 horas	66	Menor de A	127.0	3.49	1.4860
A 80°C. 2:45 horas	76	Menor de A	118.0	4.70	1.4920
A 80°C. 3:15 horas	69	Menor de A	83.0	2.02	1.4950
Después de Agregar Brea	76	Menor de A	75.0	2.02	1.5005
Después de Destilar el Agua	70	T - U	68.0	1.79	1.5525

( 59 )

C) CONTROL DEL PRODUCTO TERMINADO.

Al producto final se le hacen las siguientes pruebas.

- 1.- Materia No Volatil a 135°C.
- 2.- Viscosidad en Tubo Gardner a 25°C.
- 3.- Viscosidad Brookfield en C.P.S. a 25°C.
- 4.- Compatibilidad con agua a 25°C.
- 5.- Tiempo de Curado en plato a 160°C. en seg.
- 6.- Índice de Refracción a 20°C.
- 7.- pH a 25°C.
- 8.- Penetración a 25°C.
- 9.- Flexibilidad del papel después de la Impregnación.
- 10.- Formaldehído Libre.
- 11.- Densidad Relativa a 25°C.

La técnica de cada una de estas pruebas se indica a continuación teniendo en consideración que la resina deberá cumplir con las especificaciones que fueron acordadas para ella y a la vez como garantía para el futuro comparado.

1.- MATERIA NO VOLATIL A 135°C.

Equipo.

Una estufa, termómetro y un crisol con cubierta.

Procedimiento.

Pesar aproximadamente 1.5g. de muestra de la resina en el crisol tarado, inmediatamente cubrir el crisol con la cubierta y volver a pesar, quitar la cubierta y colocar el crisol en la estufa por 1 hora.

Sacar el crisol de la estufa y volver a colocar la cubierta al mismo, --  
enfriar y pesar.

Calculos.

$$\% \text{ No Volatil} = \frac{\text{Peso Final de la Muestra}}{\text{Peso Inicial de la Muestra}} \times 100$$

2.- VISCOSIDAD EN TUBO GARDNER A 25°C.

Equipo.

- a) Una serie Estandar de Tubos para viscosidad Gardner-Holdt.
- b) Tubos para muestra de los cuales tengan un diámetro interno de 10.75mm.  
con dos marcas en la parte superior del tubo que nos indicará la parte de aire entre el producto y el tapón de corcho.

Procedimiento.

Colocar la muestra en el tubo e insertar el tapón de corcho de tal forma que el tubo esté aproximadamente a el tamaño del encontrado en los tubos estandar. La muestra y los estandares se colocan a una temperatura de 25°C. ó bien en baño de agua a 25°C. después que la temperatura se ha igualado -- (no menos de 30 minutos ), entre las muestras y los estandares. Entonces se deberá hacer girar hacia abajo y posteriormente hacia arriba, observando -- con cual de los estandares corre la misma velocidad, anotando los resultados. Estandares de viscosidad en tubo gardner y viscosidad en centipoises a 25°C.

A	50				
B	65	80	Q	435	453
C	85	75	R	470	485
D	100	113	S	500	525

E	125		T	550	
F	140	133	U	627	589
G	165	153	V	884	756
H	200	183	W	1070	977
I	225	213	X	1290	1180
J	250	238	Y	1760	1525
K	275	263	Z	2270	2015
L	300	288	Z1	2700	2485
M	320	310	Z2	3620	3160
N	340	330	Z3	4630	4125
O	370	355	Z4	6340	5485
P	400	385	Z5	9850	8095
		418	Z6	14800	12325

### 3.- VISCOSIDAD BROOKFIELD EN C.P.S. A 25°C.

#### Equipo.

- Vaso de Precipitado de 600ml.
- Viscosímetro Brookfield RVT.

#### Procedimiento.

Escoger la aguja adecuada según la siguiente tabla.

Rango de Viscosidad (Centipoises)	Aguja No.	Factor de Multiplicación En la Escala de 20 R.P.M.
40-400	1	5

400-1600	2	20
1000-4000	3 (5M)	50
2000-8000	4 (10M)	1000
4000-16.000	5 (20M)	200
10.000-40.000	6 (50M)	500
40.000-160.000	7	2000

A continuación acoplar la aguja al aparato y fijarla, sumergirla en un solvente para limpiar, secar perfectamente, ajustar la temperatura de la muestra de la resina a 25°C. poner el viscosímetro a 20 RPM. insertar el instrumento en la muestra hasta la marca de la aguja. Poner el motor en función durante un minuto, parar el motor con el freno puesto y leer en la escala hasta 100.

#### Calculos.

Multiplicar la lectura de la escala por el factor apropiado de la tabla y tomar éste valor como la viscosidad en centipoises.

#### 4.- COMPATIBILIDAD CON AGUA A 25°C.

##### Equipo.

Bureta, agitador, barra magnetica y un vaso de precipitado de 300ml.

##### Procedimiento.

Pesar 50g. de resina en un vaso de precipitado de 300ml. empezar la agitación y por medio de una bureta comenzar a agregar agua.

Cuando la resina se enturbie es que ha perdido la compatibilidad con el agua y éste es precisamente el punto final,

Cálculos.

$$\% = \frac{V \times 100}{M}$$

Donde.

V = Volumen

M = Peso de la Muestra

5.- TIEMPO DE CURADO EN PLATO A 160°C.

Equipo.

Cronómetro, termómetro de 0 a 250°C, Plato caliente eléctrico ajustado a 160°C.  $\pm$  1°C. y protegido con un termostato, espátula de 4 pulgadas de largo.

Procedimiento.

Medir de 2 a 3ml. de muestra problema. Rápidamente vaciar toda la muestra en el centro de la superficie del plato caliente y al mismo tiempo poner a funcionar el cronómetro usando la espátula, distribuir la resina sobre una superficie de 2 pulgadas cuadradas en el centro del plato caliente y hacer los movimientos abarcando toda el área con la espátula a una velocidad aproximada de 80 golpes/minuto.

Continuar los movimientos de arriba hacia abajo procurando hacer hebra y manteniendo la espátula cerca de la superficie de la resina.

Después de cierto tiempo la resina habra pasado a un estado fibroso y -- viscoso y ofrecera poco o nada de resistencia al movimiento de la espátula. Este es el punto final pues ya no se forman hebras. y en éste instante se deberá parar el cronómetro. La resina se ha polimerizado totalmente por la acción de la temperatura:

#### Cálculos

Se toma la lectura del cronómetro y se reporta en segundos también se -- anota la temperatura a la cual se le realizó la prueba.

#### 6.- INDICE DE REFRACCION.

Efectuar prueba según método descrito en la página 54.

#### 7.- pH A 25°C.

##### Equipo.

Potenciómetro Beckman Digital pH.

##### Procedimiento.

Estandarizar el potenciómetro con solución buffer 7.38, lavar los electrodos, poner la muestra de la resina a 25°C. e introducir a el aparato, anotar el valor.

#### 8.- PENETRACION A 25°C.

##### Equipo.

Frasco de vidrio con tapa de 3.5 pulgadas por lo largo 2.5 pulgadas de diámetro.

La tapa con un orificio de 2 pulgadas de diámetro, papel y cronómetro.

Procedimiento.

Pesar 50g. de la resina en el frasco, ponerlos a 25°C. cortar un círculo de papel de acuerdo al diámetro de la tapa, cerrar el frasco, voltearlo y poner a funcionar el cronómetro cuando el papel se ha mojado totalmente, es el punto final, entonces parar el cronómetro.

Calculos.

Anotar el tiempo obtenido en segundos.

9.- FLEXIBILIDAD DEL PAPEL DEPUES DE LA IMPREGNACION.

Procedimiento.

El papel impregnado que se obtuvo en la prueba anterior se pone a secar en la estufa a 100°C. durante 15 minutos, una vez seco por medio de un pequeño golpe poner en vibración y debe vibrar.

Cálculos

Anotar el resultado como pasa prueba o no pasa prueba.

10.- FORMALDEHIDO LIBRE.

Equipo y Material.

Potenciómetro, Metanol, Hidróxido de Sodio 1N. solución de Clorhidrato de Hidroxilamina y Acido Sulfúrico al 1%.

Procedimiento.

Pesar 6g. exactamente de la resina, agregar a la muestra 15ml. de Metanol con Acido Sulfúrico diluido al 1%. se baja el pH de la solución a 4 se ---

deja reposar por 5 minutos. Se titula con Hidróxido de Sodio 1N. hasta llegar a un pH de 4.

Calculos.

$$\% \text{ Formaldehído Libre} = \frac{V \times 50 \times N}{M}$$

V = Volumen gastado de Hidróxido de Sodio

N = Normalidad del Hidróxido de Sodio

M = % de No Volatil de la muestra

Nota.

Preparación de la solución de Clorhidrato de Hidroxilamina . Se pesan -- 70g. de Clorhidrato de Hidroxilamina R.A. y se agregan 50ml. de azul de --- Bromofenol al 1%. se agregan 400ml. de agua destilada y por medio del Potenciómetro se ajusta a pH de 4 con Hidróxido de Sodio 1N. se afora a 1 litro y se ajusta nuevamente el pH a 4.

11.- DENSIDAD RELATIVA A 25°C.

Efectuar prueba según método descrito en la página 47

EL ANALISIS FINAL DE LA RESINA FUE

	<u>Resultado</u>
1.- Materia No Volatil a 135°C	60.21
2.- Viscosidad en Tubo Gardner a 25°C.	B
3.- Viscosidad en C.P.S. Brookfield 25°C	85.2

	<u>Resultado</u>
4.- Compatibilidad con Agua a 25°C %	85.2
5.- Tiempo de Curado en Plato a 160°C (segundos)	69
6.- Índice de Refracción a 20°C	1.5190
7.- pH a 25°C	8.4
8.- Penetración a 25°C	Pasa Prueba
9.- Flexibilidad del papel de la Impregnación	Pasó. Prueba
10.- Formaldehído Libre (%)	1.38
11.- Densidad Relativa a 25°C	1.158

\* C O N C L U S I O N E S \*

Como resultado de éste trabajo se puede concluir que se obtuvo una resina con las características necesarias para poder ser utilizada en la laminación de papel a Velocidad Alta.

Se efectuaron una serie de pruebas, laminando papel en máquinas marca -- Eagen, dando como resultados tales pruebas, la aprobación de la misma.

Existe la posibilidad para trabajos posteriores, efectuar una serie de mejoras para disminuir su costo así como tratar de optimizar su proceso.

Además debido a sus propiedades se deja la posibilidad de ser empleada en otras máquinas de laminación, para laminado de velocidad alta sobre papel.

\* B I B L I O G R A F I A \*

PHENOLIC RESINS  
PLASTICS APPLICATION SERIES  
REINHOLD, JUN. 1959

MANUFACTURE OF PLASTICS  
SMITH, REINHOLD. 1964

PHENOLIC RESIN CHEMISTRY  
MEGSON, BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS 1958

ENCYCLOPEDIA OF POLYMER  
SCIENCE AND TECHNOLOGY  
VOL. II JOHN WILEY & SONS INC. 1970

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
KIRKHOFF  
VOLS. III, IX HTECHA. 1961

USP. PHARMACOPOEIA XIX  
JULY 1, 1975

MERCK INDEX  
8<sup>th</sup> EDITION MERCK & CO, INC

PAINT TESTING MANUAL  
12<sup>eth</sup> EDITION GARDNER & SWARD. 1962

APUENTES DE PLASTICOS Y SILICONES I  
JULIO TERAN ZAVALA. 1973

PHENOL PROPIERTIES USES AND HANDLING  
DOW.