

36
de



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**POLIALQUILEN GLICOLES USOS Y APLICACIONES
INDUSTRIALES
(REPORTE DE LA PRACTICA PROFESIONAL)**

INFORME DE LA PRACTICA PROFESIONAL

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

CARLOS FRANCISCO CUEVAS BERNES



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Anexo II

**Universidad Nacional Autonoma De México
Facultad de Quimica**

**Polialquilen Glicoles Usos y Aplicaciones Industriales
(Reporte de la práctica profesional)**

Nombre del Sustentante: Carlos Francisco Cuevas Bernés

Carrera: Ingeniero Quimico

1991



Presidente Prof:CARLOS ROMO MEDRANO

[Handwritten signature]

Vocal Prof:EMIKO E. MIYSAKO KOBASHI

[Handwritten signature]

Jurado asignado:

Secretario Prof:LETICIA MARIA DE LOS ANGELES GONZALEZ ARREDONDO

[Handwritten signature]

1er Suplente Prof:FERNANDO LEON CEDEÑO

2do Suplente Prof:JOSE ALFREDO VAZQUEZ MARTINEZ

Sitio donde se desarrollo el tema :Polioles S.A. de c.v.

Asesor del tema:Leticia María de los Angeles Gonzalez Arredondo

[Handwritten signature]

Firma del Asesor

TRABAJO ENTREGADO
POR EL JURADO
28 FEB. 1992

[Handwritten signature]

Nombre del sustentante:Carlos Francisco Cuevas Bernés

Con cariño

A mi madre por su inbatible espíritu de lucha,
por ser madre y padre a la vez,
por hacer de mí lo que soy

Con un recuerdo

A mi padre por enseñarme la honradez y la dignidad,
a no rendirse nunca si tienes la razón

A mi hermana por aprender
a tener sus propios logros

A mis amigos Abraham, Daniel, Emmanuel, Carlos Yela,
Deborah, Joel, Claudia, María Helena, Clara ,Carlos,
Rafael.

A mis jugadores y familias del football americano
Marco, chino, ratero, Jorge, Sabdiel, Webster, Allan,
Cherokee, Ivan, José Luis, piojo, boto, Carlos,
por creer siempre en mí

Con Agradecimiento

A José Franco y Yolanda García
por brindarme su apoyo y comprensión

Al football americano por lo que me enseñó

En especial y con todo mi amor

A mi esposa Araceli
Por tu paciencia
por tu entrega y
por que fuiste ,eres,
y serás lo mas importante en mi vida

Capítulo I	INTRODUCCION	1
	Propiedades y usos de los polietilenglicoles	1
	Estructura química de los polietilenglicoles	2
Capítulo II	PROPIEDADES	5
	Propiedades físicas	6
	Densidad	6
	Tensión Superficial	7
	Calor latente de fusión	7
	Calor específico	7
	Coeficiente de expansión térmica	8
	Conductividad térmica	8
	Medidas de seguridad	8
	Flash Point	8
	Punto de ignición	8
	Grado de solubilidad en el agua	9
	Higroscopicidad	10
	Contenido de agua de los PEGS	11
	Estabilidad térmica y volatilidad	11
	Pirólisis	15
	Mezclas de PEGS	15
	Ungüentos	17
	PEGs en polvo	18
	Propiedades fisiológicas de los PEGS	19
	Toxicidad	19
	Toxicidad oral crónica	20
	Compatibilidad con la piel	20
	Toxicidad parenteral	20
	Absorción y Excreción	21
	Seguridad fisiológica con referencia a las leyes	21
	Datos ecológicos	22

Propiedades Químicas	23
Los PEGS como componentes de la esterificación	23
Reacciones con isocianatos	25
Formación de complejos	25
Distribución del peso molecular de los PEGS	27
Análisis	28
Detección cualitativa	28
El espectro infrarrojo de los PEGS	28
Detección cualitativa con ácido tetraiodobismúctico	29
Película cromatográfica	30
Determinación cuantitativa	30
Métodos de aplicación de éteres	31
Determinación de datos técnicos	31
Número de color	31
Número de hidroxilo	31
Punto de solidificación	32
Viscosidad	32
Índice de refracción	32
Densidad	32
Flash Point	32
Valor de ph	33
Contenido de ácido	32
Contenido de agua	33
Cenizas	33
Oxido de etileno residual	33
Propiedades de solubilidad en los PEGS	34
Sustancias solubles en PEGS	35
Solubilidad a T amb, de varias sustancias en PEG-400	35
Solubilidad del PEG-4000	41
Compatibilidad e incompatibilidad de los PEGS	42
Compatibilidad	42
Incompatibilidad	42

Resistencia de los Plásticos a los PEGS	43	
Capítulo III	Aplicaciones	46
El uso de los PEGS en la industria farmacéutica	46	
PEGs como bases para ungüentos	47	
PEGs como vehículos en supositorios	50	
Los PEGs para Preparaciones líquidas	53	
Los PEGs como agentes auxiliares en la elaboración de tabletas	54	
Los PEGs como un agente auxiliar en el recubrimiento de tabletas	55	
Incompatibilidad con medicamentos	56	
Cosméticos	58	
Cremas, lociones y lociones faciales	59	
Sticks, desodorantes y repelentes de insectos	59	
Lápiz labial	60	
Pastas dentales	60	
Jabones, pastas limpiadoras para manos y detergentes de barra	60	
Productos para el cuidado de cabello y cara, y productos depilatorios	61	
Sprays para el cabello	61	
Aceite para baño y baño de burbujas	62	
Tableteado de productos para la limpieza de dentaduras y cabello	62	
Industria textil y del cuero	63	
Industria textil	63	
Industria del cuero	63	
PEGs en la industria del hule	64	
Ventajas en el procesado de hule	65	
Artículos de hule de pureza grado alimenticio	65	

Lubricantes para bolsas de aire y vejigas	66
Agente auxiliar para el proceso del látex	66
Activador de la vulcanización para cargas reforzadoras	66
Agente auxiliar para el proceso del látex	66
Medio de transferencia calorífica	67
Los PEGS en la manufactura del poliuretano	67
PEGs en la manufactura de prepolímeros	67
PEGs como un poliol aditivo	67
PEGs en la industria de la cerámica	68
Agentes plastificantes y unidores de cuerpos cerámicos	68
Plastificantes para materiales férricos	69
Tintas para Screen process y agentes colorantes para vidrio y cerámica	69
Los PEGs como plastificantes para abrasivos y productos industriales	70
PEGs en detergentes y limpiadores	70
Detergentes enzimáticos	70
Limpiadores	71
PEGs en el sector de lubricantes	72
Trabajo de metales	73
Tratamiento en la madera	74
Estabilidad dimensional en la madera	74
Conservación de hallazgos arqueológicos en la madera	75
Los PEGs como humectantes en las películas de celulosa	76
Modificadores de viscosa	77
Industria papelera	78

Colores y tintas	79
Aplicaciones Biológicas	80
Aplicaciones en la agricultura	81
Agrotratamientos, antiapelmazantes de compuestos fertilizantes	81
Granulados	81
Método de aplicación	81
Control de pestes	82
Medio de absorción	82
Adhesivos	83
Los PEGS para soldaduras fluidas libres de agua	83
Los PEGS en el sector de la fotografía	84
Misceláneos	85
Almacenaje de los PEGS	85
IV.- Conclusiones	88
V.- Bibliografía	89

CAPITULO I

INTRODUCCION

PROPIEDADES Y USOS DE LOS POLIETILENGLICOLES

El término polietilenglicoles, conocidas también con el nombre de polialquilenglicoles se refiere, desde el punto de vista técnico a productos con dos o mas grupos hidroxilo (OH) terminales los cuales son obtenidos por la poliadición de óxidos de alquileo.

Así mismo estos productos cuentan con la nomenclatura internacional de PEGS.

La presente información es una recopilación de la bibliografía y fuentes de consulta tanto de folletos técnicos de las empresas fabricantes, como de la experiencia presentada a lo largo de la asistencia técnica a nuestros clientes tanto del mercado nacional como el internacional, por otra parte se hace principal hincapié en las ventajas químicas y físicas que ofrecen estos productos en la aplicación dentro de los diferentes sectores industriales.

La nomenclatura internacional de PEG se refiere también a los términos sinónimos de óxidos de polietileno y polioxietileno encontradas en la literatura. Normalmente el que sigue a esta abreviación indica el peso molecular promedio el cual distingue a los diferentes grados de polietilenglicol y por lo consiguiente el aspecto físico, el cual es líquido ligeramente viscoso para los PEGS de bajo peso molecular, de pasta para los peso molecular intermedio y de cera para los de peso molecular alto, estos últimos pueden envasarse en la presentación de escama o en polvo fino.

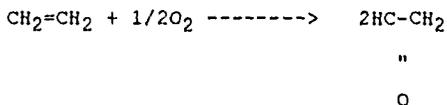
Las numerosas consistencias y propiedades especiales tales como consistencias similares a las ceras o a los aceites combinada con su solubilidad en agua, su viscosidad, inocuidad, nulo efecto de irritabilidad, estabilidad con colorantes así como a su comportamiento inerte frente a muchos productos químicos, proporciona una amplia variedad de aplicaciones en diversos sectores industriales como el textil, farmacéutico, peletero, hulero, cerámico, de limpieza, cosmético,

gomas y resinas, agroquímico, metalmecánico, pinturas y barnices, cemento y construcción, resinero, pinturas y tintas, lubricación, maderero, papelerero, fotografía y algunos otros que se mencionan en el contenido del presente.

Poliioles pone a su disposición esta información para que sirva como apoyo en los nuevos desarrollos a la industria, y se promuevan los múltiples beneficios de los polietilenglicoles.

Estructura Química de los Polietilenglicoles

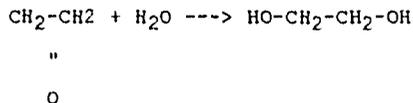
La estructura de los polietilenglicoles puede entenderse más fácilmente si se empieza el estudio de esta con el glicol más simple. Los glicoles son alcoholes dihidricos primarios que contienen dos grupos hidroxilo por molécula. La molécula básica de cualquier glicol etilénico es el óxido de etileno, el cual es altamente reactivo y se produce por oxidación catalítica directa a partir del etileno y el oxígeno.



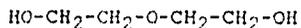
Este compuesto abre su anillo para formar cadenas de productos de adición en las cuales el grupo de HC₂-CH₂



se repite constantemente. Un ejemplo de esta reacción puede ser la obtención del monoetilenglicol (MEG) :

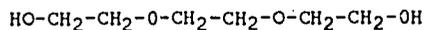


Una adición posterior del óxido de etileno, produce el siguiente homólogo de la serie : dietilenglicol (DEG)



peso molecular: 106

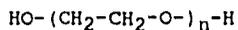
Y así sucesivamente el trietilenglicol (TEG)



Peso Molecular: 150

Los siguientes productos homólogos de la serie, el trietilenglicol, el pentaetilenglicol, etc. se conocen en forma genérica como polietilenglicoles (PEGS).

Los PEGS tienen una fórmula genérica:



Donde n indica el número total de moléculas de óxido de etileno en la molécula, lo cual se conoce como grado de polimerización, es decir:

PEG	G. POLIMERIZACION (nu)
400	9
1000	22

y así sucesivamente.

Un análisis estructural por rayos X muestra que la cadena de PEG presenta dos tipos de microestructura:

Las cadenas cortas con un grado de polimerización no mayor de 10 (nu=10), se dice que tiene una estructura en zig-zag.

Y las cadenas largas, con un grado de polimerización superior de 10, presentan una estructura mas cerrada y en forma de serpenteo.

Aun mas, un examen mas minucioso de las estructuras muestra que la cadena de PEGS en su estructura cristalina, se encuentran en forma de espiral. La microestructura de las cadenas moleculares de los PEGS es importante en relación al comportamiento de estos frente a varios solventes así como la formación de compuestos de adición, los cuales se unen con las "valencias residuales" de los átomos de oxígeno del éter.

Ya que los polímeros de los PEGS no son compuestos químicamente uniformes, sino mas bien mezclas de varios polímeros homólogos similares. Una subsecuente destilación fraccionada, que es posible en la separación de glicoles simples, no puede ser usada en la separación de glicoles pesados, ya que por arriba del hexaetilenglicol estos son virtualmente no volátiles.

La propiedad que determina cualquier PEG, es el peso molecular, el cual puede establecerse a partir del número de hidroxilo el cual puede ser determinado a su vez en forma analítica. El número de hidroxilo (-OH) y el peso molecular se comportan de manera contraria, de tal forma, que los pesos moleculares bajos tienen número de hidroxilo altos, mientras que pesos moleculares altos, tienen bajos números de hidroxilo.

CAPITULO II

PROPIEDADES

Las principales propiedades de los PEGS son:

Peso molecular
Punto de solidificación
Índice de refracción
Viscosidad
Número de hidroxilo

mismas que a continuación se exponen junto con una breve descripción sobre ellos.

Los PEGS presentan algunas peculiaridades las cuales se han ido desarrollando a partir de su uso tradicional, por lo cual es importante señalarlas para evitar ambigüedades en la interpretación de formulaciones publicadas en la literatura y también para evitar incertidumbre y confusiones.

1).-En algunas farmacopeas, por ejemplo el PEG-1500 se nombra también como PEG-1540. Los dos términos son sinónimos; así también las siguientes designaciones se usan en diferentes farmacopeas; para el PEG-1500.

PEG-1540 NF XIV(USA)

PEG-1500 USP XIX

PEG-1500 DAB 7

PEG-1500 DAB7-FDR

PEG-1540 Ph. HELV VI

PEG-1540 COD. FR. IX

PEG-1500 OAB 9

PEG-1540 BP73**

2).-En algunas farmacopeas al PEG-3000 se le menciona como PEG-4000; y al igual que para el caso anterior, a continuación se dan diferentes designaciones para el mismo PEG-3000 según algunas farmacopeas.

PEG 4000 USP XIX
PEG 3000 DAB7
PEG 4000 BP73**
PEG-3000 Ph.HELV. VI
PEG-4000 Cod.Fr.IX
PEG-4000 Ph.Belge V
PEG-3000 Ph.Nórdica*
PEG-4000 Ph.Japonesa VII
PEG-3000 Ph.It. VIII

En México los PEGS se conocen con diferentes nombres dependiendo de la empresa fabricante que los comercializa de tal forma se tienen:

Fabricante	Producto
Poliol	Pluracoles E
Christianson	Crisanoles E
Union Carbide	Carbowax Priowax

Propiedades Fisicas

Densidad

La densidad de los PEGS sólidos es considerablemente mas alta que los PEGS líquidos o fundidos.El volumen de contracción en la solidificación correspondiente es de aproximadamente 7%.

Tensión Superficial

La tensión superficial de los PEGS líquidos del 200 al 600 es de aproximadamente 49 mN/m(din/cm) a temperatura ambiente. Existe una pequeña diferencia entre la tensión superficial de los líquidos y sólidos en solución acuosa; por ejemplo en una solución acuosa al 10% del PEG-400 se obtiene un valor de 64mN/n(din/cm) mientras que el PEG-4000 a la misma concentración se tiene un valor de 60mN/n(din/cm) a 20°C.

Los PEGS no poseen características tensoactivas y no pueden por lo tanto ser incluidos como surfactantes, agentes tensoactivos o agentes de superficie activa. Al respecto deberá recordarse que para poder incluir un producto dentro del grupo de los tensoactivos (aniónicos, no aniónicos, catiónicos o anfotéricos), es condición fundamental que la molécula del producto posea un carácter dual, esto es, deberá poseer un grupo lipófilo (soluble en grasa) y un grupo hidrófilo (soluble en agua).

Sin embargo los PEGS se usan frecuentemente como agentes solubilizantes y dispersantes.

Calor Latente de Fusión

El calor latente de fusión de los PEGS es de 167.188KJ/Kg°K dependiendo ello del grado de cristalinidad.

Calor Específico

El calor específico de los PEGS líquidos a temperatura ambiente es de aproximadamente de 2.1 KJ/Kg(0.5/g°C). A medida que aumenta la temperatura, existe un aumento en el calor específico y al llegar a 120°C alcanza un valor de 2.5KJ/Kg°K(0.6Cal/g°C).

Coefficiente de Expansión Térmica.

El coeficiente de expansión térmica volumétrica de los PEGS líquidos a 20°C es de aproximadamente de 0.00073K⁻¹ (°C⁻¹) y se incrementa en forma lineal hasta alcanzar un valor de 0.0008K⁻¹ (°C⁻¹) a 160°C.

Conductividad Térmica.

La conductividad térmica de los PEGS líquidos a temperatura ambiente es de 0.23 W/mK (0.20 Kcal/m h °C).

Medidas de Seguridad

Ya que los PEGS son virtualmente no volátiles, no es posible llegar a la TLV en el aire (valor límite de toxicidad) Por lo tanto los PEGS son completamente no tóxicos y fisiológicamente inócuos, por lo que no se requieren tomar medidas especiales de seguridad para su manejo.

La identificación de acuerdo a la Arb Stoff (Regulaciones alemanas sobre el riesgo de materiales peligrosos) de septiembre de 1975 para los PEGS es: "No clasificados".

Flash Point.

Los flash points de los PEGS (determinación de acuerdo a la norma DIN 51376 o ASTM D 92-66) como una función del peso molecular se muestran en la fig 8 los correspondientes puntos de fuego" son aproximadamente 30-50°C mas altos.

Punto de Ignición.

El punto de ignición de los PEGS es de aproximadamente de 340°C (determinado de acuerdo a la norma DIN 51794, ASTM D2155-66) grupo ignición (de acuerdo a la VDE 0165):G-2

Grado de Solubilidad en Agua.

En su oportunidad se había mencionado que una de las mayores ventajas de los PEGS y frecuentemente un factor que determina su aplicación son su solubilidad en agua. La combinación de higroscopicidad, viscosidad, lubricidad, poder de disolución y poder ligante junto con la solubilidad en agua hace a estos ideal para sus aplicaciones.

Los PEGS líquidos del 200 al 600 son miscibles en agua en todas proporciones. Se deben tener presentes sin embargo, que la adición de pequeñas cantidades de agua disminuye el punto de solidificación comparado con el de los productos puros.

Cuando algunos de los PEGS líquidos es mezclado con agua, se lleva a cabo una pequeña contracción de volumen, cuando se mezclan en partes iguales de agua y PEG-400, esta contracción llega a ser de hasta un 2.5% al mismo tiempo ocurre una marcada generación de calor (calor de disolución).

El aumento de temperatura que se llega a apreciar cuando se mezclan cantidades iguales de PEG y agua es de aproximadamente 12°C para el PEG-200 y hasta de 14°C para el PEG-600.

Aun los PEGS sólidos tienen excelente solubilidad en agua, como se muestra en la figura 9. Por ejemplo, el PEG-1000 puede disolverse a temperatura ambiente hasta un 75% en peso en agua. No obstante la solubilidad en agua disminuye con el incremento del peso molecular, sin embargo este no cae hasta en un 50% para el caso del PEG-35000. El proceso puede ser acelerado grandemente aplicando calor.

Los PEGS presentan un comportamiento no iónico en solución acuosa. Esto no son sensibles a electrolitos y por lo tanto son compatibles con agua dura.

Higroscopicidad.

Los PEGS líquidos presentan una muy marcada higroscopicidad; sin embargo, esta no es tan alta como la del dietilén glicol ó glicerol por ejemplo. La higroscopicidad disminuye rápidamente con el incremento de peso molecular y esta claramente relacionado a los grupos hidroxilo disponibles.

Con una humedad relativa del 50% el PEG-200 tiene aproximadamente 3/4 partes de la higroscopicidad del glicerol. El PEG-400 tiene la mitad, y el PEG 600 solo la tercera parte, mientras que el PEG-1000 solamente una cuarta parte.

Los PEGS con pesos moleculares de 2000 en adelante son virtualmente no higroscópicos. Sin embargo; atendiendo el grado de solubilidad en agua, ellos son sensibles a la humedad por lo que deben ser almacenados en lugares secos.

Los PEGS toman la humedad del aire hasta que se logra un equilibrio. Graficando el contenido de agua de la sustancia en equilibrio como una función de la humedad relativa, se obtiene una isoterma.

Para facilitar la selección de los PEGS por comparación, se trazan también las isotermas del sorbitol y del glicerol. La absorción de humedad de los glicoles bajos tales como el monoetilenglicol , dietilenglicol o el 1,2 propilenglicol corresponde cercanamente a la del glicerol.

Una higroscopicidad moderadamente adaptable puede ser una ventaja para un agente acondicionador debido a que los productos tratados con estos, son menos sensitivos a los cambios climáticos y tienen una mejor estabilidad de almacenamiento.

Contenido de Agua de los PEGS

Ocasionalmente se hacen requisiciones para PEGS completamente anhidros. Esto puede ser entendible cuando el material va a ser procesado son sustancias que son sensibles o incompatibles al agua. Por otra parte, la gran higroscopicidad de los PEGS líquidos es un obstáculo para una deshidratación absoluta y aun los PEGS sólidos retienen cierta cantidad de agua.

Al comercializar un PEG debe tenerse mucho cuidado en asegurarse que el contenido de agua no sea mayor a 0.5%. El valor usual es de entre 0.1%-0.3%. Algunas farmacopeas permiten un contenido máximo de agua de 0.2% tales como DAB-7. Si es necesario, el contenido de agua puede ser reducido a 0.1% en una cabina de secado a 105 °C.

Estabilidad Térmica y Volatilidad.

Los PEGS no son volátiles esto representa un factor de gran importancia en relación con su uso como plastificantes y humectantes. La siguiente lista da los puntos de ebullición, relativamente bajos del tetra y pentaetilenglicol que se ha determinado comparando con el glicerol.

Glicerol anhidro	p.eb.	290 °C/	1013 mbar
" "	" "	115 °C/	0.66 mbar
Tetraetilenglicol	" "	327 °C/	1013 mbar
Peso molecular 194	" "	165 °C/	0.66 mbar
Pentaetilenglicol	" "	300 °C/	1013 mbar
"	" "	195 °C/	0.66 mbar

Si existe cierta pérdida de peso en un PEG cuando se mantiene a una temperatura constante de 150 °C ó mayor (por ejemplo cuando se utiliza como líquido de calentamiento en baños líquidos), esto se debe no a la evaporación sino a la pérdida de productos volátiles de descomposición.

La descomposición térmica de los PEGS no deja incrustaciones ni depósitos de lodos. El equipo junto con sus elementos de calentamiento, tuberías etc. puede lavarse fácilmente con agua. En igual forma el olor debido al calentamiento de estos materiales es casi imperceptible. Todas estas ventajas hacen ideales a estos productos para ser usados en los siguientes sectores:

- *Baños de inmersión para chapeado Termoplástico.
- *Baños de inmersión para suavizar y facilitar la remoción de residuos plásticos de moldes y estruders.
- *Baños para modificar la cristalinidad de los plásticos.
- *Baños de inmersión para vulcanización de artículos de hule a presión atmosférica.
- *Baños para la limpieza de los espeneretes.

En estas aplicaciones, por razones técnicas se explota el material hasta el límite, para así alcanzar la más alta temperatura.

En los PEGS del 300 al 600 casi no existe diferencia en la estabilidad térmica de tal forma que todos los grandes son igualmente útiles para baños de calentamiento. La única excepción es el PEG-200 debido a que tiene la tendencia a desprender humos y a perder peso.

Los PEGS sólidos son excelentes medios para la transferencia de calor cuando se encuentran en estado líquido (fundidos).

La viscosidad es con frecuencia un factor determinante en la selección de un grado en particular, por lo general las bajas viscosidades previenen pérdidas del baño.

La experiencia ha demostrado que usualmente los humos y olores desagradables ocurren cuando el baño se calienta por primera vez ya que en calentamientos subsecuentes esto no ocurre, esto es debido al bajo contenido de agua al calentar y expedito inicialmente. Debido a que los

PEGS de bajo peso son higroscópicos, la humedad puede ser absorbida en casos de descanso largos.

Si los PEGS se mantienen en forma constante a altas temperaturas estos tienden a obscurecerse, pero estos no impiden que estos pierdan su capacidad como líquidos transmisores de calor.

En temperaturas superiores a 100°C es necesario adicionar un producto antioxidante, el tipo y la cantidad del mismo son definidas por los requerimientos solicitados al PEG, por la temperatura, el tiempo de trabajo, propiedades fisiológicas del antioxidante y a su solubilidad en agua; dependiendo de esto es recomendable usar un 3% de antioxidante.

Algunos de los antioxidantes compatibles con los polietilenglicoles son:

- 1.- Polímero de trimetildihidroquinolina (p.ej. Vanlube R.D., de la Cia. Lehman vox, Bambury Alimentaria).
- 2.- Derivados de la difenilamina (p.ej. Vulcanor DDA, producidos por Bayer).
- 3.- Fenotiazina (producida por Hoechst)
- 4.- Fenil-alfa-metilamina (p.ej. Vulcanox PAN, producido por Bayer A.G.)
- 5.- 4,4,4 metilen-bis-2,6 diterbutilfenol (ej. antioxidant 702 de la Cia. Ethyl Corp. New York, USA)
- 6.- Hidroxianisol butilado (BHA).
- 7.- Eter monometílico de la hidroxiquinona (hidroxianisol MP)

La oxidación puede ser disminuida considerablemente por la adición de antioxidantes aún a temperaturas de 200 grados centígrados. El baño puede estabilizarse con un 3% de uno de los inhibidores antes mencionados.

Los estabilizadores fenólicos numerados como 5,6 y 7 son efectivos solamente a bajas temperaturas o por arriba de 150 grados Celsius pero tienen dos ventajas: disminuyen la decoloración y algunos de ellos son solubles en agua. Dependiendo del diseño del equipo se evitará que el aire entre en contacto con el baño, o el baño deberá cubrirse con una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, dióxido de carbono, etc.) Esto se aplica particularmente para temperaturas entre los 200 y 240 grados Celsius.

A elevadas temperaturas los PEGS sólo atacan al acero y ligeramente al hierro, como precaución cuando se usan los PEGS líquidos, deberá crearse un cierto margen de alcalinidad adicionando un 3% de borax hidratado de trietanolamina, debido a que el borax se disuelve con dificultad en los PEGS de alto peso molecular, es recomendable agregar 0.2% de nitrato de sodio (NaNO_2) para prevenir la corrosión en acero. Para otras combinaciones o aleaciones de metales se deberán realizar pruebas para establecer su resistencia a la corrosión frente a los PEGS.

Si éstos son calentados a muy alta temperatura con exposición al aire, existirá la presencia de un olor picante, por lo que se recomienda una adecuada ventilación, dicho olor es debido al desprendimiento de aldehídos volátiles.

La descomposición de los PEGS puede variar dependiendo del tiempo de exposición al aire, además de agua se forman aldehídos, dióxido de carbono, alcoholes simples y éteres de glicol aunque no se cuenta con ningún caso de intoxicación por la inhalación de los humos generados por la descomposición de los PEGS, se recomienda evitar las altas concentraciones de humos por el desagradable olor de los aldehídos.

Pirólisis

Cuando se elimina el aire, las cadenas de PEGS se empiezan a romper a altas temperaturas superiores a los 250 grados centígrados (E.W. Newmany H.G.Nadeu, Andl.Chem. 35.1454(1963). Con rangos moleculares de 300 a 6000, las longitudes de las cadenas y los pesos moleculares son factores insignificantes. El rango de descomposición de los PEGS se demuestra con el acompañamiento de curvas termogravimétricas (TG). La curva termogravimétrica se traza por medio de un instrumento combinado dta/tg en una atmósfera de nitrógeno a un grado de calentamiento de 5 grados Celsius por minuto.

La completa descomposición de los PEGS es la razón por la cual se emplean como ligantes en procesos cerámicos. Cuando se queman o en mufla los PEGS arden con una flama azulada.

Mezclas de PEGS.-

Los polietilenglicoles de pesos moleculares intermedios se pueden fabricar sin dificultad mezclando diferentes grados de PEGS.

En tal caso las propiedades de esas mezclas no difieren grandemente de las originales, el rango de peso molecular deberá mantenerse tan cercano como sea posible. En la práctica esto significa que solamente PEGS vecinos se deberán mezclar, por ejemplo el PEG 500 se hace a partir del PEG 400 y del 600 el PEG 8000 se hace a partir del 6000 y del 10000 y así sucesivamente. Cuando las diferencias son muy grandes especialmente cuando se mezclan PEGS líquidos con sólidos el resultado posiblemente será un producto suave tipo ungüento con características gradualmente modificadas.

En los cálculos se recomienda a partir del número de hidroxilo (OH), el cual se determina matemáticamente o en forma analítica. El rango del número de hidroxilo de los PEGS en forma individual se encuentra en las tablas de los datos analíticos de los PEGS.

Para calcular el peso molecular promedio se usa la siguiente ecuación:

$$\text{peso molecular} = 56110 \times 2 / \text{No.OH}$$

inversamente el No.de hidroxilo se puede calcular a partir de esta ecuación:

$$\text{N.OH} = 56110 \times 2 / \text{PESO MOLECULAR}$$

Ejemplo:

¿Que cantidades de polietilén glicoles 600 y 1000 tienen que ser mezcladas para producir un PEG 800?

Peso molecular	N.OH	partes por peso
600	187	28.1 a 37.6% PEG 600
800	140.3	
1000	112.2	
		46.7 equivalente
		a 62.4% PEG 1000

		74.8 100%

El No.de oxidrilo se coloca frente al peso molecular deseado:

$$\text{No.OH} = 56110 \times 2 / 800 = 140.275$$

Las diferencias entre este valor y los números de oxidrilo indican las partes en peso de los grados de PEGS que se tienen que mezclar; así obtenemos:

$$187 - 140.3 = 46.7$$

$$140.3 - 112.2 = 28.1$$

finalmente las partes en peso se ponen en porcentaje:

$$28.1 = 37.56\%$$

$$46.7 = 62.43\%$$

$$74.8 \quad 100\%$$

Así se pueden mencionar varios ejemplos de las mezclas mas comunes que se requieren en la practica:

PEG	MEZCLA
500	40% PEG 400 + 60% PEG 600
800	38% PEG 600 + 62% PEG 1000
1200	50% PEG 1000 + 50% PEG 1500
5000	40% PEG 4000 + 60% PEG 6000
8000	35% PEG 6000 + 62% PEG 10000
15000	33% PEG 10000+ 67% PEG 20000

No obstante que en la formulación de los materiales antes citados es indiferente el uso de grados sólidos o líquidos, de hecho se obtienen mezclas uniformes solo con combinaciones líquido/líquido. también se pueden obtener con combinaciones sólido/sólido cuando estos se mezclan en polvos muy finos. En todos los demás casos es conveniente mezclar los diferentes grados, particularmente cuando la mezcla es sólido/líquido fundiendo el sólido.

Ungüentos

Estos son grados intermedios entre los PEGS líquidos y sólidos por ejemplo entre el PEG 600 y el PEG 1000 la mezcla daría un peso molecular aproximado de 800 el cual tiene una consistencia suave de ungüento a temperatura ambiente pero se licúa con el mínimo calentamiento. Una verdadera consistencia de ungüento por ejemplo es aquella que se puede untar entre 10 grados y 40 grados Celsius esto se obtiene mezclando un PEG sólido con uno líquido. Una buena mezcla de este tipo se obtiene mezclando partes iguales en peso de PEG 300 y un PEG 1500. La preparación de este ungüento es extremadamente sencilla. Los dos componentes se calientan en un recipiente hasta llegar a 60 grados centígrados, con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea, después de lo cual se procede a enfriar dicha mezcla.

La mezcla solidificada, se asemeja a un cebo en su textura. La dureza se debe a una cristalización, posteriormente se lleva a cabo una agitación por lo que la mezcla se convierte en un ungüento suave similar a los geles de petrolato blanco.

Comercialmente se conoce esta mezcla con el nombre de Lanogen 1500 (marca registrada de Hoechst). El PEG ungüento en el DAB-7 (unguentum polyethylenglicol) tiene una composición muy similar.

La dureza que esta dada por el grado de penetración la cual es medida con un cono standard (DIN 51804, astm d-217) es de aproximadamente 130 mm/10 para el lanogen 1500, mientras que para el material enfriado y agitado es de 210 mm/10. El rango al cual el cono penetra se incrementa conforme el material es mas suave.

PEGS en Polvo

Los PEGS sólidos se usan en forma de polvo en cualquier proceso o producto que lo requiera por ejemplo: cuando ellos deben mezclarse en seco con componentes diferentes, es el caso de la manufactura de tabletas, en las granulaciones en seco, en la preparación de cerámica prensada. Con objeto de dar una idea sobre la distribución del tamaño de partícula de los PEGS molidos a continuación se da un análisis promedio del PEG 4000 en polvo, en el cual la unidad de micrón indica el mallaje interno de acuerdo a la norma DIN 1171 y el término mallaje indica malla/pulgada de acuerdo con el estándar británico.

Distribución de la Partícula del PEG 4000 en Polvo

MICRONES	MALLAS	%
MENOS DE 90	170	50
<150	100	80
<200	60	95
<300	52	99

Los PEGS de grados 3000 al 20000 pueden ser molidos y envasados en polvo .La finura y textura de estos productos es inversamente proporcional a su peso molecular debido su dureza.

Propiedades Fisiológicas de los PEGS

En algunas industrias principalmente particularmente en las industrias farmacéutica, cosmética y alimenticia (empacado) la seguridad fisiológica de los PEGS es de gran importancia.

Cuando son administrados en forma oral o aplicados sobre la piel, se espera que estos no sean tóxicos, además de mantener la presión de vapor de los PEGS baja para que su inhalación sea imposible. Debido a su buena tolerancia fisiológica, los PEGS fueron los primeros productos en incluirse en la Pharmacopea por los años 50's. Desde ese entonces se han incluido en las farmacopeas de otros 11 países.

Toxicidad

Toxicidad Oral

Todos los PEGS tienen una muy baja toxicidad siendo esta a un menor que la del glicerol .La tolerancia de los PEGS en animales mejora conforme el rango de polimerización aumenta. En la siguiente tabla se reportan algunos de los datos publicados en la literatura especializada.

PEG	(VALORES LD 50 EN g/Kg)			
	RATAS	GALLINAS GUINEA	CONEJOS	RATONES
200	34	-	20	43
300	39	20	21	-
400	44	16	27	-
600	-	-	-	54
1000	42	22	-	-
1500	51	-	-	-
4000	750	751	750	750
6000	750	750	-	-
10000	50	-	-	-

Como comparación la LD 50 en ratones para glicerol anhidro es de 26.4 g/kg. Para mayores detalles sobre la tolerancia fisiológica sobre los PEGS G.Kärber, L.Middendorf y K.Rehder han publicado estudios al respecto así como también W.Beuttner y K.Steiger - Tripri y V.K.Rowe.

Toxicidad Oral Crónica

Con objeto de analizar la toxicidad oral crónica se alimentaron perros con una dieta conteniendo 2% de varios de los PEGS (400,1500 Y 4000) durante un año. Por otra parte se alimentaron en igual forma ratas con un 4% con PEG 1500 y 400 durante 2 años. El resultado de dicho estudio después de un año no reportó efecto alguno, por lo que se demostró que los PEGS son inertes.

Compatibilidad con la Piel

Cuando se administran los PEGS por una sola vez o en forma repetida, estos no representan ningún efecto irritante ni tóxico sobre la piel (1) demostraron que una dosis de 20g/kg de PEG 200,300, y 400 fue tolerada por conejos.

Debido a la baja toxicidad de los PEGS no es posible establecer una LD 50 exacta como resultado de la penetración en la piel. T.W.Tussini y colaboradores (2) aseguraron que los PEGS en un rango de peso molecular de 300 a 9000 no tienen ningún efectos adversos aun en contactos prolongados con la piel humana y no causan sensibilidad, además de no tener ningún efecto macerante sobre las áreas tratadas ni son absorbidas por la piel.

Toxicidad Parenteral

Se ha demostrado que cuando se inyectaron ratas de manera intravenosa con PEG 300 sin diluir, la LD 50 es de 8g/kg. De acuerdo a recientes investigaciones hechas por K.Pfordf la LD 50 en forma intravenosa del PEG 600 es de 78g/kg encontrando que los animales

sobreviven a dosis de 2.8g/kg sin presentar ningún cambio patológico en el suero de la sangre.

Absorción y Excreción

Los PEGS inyectados sin diluir en forma subcutánea o intramuscular en perros (dosis de 2 ml/kg) fueron excretados a través de la orina dentro de las 24 hrs. En el hombre se observó que después de una inyección intravenosa de 1g de PEG 6000 y PEG 7000 al 96% y 85% respectivamente fueron excretados después de 12 hrs. Pruebas similares con el PEG 400 mostraron que el 77% del PEG fue excretado en el mismo tiempo. Los investigadores encontraron que no se forma monoetilen glicol como metabolito.

Seguridad Fisiológica con referencia a las leyes sobre alimentos

Los PEGS deben de ser fisiológicamente seguros en vista de su uso en la manufactura de materiales de empaque de los alimentos.

En la gaceta federal alemana de salud (Bandergesundheitsblatt) se mencionan a los PEGS, y se dan como aprobados en la valoración de plásticos desde el punto de vista de la salud regidas por las leyes sobre alimentos; esta información esta contenida en los reportes de la tabla 2 adjunta. Estas especificaciones estan contenidas en las recomendaciones apropiadas del ministerio Federal alemán de salud (BGD) y que se dan en números romanos de dicha tabla. El bajo contenido de monoetilen glicol estipulado en las recomendaciones (abajo del 2%) esta contenido en nuestros polietilen glicoles.

No es posible dar mayores detalles en este tratado sobre el uso de los PEGS bajo las diferentes leyes y reglamentaciones de los diferentes países. Un hecho notable es que en los Estados Unidos los PEGS del 200 al 9500 están aprobados expresamente como auxiliares y aditivos en la manufactura de artículos de consumo que entran en contacto con los alimentos de acuerdo con la FDA (Food and Drugs Administration) N.121.1185

en el registro federal de los Estados Unidos de octubre 15 de 1968; en ciertas ocasiones están también aprobados como componentes de los mismos alimentos.

Las aplicaciones encontradas aquí son aquellas en que los PEGS se usan como ligantes y plastificantes para alimentos en formas de tabletas y como portadores para sustancias aromáticas y para pastillas dulces bajas en calorías.

Datos Ecológicos

En vista de la contaminación ambiental el uso de los PEGS en afluentes es una materia de crucial importancia especialmente en usos industriales en el sector textil, en el procesado de metales y en otras aplicaciones. En este sentido, debe puntualizarse que el grado de biodegradabilidad de los PEGS disminuye con el incremento del peso molecular. De acuerdo a los estudios de P. Pitter (3) los miembros de PEGS de mas bajo peso molecular arriba del PEG 600 están considerados como biodegradables.

La degradación microbiológica de otras sustancias no se inhibe por la presencia de PEGS; aquí también los PEGS demuestran no ser tóxicos. El límite de inhibición tóxica para las bacterias en la prueba de fermentación es de 5000 mg/l (4) Hoecht (Frankfurt Main, Alemania) se han hecho investigaciones que demuestran que aún hasta concentraciones de 1000 ppm (0.1%) de glicoles polietilénicos no producen efectos adversos de ninguna clase en los peces (carpas) y pueden ser por lo tanto ser designados como completamente no tóxicos. Los polietilenglicoles en concentraciones de 10000 mg/l no presentan ningún efecto dañino a daphnias ni a protozoarios.

en el registro federal de los Estados Unidos de octubre 15 de 1968; en ciertas ocasiones están también aprobados como componentes de los mismos alimentos.

Las aplicaciones encontradas aquí son aquellas en que los PEGS se usan como ligantes y plastificantes para alimentos en formas de tabletas y como portadores para sustancias aromáticas y para pastillas dulces bajas en calorías.

Datos Ecológicos

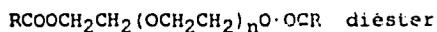
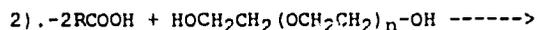
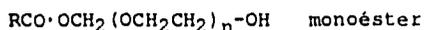
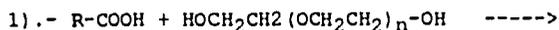
En vista de la contaminación ambiental el uso de los PEGS en afluentes es una materia de crucial importancia especialmente en usos industriales en el sector textil, en el procesado de metales y en otras aplicaciones. En este sentido, debe puntualizarse que el grado de biodegradabilidad de los PEGS disminuye con el incremento del peso molecular. De acuerdo a los estudios de P. Pitter (3) los miembros de PEGS de mas bajo peso molecular arriba del PEG 600 están considerados como biodegradables.

La degradación microbiológica de otras sustancias no se inhibe por la presencia de PEGS; aquí también los PEGS demuestran no ser tóxicos. El límite de inhibición tóxica para las bacterias en la prueba de fermentación es de 5000 mg/l (4) Hoecht (Frankfurt Main, Alemania) se han hecho investigaciones que demuestran que aún hasta concentraciones de 1000 ppm (0.1%) de glicoles polietilénicos no producen efectos adversos de ninguna clase en los peces (carpas) y pueden ser por lo tanto ser designados como completamente no tóxicas. Los polietilenglicoles en concentraciones de 10000 mg/l no presentan ningún efecto dañino a daphnias ni a protozoarios.

Propiedades Químicas

Los PEGS como componentes de esterificación

Teniendo dos grupos hidroxilo primarios terminales, los PEGS son capaces de formar mono , di y poliésteres.



Los monoésteres de ácidos grasos en particular , principalmente de los ácidos esteárico, oleico y láurico, son ampliamente usados por sus propiedades tensoactivas (5). Por la selección de los diferentes grados de PEGS, con cadenas largas o cortas, preferentemente entre los PEGS 200 al 1000 , es posible el control del balance hidrófilo-lipófilo(HCB) del éster deseado (6).

Si predomina la cadena hidrofílica del PEG en el éster, ese éster tenderá a ser usado como emulsificante para emulsiones o/w , mientras que los ésteres con cadenas cortas de PEGS y cadenas largas de ácidos grasos tenderán a ser usados como emulsificantes en emulsiones w/o. Los diésteres se forman haciendo reaccionar un mol de PEG con dos moles de un ácido monobásico; como por ejemplo el ácido oléico. Comparados con los monoésteres, los diésteres son mucho mas lipofílicos. A diferencia de los monoésteres de los PEGS, los diolatos de los PEGS 200 al 1000 son solubles en aceite.

Siendo ellos compuestos no iónicos, los ésteres de ácidos grasos son completamente insensibles a las sales que provocan la dureza del agua y en general a todos los electrolitos. Ellos solamente se

descomponen a altas temperaturas frente a ácidos o álcalis fuertes. Los rangos de aplicación de los ésteres de ácidos grasos de PEGS cubren amplios sectores de la industria textil y del cuero, la industria química y técnica, farmacéutica y cosmética (ungüentos, emulsificante). Los ésteres de PEGS generalmente se manufacturan a temperaturas entre 120 y 150 °C, usualmente bajo la adición de un catalizador ácido. Entre los más usuales se tienen:

- El ácido sulfónico
- El ácido parabencen sulfónico
- El ácido benzoico
- El ácido sulfúrico

Los cuales se añaden en concentraciones entre 0.1 al 0.5% . A temperaturas cercanas a los 200°C la esterificación se lleva a cabo sin catalizador, pero los productos son oscuros en color. Se deberá conectar una bomba de vacío al reactor el cual deberá estar equipado con un agitador y equipos de servicio. Para remover continuamente el agua producida en la reacción, deberá usarse nitrógeno ó dióxido de carbono. Un gas inerte también promueve la formación de productos ligeramente coloreados.

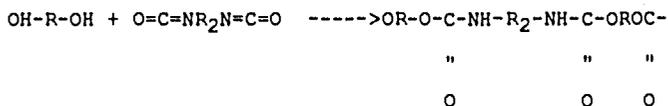
Bajo estas condiciones los procesos de esterificación pueden llevarse a cabo en pocas horas, pero el tiempo requerido es mayor a medida que los pesos moleculares de los PEGS son mayores. Los ésteres de los PEGS también se pueden producir por transesterificación del PEG con ésteres de alcoholes de bajo punto de ebullición.

Los poliésteres de PEGS se obtienen haciendo reaccionar los PEGS con ácidos dicarboxílicos dibásicos. Sin embargo la atracción en los poliésteres puros no es mayor que la posibilidad en los poliésteres modificados insertando un número de cadenas en los PEGS.

Tales poliésteres se usan en el sector de lubricación y también en el sector de las resinas alquídicas. Los poliésteres de PEGS son cadenas dibásicas insaturadas tales como las del ácido maléico, se usan para modificar las resinas poliéster para pinturas así como para mejorar la elasticidad y la resistencia a la abrasión. Las resinas alquídicas modificadas con PEGS pueden hacerse tan hidrófilicas que pueden ser dispersables en agua (7).

Reacciones Con Isocianatos

Los grupos hidroxilo de los PEGS reaccionan con los isocianatos alifáticos o aromáticos para formar uretanos (ésteres del ácido carbámico). Los isocianatos divalentes y los compuestos polihidroxilicos forman poliuretanos de alto peso molecular por poliadición.



Esta también es la reacción dibásica en la manufactura de las espumas de poliuretano (8)

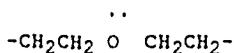
Los poliésteres lineales y ramificados dentro del rango de pesos moleculares de 400 al 6000 se usan aquí como componentes hidroxolados (Poliholes). En este campo, los derivados del oxido de propileno han alcanzado una gran importancia, mientras que los polietilenglicoles se usan solamente como modificadores, especialmente en la manufactura de espumas flexibles de poliuretanos.

Formación De Complejos

Aparte de su reactividad basada en las funciones de dos de sus grupos hidroxilo primarios terminales, los PEGS son útiles para reaccionar de otra manera formando compuestos de adición o complejos sobre sus puentes de ésteres. Si los PEGS líquidos se mezclan con agua, reaccionan produciendo marcada elevación de la temperatura debido al calor de disolución. Sorprendentemente este es mas grande que si una

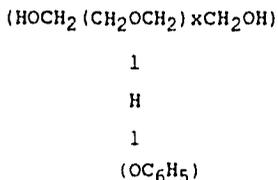
misma cantidad en peso del mas higroscópico glicerol, glicol ó diglicol se disuelve en agua. El mas grande efecto calorífico producido por los PEGS se debe a la hidratación de sus átomos de enlaces éster. Es por lo tanto lógico que este efecto calorífico es aún mayor con el PEG 600 que con el PEG 200 debido a que el PEG 6000 contiene relativamente mas enlaces éter que el PEG 200 en una cantidad dada en peso.

Cuando un PEG sólido se disuelve en agua, el calor de hidratación se sobrecompensa por el calor de disolución dando como resultado una caída en la temperatura. La extraordinaria solubilidad en agua de los PEGS se debe a la formación de complejos de hidratado. Por analogía son las formación de hidróxido de Amonio cuando se disuelve amoniaco en agua, el proceso adición de agua al oxígeno del éter en la del PEG, esta referido a la formación de un hidroxido de amonio. A diferencia de la solución acuosa de amoniaco, sin embargo, las soluciones de PEGS tienen una reacción neutra. Es bien sabido que el oxígeno en la unión del éter posee dos pares de electrones no incluidos a en la ligadura química.



La alta densidad del electrón en el oxígeno del éter caracteriza a los PEGS como electrones donadores o protones receptores (base de Lewis). Est explica su tendencia a formar compuestos de adición con algunos ácidos; sales (HgCl₂, CdCl, BF₃, ácidos heteropolares, urea y fenol). La explicación obvia para la extraordinaria solubilidad de muchos compuestos fenólicos en los PEGS es la formación de complejos, partiendo con una ligadura de hidrógeno al átomo de oxígeno del éter básico.

De acuerdo con W Burzshmitt, La fórmula para tal complejo fenol-PEG deberá escribirse de la siguiente manera:



Sin embargo la formación de complejos PEG-fenol depende en gran medida de la concentración y esta es generalmente reversible, por ejemplo una disolución fuerte puede debilitar o separar el complejo. El fenol puro puede ser completamente enmascarado o inactivado introduciendo cierto exceso de PEG en el complejo concentrado.

De acuerdo a E. Schutz (9) el mejor antídoto para envenenamientos percutáneos de fenoles es el PEG-400. Las áreas de piel afectadas por el fenol deben ser tratadas tan rápidamente como sea posible con una gaza absorbente impregnada de PEG-400. Es por lo tanto recomendable tener PEG-400 (con alguno aditivos y sin diluir) a mano para primeros auxilios donde quiera que existan riesgos de accidentes ocasionados por fenol.

La formación del complejo también se usa para la detección y determinación cuantitativa de PEGS. Cerca de 25 diferentes reactivos se sabe pueden ser usados para este propósito provocando la formación de precipitados.

Distribución Del Peso molecular de los PEGS

Se ha dicho que de los diferentes grados de PEGS su composición química no es perfectamente uniforme sino que realmente se trata de mezclas de miembros homólogos de la serie PEGS. Gracias a la cromatografía es posible determinar su composición; a continuación se muestra la composición del PEG 200 y 300:

Composición química	PEG200	PEG300
Monoetilenglicol (MEG)	0.1%	0%
Dietilenglicol (DEG)	3.4%	0.4%
Trietilenglicol (TEG)	21.2%	2.4%
Tetraetilenglicol (TTEG)	31.2%	9.0%
Pentaetilenglicol (PEG)	24.4%	16.1%

Composición Química	PEG200	PEG300
Hexaetilenglicol (HEG)	14.0%	25.5%
Heptaetilenglicol (HPEG)	5.4%	25.3%
Octaetilenglicol (OEG)	0.3%	15.0%
Nonaetilenglicol (NEG)	-	4.2%
Decaetilenglicol (DCEG)	-	2.0%

En trabajos posteriores finalmente se logró separar del PEG-400 abajo del tridecaetilenglicol (grado de polimerización Este análisis se hizo posible solamente convirtiendo el PEG-400 en sus diacetatos, que son más estables en el análisis cromatográfico.

Una información más completa sobre la distribución de los pesos moleculares está dada por análisis en la columna cromatográfica basada en los diferentes grados de migración de las fracciones de un gel microporoso (APC, gel - permeation chromatography). Cuando algunos PEGS se disolvieron en tetrahidrofurano (PEG-400, PEG-1500 y PEG-4000) y se fraccionaron sobre Styrogel, se obtuvo una distribución de peso molecular muy cercana.

Análisis

Detección Cualitativa.

Si un PEG se calienta con ácido sulfúrico concentrado se forma dioxano, si este dioxano se pasa a través de un tubo curvo con una solución de cloruro de mercurio, aparecerá un precipitado blanco característico. Esta reacción es usada en DAB 7 y en algunas farmacopeas como una prueba para identificar los PEGS.

El Espectro Infrarrojo de los PEGS

Los espectros infrarrojos de los PEGS 400 y 400 se reproducen en las figuras 17 y 18 ya que los dos grados difieren solamente en lo largo de la cadena y por lo tanto tienen diferente concentración de los grupos hidroxilo, es lo interno que es más evidente que la extensión de la

banda de -OH cerca de 3400 cm^{-1} . El espectro del PEG-400 se obtuvo con un cromatógrafo Perkin-Elmer Ir 137 NaCl, la sustancia se aplica como líquida, la gráfica del PEG-400 se obtuvo con el mismo instrumento pero usando un disco de KBr.

Detección Cualitativa con ácido Tetraiodobismutico

El reactivo Drogendorff modificado por K. Burger es de un intenso color amarillo e inmediatamente vira a un precipitado naranja brillante en presencia de un PEG solo y con aquellos compuestos que contienen cadenas de PEGS (etoxiladas). El reactivo se puede usar también en spray en papel y en una película fina de cromatografía. El reactivo se prepara de la siguiente manera:

Solución A:

1.7g de nitrato básico de BImuto disuelto en 20ml de ácido acético glacial, esta solución se disuelve con agua destilada a un volumen de 100ml.

Solución B:

40g de Ioduro de potasio se disuelven en 100ml de agua.

Solución C:

100 ml de solución A se adiciona 140g de solución B.

Solución D:

20g de cloruro de Bario se disuelve en 80g de agua

Listo para ser usado el reactivo de Dragendorff:

100 ml de la solución C
50 ml de la solución D

Película Cromatográfica

La identificación de la película cromatográfica se ha mencionado también en relación con la distribución del peso molecular. Para información sobre las diferencias entre la película cromatográfica y los valores de RF entre la serie homóloga de los PEGS se puede revisar a K. Thoma y colaboradores y la R. Neissner y J. Dietrich. Como fase móvil se puede usar una mezcla Cloroformo-Metanol-agua en una relación de 3:25:12.

El agua saturada con n-butanol ha demostrado ser de gran utilidad como agente de flujo para tareas simples de separación.

Determinación Cuantitativa

Debido a sus características de éteres, los PEGS son capaces de formar complejos que son difíciles de disolver. C.B. Shaffer y F.H. Critchfield usaron la precipitación con ácido silicotangsténico en presencia de cloruro de Bario para determinar PEGS gravimétricamente. Otro ácido heteropolar sugerido por estos autores para la determinación colorimétrica es el ácido fosfomolibdico. De acuerdo con R. Nev, los PEGS se pueden determinar por precipitación con tetrafenilborato de sodio (10). K. Burger uso el reactivo Drangendorff modificado mencionado con anterioridad para la determinación sedimentométrica. Ninguno de los métodos antes mencionados de precipitación son fáciles de llevar a cabo, principalmente porque el peso molecular de los PEGS en cuestión tienen que ser conocidos para poder evaluar los resultados. Para determinar el peso molecular de los PEGS en el rango de 300 al 1000 calorimétricamente, B.M. Milwsky establece que los complejos de PEGS que con tiocianato de cobalto amónico son soluble en cloruro de metileno son útiles.

Película Cromatográfica

La identificación de la película cromatográfica se ha mencionado también en relación con la distribución del peso molecular. Para información sobre las diferencias entre la película cromatográfica y los valores de RF entre la serie homóloga de los PEGS se puede revisar a K. Thoma y colaboradores y la R. Neissner y J. Dietrich. Como fase móvil se puede usar una mezcla Cloroformo-Metanol-agua en una relación de 3:25:12.

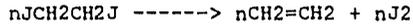
El agua saturada con n-butanol ha demostrado ser de gran utilidad como agente de flujo para tareas simples de separación.

Determinación Cuantitativa

Debido a sus características de éteres, los PEGS son capaces de formar complejos que son difíciles de disolver. C.B. Shaffer y F.H. Critchfield usaron la precipitación con ácido silicotangstenico en presencia de cloruro de Bario para determinar PEGS gravimetricamente. Otro ácido heteropolar sugerido por estos autores para la determinación colorimétrica es el ácido fosfomolibdico. De acuerdo con R. Nev, los PEGS se pueden determinar por precipitación con tetrafenilborato de sodio (10). K. Burger uso el reactivo Drangendorff modificado mencionado con anterioridad para la determinación sedimentométrica. Ninguno de los métodos antes mencionados de precipitación son fáciles de llevar a cabo, principalmente porque el peso molecular de los PEGS en cuestión tienen que ser conocidos para poder evaluar los resultados. Para determinar el peso molecular de los PEGS en el rango de 300 al 1000 calorimetricamente, B.M. Milwsky establece que los complejos de PEGS que con tiocianato de cobalto amonico son soluble en cloruro de metileno son útiles.

Métodos para la Determinación De Eteres

Otros métodos para la determinación cuantitativa de los PEGS se basa en el método de Zeiser de éteres que se forman con yoduro de hidrógeno.



Este método, que también se menciona en el ASTM especificación D2959-71, ha sido modificada posteriormente por los siguientes autores:

P.W. Morgan determina el contenido de PEG por una técnica semimicro a partir de la cantidad total de yoduro de etilo y etileno formado. K. Obneb usa un micrométodo para producir el yoduro de hidrógeno requerido por el éter en el estado naciente a partir de yoduro de paladio y ácido fosfórico. El contenido de PEG se calcula a partir de la cantidad equivalente de yodo liberado.

Determinación de Datos Técnicos

Número de color

El color APHA (American Public Health Association), escala cobalto platino de acuerdo con la escala ASTM D1209 ó DIN53403 es útil para medir el número de color de los PEGS sólidos y líquidos en solución acuosa al 25%. El número de color también se conoce como color Hazen.

Número de Hidroxilo

El número de hidroxilo se define como la cantidad de hidróxido de potasio en mg que es equivalente a la cantidad de ácido acético combinada en la cetilación de un gramo de sustancia. Esa se determina de acuerdo con la norma DIN53240

Punto de Solidificación

El punto de solidificación es la temperatura a la cual el producto fundido muestra una temperatura constante mientras se enfría bajo ciertas condiciones. El punto de solidificación se determina de acuerdo a la norma DIN 51570 (ASTM D87).

Viscosidad

La viscosidad dinámica puede determinarse de acuerdo a la norma DIN 53015 ; un viscosímetro Köppler de balín se usa para tal medición. La viscosidad cinemática se mide con el viscosímetro Ubbelohde de acuerdo a la norma DIN 51562 O ASTM D445.

Índice de Refracción

El índice de refracción es el cociente de la velocidad de la luz en el aire y la velocidad de la luz en la sustancias que esta siendo investigada. Este se determina de acuerdo a un refractómetro de acuerdo con la norma DIN 53491 (ASTM D1747)

Densidad

Se usa un picnómetro de acuerdo con la norma DIN 51757 (ASTM D891).

Flash Point

El flash point se determina en una copa cleveland abierto de acuerdo a la norma DIN 51376 (ASTM D92) y se define como la mas baja temperatura a la cual los vapores del producto empiezan a salir de la muestra en cuestión bajo ciertas condiciones estipuladas en las que una cierta cantidad de ellos mezclados con el aire situado arriba del nivel del liquido forman una mezcla que es flamable si se expone a una fuente calorífica externa.

Valor PH

El pH de la muestra se mide en solución acuosa al 10% con un electrodo de vidrio de acuerdo con la norma 19261 (ASTM E70).

Contenido Acido

El contenido ácido se determina de acuerdo con la DAB 7 por la neutralización de 5 gr de la muestra con una solución de sosa cáustica al 0.1 N (indicador fenoftaleína). El consumo máximo de 0.2 ml corresponde a 0.024% de ácido acético.

Contenido de Agua

De acuerdo con K.Fisher, el yodo y el diácido de azufre reaccionarían en presencia de piridina cuantitativamente con agua. El consumo de yodo se debe a que el agua se determina por titulación. El método esta descrito en la norma DIN 51777 hija A (ASTM E 203).

Cenizas

Para determinar las cenizas de acuerdo con la norma DIN 51575 (ASTM D481), 100 g de la muestra se calcinan calentando a 775 \pm 25 grados centígrados hasta peso constante.

Oxido de Etileno Residual

El término "oxido de etileno residual" se define como los trazos de oxido de etileno libre que puede existir en el producto. El oxido de etileno reacciona con los hidruros de halógeno y haluros metálicos para formar hidruros halogenados y agua o un hidroxido metálico. Esta reacción es útil para determinar el óxido de etileno residual. Se calientan de 100 a 200 g de muestra bajo reflujo con xileno hasta ebullición. El

óxido de etileno deabsorbido por medio de una corriente de nitrógeno seco se retiene en una solución acuosa al 0.1 N de ácido clorhídrico y cloruro de magnesio. Por titulación del exceso de ácido clorhídrico y cloruro de magnesio. Por titulación del exceso de ácido hidroclorehídrico con una solución 0.1 N de sosa cáustica, el ácido consumido equivale a el óxido de etileno residual (11). De acuerdo con el método descrito por S.J. Romano, las trazas de óxido de etileno residual en pipa se pueden detectar por un método de cromatografía de gases.

Propiedades de Solubilidad de los PEGS

Las excelentes características de solubilidad de los PEGS son de particular importancia en relación a sus aplicaciones. Dos ventajas son esencialmente significativas:

Primero la capacidad de los PEGS para disolver muchas sustancias, segundo muy buena solubilidad en solventes. En la preparación de soluciones acuosas, los PEGS algunas veces actúan como agentes solubilizantes específicos.

Generalmente, el poder de disolución y la solubilidad de los PEGS disminuye conforme el peso molecular se incrementa, sin embargo ambas propiedades mejoran con el calentamiento.

Con objeto de ofrecer una mayor información sobre el grupo de solventes en los cuales los PEGS son solubles a continuación se da una lista de ellos:

Alcoholes.-Metanol, Isopropanol, Alcohol Bencílico.

Esteres.-Acetato de metilo, acetato de butilo.

Glicoéteres.-Eter Monometílico del etilenglicol, éter butílico del etilenglicol, y sus acetatos.

Cetonas.-Acetona, Ciclohexanona.

Hidrocarburos clorados.-Cloruro de etileno, cloroformo.

Hidrocarburos Bencílicos.-Benceno, y Xileno.

Los PEGS son insolubles en hidrocarburos parafínicos Debido a que el PEG 400 puede ser considerado como el típico representante de los PEGS líquidos, mientras que en la misma forma el PEG 4000 es el típico representante de los polietilenglicoles sólidos, nos enfocaremos a estos dos grados para simplificar las siguientes tablas de solubilidad. Sobre esta base es posible llegar a las características de solubilidad de los otros PEGS .

Sustancias Solubles en PEGS.

La solubilidad de varias sustancias en el PEG 400 a temperatura ambiente (alrededor de 23 grados centígrados). Puede suponerse que las sustancias que son solubles en el PEG 400 a temperatura ambiente también lo son en el PEG 4000 fundido (60-70 grados centígrados).

Solubilidad a T amb. de varias sustancias en PEG-400

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Acetanilida	16%
Anhidrido Acético	miscible todas proporciones
Acetona	miscible todas proporciones
Ácido Acrílico	miscible todas proporciones
Acrilonitrilo	miscible todas proporciones
Alcohol Alílico	miscible todas proporciones
Amoníaco al 25%	miscible todas proporciones
Acetato de amilo	miscible todas proporciones
Alcohol amílico	miscible todas proporciones
Anilina	miscible todas proporciones
Antipiridina	10%
Azuleno	10%

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Cera de abeja	insoluble
Benzaldehido	miscible todas proporciones
Benceno	miscible todas proporciones
Benzocaína	50%
Acido Benzoico	10%
Alcohol Bencilico	miscible todas proporciones
Borax	0.3%
Bromobenceno	miscible todas proporciones
Acido Bromo Fluororesceico	10%
Acetato de Butilo	miscible todas proporciones
Butilamina	miscible todas proporciones
Butil glicolato	miscible todas proporciones
Bromuro de Calcio+ 2h ₂ o	20%
Alcanfor	10%
Disulfuro de carbono	10%
Tetracloruro de carbono	miscible todas proporciones
Cera de Carrampa	inmiscible
Caseína	insoluble
Aceite de castor	1%
Ceresina	insoluble
Alcohol cetílico	ligeramente soluble @ temp.amb.
Alcohol cetilestearilico	ligeramente soluble @ temp.amb.
Hidrato de coral	50%
Cloramina T	10%
Clorobenceno	miscible todas proporciones
Cloroformo	miscible todas proporciones
Clorotinol	50%
Parafinas cloradas 56 y 70	miscible todas proporciones
Acido citrico	25%
Cloruro de cobalto + 6 h ₂ o	50%
Amina grasa de coco	10%
Colofonia	50%
Cloruro de cobre + h ₂ o	20%
O-cresol	miscible todas proporciones

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Ciclohexano	inmisible
Ciclohexanol	miscible todas proporciones
Ciclohexanona	miscible todas proporciones
Alcohol diacetona (Pyranon A)	miscible todas proporciones
Dibutilphtalato	miscible todas proporciones
BB-Dicloroetileter	miscible todas proporciones
Dietanolamina	miscible todas proporciones
Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Eterdimetilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Etermonobutilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Eteretilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Etermetilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Adipato de Diisopropilo	miscible todas proporciones
Dimetil Acetamida	miscible todas proporciones
Dimetil Formamida	miscible todas proporciones
Ftalato de Dimetilo	miscible todas proporciones
Sulfoxido de Dimetilo	miscible todas proporciones
Ftalato de dibutilo	insoluble
Dioxano	miscible todas proporciones
Difenil eter	miscible todas proporciones
Dipropilenglicol	miscible todas proporciones
Alcohol dodecilico	miscible todas proporciones
efedrina (media de agua)	20%
Esteres cereos	insolubles
etanol	miscible todas proporciones
acetato de etilo	"
etil benceno	"
cloruro de etileno	"
Eter butilico del MEG	"
Eter etilico del MEG	"

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Ciclohexano	inmisible
Ciclohexanol	miscible todas proporciones
Ciclohexanona	miscible todas proporciones
Alcohol diacetona (Pyranton A)	miscible todas proporciones
Dibutilphtalato	miscible todas proporciones
BB·Dicloroetileter	miscible todas proporciones
Dietanolamina	miscible todas proporciones
Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Eterdimetilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Etermonobutílico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Eteretilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Etermetilico	
del Dietilenglicol	miscible todas proporciones
Adipato de Diisopropilo	miscible todas proporciones
Dimetil Acetamida	miscible todas proporciones
Dimetil Formamida	miscible todas proporciones
Ftalato de Dimetilo	miscible todas proporciones
Sulfoxido de Dimetilo	miscible todas proporciones
Ftalato de dibutilo	insoluble
Dioxano	miscible todas proporciones
Difenil eter	miscible todas proporciones
Dipropilenglicol	miscible todas proporciones
Alcohol dodecílico	miscible todas proporciones
efedrina (media de agua)	20%
Esteres cereos	insolubles
etanol	miscible todas proporciones
acetato de etilo	"
etil benceno	"
cloruro de etileno	"
Eter butilico del MEG	"
Eter etilico del MEG	"

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Acetato del eter etilico del MEG	miscible todas proporciones
Eter etilico del DEG	"
Acetato del Eter etilico del Deg	"
2-etil hexanol	"
Etil uretano	50%
Aceite de eucalipto	10%
Formamida	miscible todas proporciones
Furfural	"
Gelatibna	insoluble
Acido acético glacial	miscible en todas proporciones
Glicerol	"
Monoestearato de glicerilo	ligeramente soluble
Triacetato de glicerilo	soluble en todas proporciones
MEG	soluble en todas proporciones
Goma arabiga	insoluble
Hexaclorofeno	45%
Ceras HOECHST	ligeramente solubles
Acido clorhidrico al 37%	miscible en todas proporciones
Lodo	20%
Cloruro de fierro hexahidratado	50%
Isobutanol	miscible en todaa proporciones
acetato de isobutilo	"
Alcohol Isodecílico	"
Alcohol isoocético	"
Isopropanol	"
Alcohol isotridecílico	"
Acido Láctico al 90%	"
Aceite de Lavanda	10%
Acetato de plomo	1%
Estearato de plomo	insoluble

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Estearato de Litio	insoluble
Cloruro de Magnecio	"
Tetrahidratado	40%
Mentol	10%
Metanol	miscible en todas proporciones
Acetato de metoxibutilo	"
Acetato de metilo	"
Cloruro de metileno	"
Metiletilcetona	"
Metilmetacrilato	"
Salicilato de metilo	"
Acetato de mercurio	10%
Aceite mineral	insoluble
Morfolina	miscible en todas proporciones
Naftaleno	10%
Beta naftol	40%
Nitrobenceno	miscible en todas proporciones
Nitrometano	"
Alcohol Octílico	"
Acido oleico	"
Aceite de parafina	Insoluble
Paraldehído	50%
Monooleato de Sorbitan	Ligeramente soluble a tem. amb.
Monolaurato de PEG	Soluble en todas proporciones
Pentaclorofenol	40%
Percloroetileno	43%
Gel de Petróleo	Insoluble
Fenacetina	10%
Fenol	50%
Fenol 90%	Soluble en todas proporciones
Fenotiazina	15%
Acetato de fenilo	Soluble en todas proporciones
Acetato de fenilmercurio	10%

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Salicilato de fenilo	Soluble en todas proporciones
Acido fosfórico al 85%	Soluble en todas proporciones
Piperazina	10%
PEG-4000	Insoluble(soluble en caliente)
Pluracol P-410	Soluble en todas proporciones
Yoduro de potasio	15%
Propanol	Soluble en todas proporciones
1,2 Propilen glicol	"
Piridina	"
Pirocatecol	50
Resorcinol	50%
Sacarina	10%
Acido Salicílico	30%
Cloruro de Sodio	0.3%
Ciclamato de Sodio	3%
Nitrito de Sodio	0.4%
Salicil aldehido	soluble en todas proporciones
Sulfato de Sodio	Insoluble
Acido Sórico	5%
Sorbitol	Soluble ligeramnete a T. Amb.
Acido Esteárico	"
Estearilamina	Insoluble
Estireno	Soluble en todas proporciones
Oxido de Estireno	"
Sulfanilamida	10%
Sulfatiazol	10%
Acido Sulfúrico al 50%	Soluble en todas proporciones
Tetrahidrofurano	"
Tetralina	55%
Tiourea	10%
Timol	50%
Alcohol triclorobutilico	10%
1,1,1 Tricloroetano	miscible todas proporciones
Tricloroetileno	"

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Tricloroetilfosfato	"
Trietanolamina	"
Urea	3%
Vainillina	10%
Aceites vegetales	inmiscible
Espiritus minerales	inmiscible
Xileno	miscible todas proporciones
Xileno	miscible todas proporciones
Cloruro de Zinc	20%

Solubilidad del Peg 4000

PRODUCTO	SOLUBILIDAD
Anilina	30%
Benceno	10%
Tetracloruro de carbonio	10%
Cloroformo	47%
1,4 Dioxano	10%
Etanol, 60%	50%
Cloruro de etileno	46%
Formamida	30%
Metanol	20%
Cloruro de metileno	53%
Piridina	40%
Tricloroetileno	25%
Agua	55%
Espiritus minerales	inmiscibles
Xilenol	50%

Generalmente la solubilidad de los PEGS sólidos se incrementa con el aumento de temperatura. Esto significa que un PEG que es virtualmente

insoluble a temperatura ambiente puede solubilzarse por un ligero calentamiento. Es notable que los PEGS sólidos son completamente insolubles en los PEGS líquidos a temperatura ambiente.

El incremento en la solubilidad con el incremento de temperatura es algunas veces muy brusco como puede apreciarse en el siguiente ejemplo. PEG 20000 presenta solubilidad en etanol en el siguiente esquema:

a 20 C	0.1%
a 32 C	1.0%
a 34 C	alrededor del 20 %

Compatibilidad e incompatibilidad de los PEGS

La compatibilidad se define como la miscibilidad de los PEGS en varias sustancias para formar mezclas homogéneas que no separan aún cuando se calientan. Esto es una condición, por supuesto para los ungüentos y otras preparaciones.

Compatibilidad

Los productos que son compatibles en el sentido de poder ser procesados junto con los PEGS incluyen: caseína, alcohol cetílico, ácido esteárico, glicerol, polivinil pirolidona, albumina vegetal, colofonia, dextrina, almidón simple y almidón clorinado. Los PEGS son agentes de gelación para la nitrocelulosa, bencil celulosa y varias resinas más. Algunos aceites etéreos absorben bien los PEGS líquidos y sólidos fundidos.

Incompatibilidad.

La incompatibilidad se refleja de inmediato por la tendencia de los ingredientes a separarse, lo cual en particular es completamente marcado para el caso de las mezclas en ungüentos (por ejemplo, mezclas que contiene cera de abeja, caseína, ceras de parafina etc.). Con las

principales mezclas sólidas puede resultar turbidez (gelatina) o bien que alguno de los componentes exuden.

En un buen número de casos, existe una adecuada compatibilidad solamente con los poliglicoles de bajo peso molecular. Por ejemplo la goma arábiga da películas claras solamente con el PEG 200; y sin embargo, presenta una marcada incompatibilidad con los pesos moleculares altos.

Resistencia de los plásticos a los PEGS

Algunos tipos comunes y ciertos grados de plásticos tienen muy buena resistencia a los PEGS, por ejemplo el polietileno, el cual se usa frecuentemente en material de empaque, y también es útil en contenedores de almacenamiento; otros plásticos que son resistentes a los PEGS aún a elevadas temperaturas son el polipropileno, el poliestireno, artículos hechos con hule natural, politetrafluoretileno, polioximetileno y resinas poliéster insaturadas. A continuación se expone una lista general de resistencias a los PEGS de varios materiales plásticos.

Resistencia de Plásticos y elastómeros a 70°C , 670ths

Resistentes	Resistencia limitada	No resistentes
baja densidad	Copolimeros de acrilonitrilo	Cloruro de polivinilo flexible
Polietileno (LDPE)	Estireno Butadieno (ABS)	Polivinilmetacrilato (P VMA)
Alta densidad	Copolímero estireno acrilonitrilo (SAN)	Acetato de Celulosa
Polietileno (HDPE)	Resina formaldehído (PF)	Acetato butirato de celulosa (CAB)
Polipropileno (PP)	Resina Formaldehído (UF)	Urea Celuloide Poliuretano (PUR)

Resistentes	Resistencia limitada	No resistentes
Poliestireno (PS)	Elastomeros de	
Resistente al impacto	Policloro	
	Butadieno (CR)	
Poliestireno (SB)	Hule Nitrilo	
Cloruro de Polivinilo		
sin plastificar (MPVC)		
Politetrafluoretileno (PTFE)		
Polioximetileno (POM)		
Policarbonato (PC)		
Poliamida (PA)		
Resina Poliester (VP)		
Fibra de vidrio		
reforzado con		
Poliester (GRP		
Laminado)		
Hule Natural (NR)		
Hule estireno		
butadieno (SBR)		
Hule butilo (HB)		
Hule oleofino (EPDM)		
Elastómero		
fluorocarbón (FPM)		
Hule silicona		

Aún las resinas fenolurée y melamina formol se pueden considerar como resistentes, ellas son menos empleadas para ser usadas a temperaturas elevadas en contacto continuo con los PEGS en forma líquida o de unguento. Los PEGS no atacan comunmente a las fibras sintéticas y a los textiles a temperaturas normales.

El PVC plastificado no es resistente debido a que los PEGS líquidos disuelven algo del plastificante, haciendo que el material se vuelva quebradizo. El acetato de celulosa tampoco es resistente.

Debido a su contenido de alcanfor, el celuloide es particularmente susceptible a ser atacado por los PEGS en forma líquida o en forma de unguento. La pintura es frecuentemente atacada o parcialmente disuelta por los PEGS. Las superficies y las pinturas internas de los tubos son sin embargo inmunes a tales ataques.

Aún las resinas fenoluréea y melamina formol se pueden considerar como resistentes, ellas son menos empleadas para ser usadas a temperaturas elevadas en contacto continuo con los PEGS en forma líquida o de unguento. Los PEGS no atacan comunmente a las fibras sintéticas y a los textiles a temperaturas normales.

El PVC plastificado no es resistente debido a que los PEGS líquidos disuelven algo del plastificante, haciendo que el material se vuelva quebradizo. El acetato de celulosa tampoco es resistente.

Debido a su contenido de alcanfor, el celuloide es particularmente susceptible a ser atacado por los PEGS en forma líquida o en forma de unguento. La pintura es frecuentemente atacada o parcialmente disuelta por los PEGS. Las superficies y las pinturas internas de los tubos son sin embargo inmunes a tales ataques.

CAPITULO III

APLICACIONES

El uso de los PEGS en la industria farmacéutica

El uso de los PEGS como portadores para productos farmacéuticos fué reconocido a principios de 1935 por L.Milendorf trabajando en los laboratorios farmacéuticos de Hoechst.En 1939 un agente auxiliar basado en un PEG se introdujo en la industria farmacéutica bajo el nombre registrado de POSTONAL.

El postonal se introdujo en el mercado en 1954, como un PEG puro y fue aceptado en la industria como una base.En la actualidad varios PEGS han sido incluidos en la farmacopeas. En la industria farmacéutica los PEGS se usan como auxiliares para la mayoría de las preparaciones farmacéuticas tales como

- 1.-Ungüentos
- 2.-Supositorios
- 3.-Para preparaciones líquidas,incluyendo inyecciones.
- 4.-Para cápsulas.
- 5.-Para tabletas y como recubrimiento para tabletas (12)

PEGS como bases para ungüentos

El hecho de que algunas mezclas de PEGS den la consistencia de ungüentos y solubilidad en agua además de su capacidad para disolver muchos productos farmacéuticos convierte a estos en productos ideales para ser usados como bases de ungüentos. Las ventajas dermatológicas de los PEGS como bases son las siguientes:

1.- Los PEGS son bien tolerados aún por pieles sensibles y no causan ninguna irritación. Ellos no tienen efecto macerante sobre las áreas de piel tratada.

2.- Los ungüentos de poliglicol se pueden remover muy fácilmente con agua aún en áreas difíciles y en ropa.

3.- Los ungüentos de poliglicol se pueden distribuir fácilmente aún en áreas húmedas de piel. Cuando se aplican en forma fundida sobre la piel, una película de PEG normalmente es invisible por lo cual los ungüentos son muy útiles para un tratamiento discreto.

4.- Los PEGS no impiden el intercambio de gas o calor de la piel o la exudación por respiración y otras secreciones.

5.- Debido a su actividad osmótica, los ungüentos de poliglicol tienen propiedades de limpieza, y acción secante y por lo tanto son particularmente útiles para los tratamientos de inflamaciones, supuraciones, ulceraciones y heridas necrosadas así como en dermatitis.

6.- Las bases de poliglicol tienen buen poder solvente para numerosos medicamentos comúnmente usados en el tratamiento de padecimientos y trastornos de la piel. La dispersión molecular de las sustancias activas en la base del ungüento que es soluble en agua indica una óptima efectividad en la mayoría de los casos. Aún en medicamentos no solubles esto se lleva a cabo muy bien en el área de tratamientos con los ungüentos de poliglicol.

7.-Los Poliglicoles son insensibles a los electrolitos, ya que ellos son por naturaleza completamente neutros, se pueden ajustar a cualquier Ph aceptable dermatológico y se pueden adaptar al Ph de la piel. Una guía de formulación de las bases de ungüentos mas comúnmente usados son los siguientes:

Producto	DAB 7	USP XIX	FM
PEG-300	50%	-----	--
PEG-400	---	60%	47.5%
PEG-1500	50%	-----	--
PEG-3000 (similar al 4000 USP)	---	40%	47.5%
Alcohol Cetílico	---	-----	5.0%

La adición de mas de 5% de agua tiene un marcado efecto suavizador. Sin embargo las bases de ungüento aceptados aprobadas por la PMS (Prescripciones, Magistrales, Switzerland) pueden absorber hasta un 15% de agua.

En ciertos casos puede ser ventajoso hacer una solución clara del producto farmacéutico en un PEG-300 o PEG-400 y entonces se mezcla esta solución con un PEG de mayor peso molecular para producir el ungüento terminado.

Las bases de polietilenglicoles también pueden ser combinadas por otras, debido a su compatibilidad con el alcohol cetílico, alcohol cetoestearílico, ácido esteárico, 1,2 propilenglicol, glicerol, monoestearato de glicerilo monooleato de sorbitan. Sin embargo los PEGS no son compatibles con ceras de parafina, petrolatos, oleopolatos, ni grasa de cacahuate hidrogenado, mayores detalles sobre la miscibilidad de los PEGS se presentan en tablas anteriores.

Formulaciones típicas para ungüentos terminados (por ejemplo cloranfenicol, ungüentos antiestánicos) se pueden encontrar en alguna

literatura especializada (13). Algunos ejemplos mas de los farmacéuticos compatibles con los PEGS, tomados de la literatura son:

Amonio Bitumino Sulfónico
Cloruro de Benzaleonio
Gallato de bismuto, alcanfor básico
Cloranfenicol
Difenilhidramina
Hexaclorofeno
Acetato de hidrocortizona
Sodoclorohidroxiquinoleina
Nitrofurantoina
Nitrofurazona
Balsamo del Perú
Alcohol fenoxietílico
Polimixin B
Profenpiramidina=Propenpiridamina
Sulfamilamida
Sulfatiazol
Sulfisomidina
Trypalflavin
Acido undecilénico y sus sales
Penicilina
Terramicina
Estreptomina
Bacitracina
Tirotricina
Benzocaina
5 Nitro 2 furfuraldehído
Semicarbazona
Mercurio aminiacado
Octanol
Azufre

Un ungüento a base de PEGS según la USP XIV es el que se fabrica bajo la siguiente formulación:

PEG 4000	50%
PEG 400	50%

Los dos ingredientes se calientan juntos en un baño de agua a 24 grados centígrados se mezclan hasta homogenización completa y se enfrían rápidamente hasta congelarse. Este ungüento polietilénico se usa como base para preparar otros ungüentos como el "ungüento de Whitfields" USP XV. Una base modificada para un ungüento polietilénico con menos tendencia a granularse y con mayor compatibilidad se fabrica usando el 1,2,6 hexanotriol como uno de sus ingredientes.

Otro ungüento a base de PEGS y que aparece publicado en el National Formulary IX y que se emplea para combatir el pie de Atleta es el siguiente:

Acido Undecilénico	50 grs.
Undecilinato de Zinc	200 grs.
Unguento de PEGS	750 grs.

PEGS Como Vehículos en Supositorios

Las opiniones sobre el empleo de PEGS como vehículo en supositorios están definidas por la USP XIX la cual hace hincapié sobre el uso de los PEGS como agentes antisépticos(14).

Los PEGS han resultado ser muy útiles en la elaboración de óvulos. En estas dos aplicaciones se aprovechan las siguientes propiedades:

a).-El poder específico de disolución de los PEGS para diversas sustancias como por ejemplo las sulfonamidas (15).

b).-El efecto máximo de realización de las sustancias activas dentro del organismo humano (16)

c).-Resistencia a las condiciones tropicales (17).

Para seleccionar el grado de PEG adecuado, el factor gracial es la consistencia de las sustancias activas que se van a emplear (18).

En estado líquido tanto los PEGS líquidos como los sólidos fundidos son realmente miscibles entre si y presentan una masa homogénea:

A continuación se expone una lista de mezclas que pueden ser útiles como masas para supositorios.

PEG	I	II	III	IV
400	---	----	---	5
1000	25	50	75	--
1500	75	----	---	95
2000	---	50	---	--
3000	---	----	25	--

La mezcla I es particularmente útil para óvulos. Las mezclas de PEGS sólidos también han sido reportadas para ser usadas en la formulación de supositorios secos (19).

Por lo general el PEG 1000 se considera como punto de partida por su grado de blandura y firmeza, cuando se mezcla con PEGS sólidos como el 4000 ,se obtiene un punto de ablandamiento mas alto y cuando se combina con un PEG líquido este punto de ablandamiento es mas bajo.

Es obvio que la selección del PEG adecuado o su mezcla para formular y elaborar supositorios u óvulos vaginales depende de diferentes factores entre los cuales los de mayor importancia son:

- a).-El tipo y cantidad del ingrediente activo
- b).-El tiempo posible de almacenamiento del producto terminado.
- c).-El tiempo de desintegración del producto terminado en el momento de ser usado.

El primer factor es de tenerse en cuenta ya que algunos ingredientes activos tienen un punto de ablandamiento inferior o menor al de los PEGS. El segundo factor se debe tener presente ya que si el producto terminado va a ser almacenado por largo tiempo, estará expuesto a varios cambios de temperatura; y esto dependiendo también del lugar donde el almacenaje se lleve a cabo, ya que por ejemplo en zonas tropicales las temperaturas reinantes son muy altas, en cambio habrá lugares en que las temperaturas prevalecientes sean muy bajas. Esto dará pauta a seleccionar el tipo de PEG a usarse; por regla general se tomarán PEGS sólidos en mayor porcentaje para temperaturas altas; esto sin embargo aumentará el tiempo de desintegración del producto terminado.

Como podrá observarse en resumen cada formulación deberá de ser perfectamente estudiada efectuándose todas las pruebas necesarias de aplicación térmica y práctica que aseguren una óptima calidad del producto terminado tanto en estabilidad almacenamiento como en la compatibilidad con el ingrediente activo, así como en su tiempo de desintegración dentro del cuerpo humano para la óptima realización del medicamento.

Es obvio que la selección del PEG adecuado o su mezcla para formular y elaborar supositorios u óvulos vaginales depende de diferentes factores entre los cuales los de mayor importancia son:

- a).-El tipo y cantidad del ingrediente activo
- b).-El tiempo posible de almacenamiento del producto terminado.
- c).-El tiempo de desintegración del producto terminado en el momento de ser usado.

El primer factor es de tenerse en cuenta ya que algunos ingredientes activos tienen un punto de ablandamiento inferior o menor al de los PEGS. El segundo factor se debe tener presente ya que si el producto terminado va a ser almacenado por largo tiempo, estará expuesto a varios cambios de temperatura; y esto dependiendo también del lugar donde el almacenaje se lleve a cabo, ya que por ejemplo en zonas tropicales las temperaturas reinantes son muy altas, en cambio habrá lugares en que las temperaturas prevalecientes sean muy bajas. Esto dará pauta a seleccionar el tipo de PEG a usarse; por regla general se tomarán PEGS sólidos en mayor porcentaje para temperaturas altas; esto sin embargo aumentará el tiempo de desintegración del producto terminado.

Como podrá observarse en resumen cada formulación deberá de ser perfectamente estudiada efectuándose todas las pruebas necesarias de aplicación térmica y práctica que aseguren una óptima calidad del producto terminado tanto en estabilidad almacenamiento como en la compatibilidad con el ingrediente activo, así como en su tiempo de desintegración dentro del cuerpo humano para la óptima realización del medicamento.

Los PEGS para preparaciones líquidas

Los PEGS se usan para preparaciones líquidas debido principalmente por su poder de disolución de algunos ingredientes. Su baja toxicidad es también considerada para su empleo. Los PEGS líquidos tienen un ligero sabor amargo, por tal motivo esto deberá ser tomado en cuenta cuando van a administrarse en forma oral. En cambio los PEGS sólidos neutro; sin embargo el sabor puede ser ajustado por la adición de diferentes ingredientes saborizantes o neutralizadores.

Debido al que el PEG 400 no suaviza la gelatina, este se usa frecuentemente para aquellas sustancias activas donde los aceites vegetales se emplean comúnmente como portadores para llenarse en cápsulas de gelatina. Algunos investigadores recomiendan el uso de PEGS como solventes en inyecciones dando algunos ejemplos (20).

Para el PEG 300 la LD50 intravenosa en ratas es 7.1ml/kg. (21)

Los PEGS son perfectamente estables a la temperatura requerida para lograr la esterilización de preparaciones que van a ser utilizadas como inyección. Otro uso de los PEGS incluye el de estabilizar soluciones de barbitúricos (22).

Si la cuestión de seleccionar un PEG 200 o un PEG 400 surge, el mejor poder de disolución del PEG 200 puede ser el factor de decisión. Por otra parte, debido a la distribución molecular como ya se mencionó anteriormente, el PEG 200 contiene pequeñas cantidades de mono y dietilenglicol, los cuales se encuentran virtualmente ausentes en el PEG 400.

La USP XIX contiene una prueba de especificaciones por medio de la cual la más ligera traza de mono y dietilenglicol puede chequearse espectrofotométricamente (la cantidad máxima permisible es de 0.3%). Por tal motivo el PEG 400 es el más adecuado para ser usado en medicamentos y/o compuestos inyectables.

Los PEGS como agentes auxiliares en la elaboración de tabletas

Si los PEGS 4000 y 6000 puros cuyos puntos de fusión son alrededor de 65°C se exponen a altas presiones, las tabletas resultantes son translúcidas en sus bordes. Sus puntos de fusión relativamente bajos favorece el uso de las técnicas de compresión. Debido a estas propiedades los PEGS se usan como aglutinantes, lubricantes y recubrimientos en la elaboración de tabletas donde a la vez tienen características de plastificantes, lo cual facilita el darle forma a la tableta en el proceso de compresión. Además los PEGS se recomiendan en la manufactura de tabletas recubiertas ya que dan a estas cierta elasticidad(23).

El gran poder ligante de los PEGS se puede utilizar para incrementar el tiempo que una tableta debe desintegrarse si la cantidad adicionada es alta. Esto se debe al hecho de que las tabletas comprimidas con una alta cantidad de PEG tiene una estructura muy densa y dura sin puntos capilares de acceso. Las cantidades recomendadas para obtener los mejores resultados de una buena desintegración son del 2 al 5 % de los PEGS 4000 y 6000.

En el caso de las pastillas, para las cuales los PEGS son altamente usados, se puede adicionar considerablemente mayor porcentaje de PEG conforme se desee el grado de desintegración.

En la manufactura de tabletas, los PEGS no solamente actúan como aglutinantes sino también como lubricantes, además de actuar como un agente antigromos(24). A menudo el estearato de magnesio se puede reemplazar por un PEG frecuentemente los PEGS mejoran la suavidad de la superficie de la tableta con un mejor lustre y una reducida tendencia abrasiva.

Las sustancias a las cuales se les adicionan PEGS son útiles para ser granuladas en seco ó en húmedo y también para compresión directa de tabletas sin necesidad de ser granuladas antes (25). Los PEGS 4000 y 6000 son útiles en forma de polvo para el mezclado en seco. Finalmente, es importante mencionar otro método de granulación con PEGS el cual se le conoce con el nombre de Granulación fundida.

Si una mezcla de polvos contiene por ejemplo de 10 a 15 % de PEG 6000 y se calienta entre 70 y 75°C, el PEG fundido junto con la mezcla adquiere una consistencia pastosa. Si esta se agita hasta enfriarse, la mezcla de polvos tomará la forma de granulos. Naturalmente, este último método está restringido para ser usado en casos donde las sustancias activas resisten calentamientos de hasta 70°C y donde las cantidades de PEGS permisibles son altas en función del grado de desintegración de la tableta (por ejemplo en pastilla).

Los PEGS como un agente auxiliar en el recubrimiento de tabletas

El uso de los PEGS en el recubrimiento de tabletas partió con un proceso de aplicación del PEG 6000 en solución caliente con etanol, así se ahorra un tiempo considerable comparado con el recubrimiento con azúcar. Las tabletas sin azúcar son también útiles para los diabéticos (26).

Se ha encontrado que el PEG 6000 tiene como propiedad adicional la de impartir un mejor lustre a las tabletas (27).

Durante los años transcurridos, desde que el uso de los PEGS como componentes o aditivos en los medicamentos fueron autorizados, se han desarrollado algunas aplicaciones técnicas para la manufactura de tabletas; algunas de ellas incluyen por ejemplo, el recubrimiento de tabletas libres de azúcar, cinco desarrollos incluyen al PEG 6000 como componente de una formulación en las cuales se combina con acetato-ftalato de celulosa. Los PEGS también se pueden combinar con PVP (Polivinilpirolidona). En el proceso Wurster la adición de un PEG al compuesto recubridor es de una considerable importancia (28).

Como un agente específico de amarre (aglutinante), este hace a las pinturas de gravados claramente visibles cuando usa dióxido de titanio como un agente opacificante. Los PEGS también dan una apariencia de suavidad a las superficies. En el recubrimiento de películas con dispersiones de resinas acrílicas, la adición de PEGS sólidos (por ejemplo PEG 6000) se controla el grado de permeabilidad de la película (29). envolvente (29).

Cuando se usan suspensiones de azúcar como recubrimientos; existe una tendencia indeseable para que las tabletas se hagan grumos durante el proceso de secado. Esto se puede prevenir por la adición de pequeñas cantidades de un PEG de alto peso molecular como el PEG 6000 u otros de mayor peso molecular, hasta el 350000. Si el PEG se esporea como un agente antiapelmasante o antigrumos en solución acuosa en un punto apropiado durante el reproceso de recubrimiento, esto puede ser acortado considerablemente.

El tack (o pegejosidad) puede también ser eliminado por medio de la adición de una pequeña cantidad de PEG, directamente sobre la suspensión. Las tabletas entonces no se adhieren una a otra ni tampoco a las superficies de los recipientes mezcladores.

En base a esta propiedades se ha desarrollado un procedimiento de recubrimiento a alta velocidad y este ha sido adaptado ampliamente en la industria (30).

Incompatibilidad con medicamentos

La incompatibilidad de los PEGS con ciertos medicamentos a menudo es discutida en términos de su capacidad para formar compuestos complejos (31).

La posibilidad de formar compuestos de adición, lo cual se debe al oxígeno configurado en forma de éter en los PEGS, también se ha discutido de acuerdo con sus propiedades. La excelente solubilidad en agua de los PEGS y su atinada capacidad para disolver un gran número de derivados fenólicos es uno de sus factores sobresalientes que los implican en un sinnúmero de usos. Ya que estos compuestos complejos a menudo dependen de su concentración, son irreversibles, y en suma, son frecuentemente afectados por la presencia de agua, no es fácil establecer las secuencias de la formación de los complejos. Es necesario llevar a cabo las pruebas en cada caso en particular para establecer el momento en que la sustancia ha sido inhibida (32).

En ocasiones puede ser deseada una liberación retardada de la sustancia activa a partir de su complejo partiendo desde un punto de vista biofarmacéutico (33). En la práctica se sabe que en la formación de complejos de los PEGS con algunos medicamentos se lleva a cabo.

Sin embargo, la formación de algunos de estos complejos son indeseables, como por ejemplo esta el caso de los complejos formados con la bacitracina y penicilina G y W debido a que se llega a una completa desactivación de las mismas, para la sulfoniltiocarbamida (evolución de sulfuro de hidrógeno), ácido acetil salicílico (liberación de ácido salicílico, debido a una transesterificación) y también para algunos casos en los que la deformación es indeseable (34).

En la literatura más reciente se dan reportes sobre la inactivación del fenobarbital por los PEGS, no obstante que no existe inactivación en el caso del ácido barbitúrico, del ácido dietilbarbitúrico y el fenobarbital. Las principales sustancias capaces de formar precipitados con los PEGS en solución acuosa a concentraciones específicas son, el fenol, los cresoles, el resorsinol, ácido salicílico, el B-naftol, Taninas y yoduros de potasio.

Cosméticos

El hecho de que los PEGS son realmente solubles en agua, no volátiles, y sustancias no grasosas y ampliamente conocidas por su compatibilidad con la piel, hacen a estas sustancias ideales para ser incluidas en las formulaciones de un sinnúmero de productos cosméticos como por ejemplo:

Lugar de aplicación	Producto
Cabeza	Cremas limpiadoras, humectantes, de noche, shampoos y enjuagues.
Ojos	Delineadores, sombras, crema para párpados.
Labios	Lápiz labial, crema contra la rese- quedad.
Barba	Espumas rasurar, lociones para des- pues del afeitado.

Lugar de aplicación	Producto
Cuello	Cremas para el cuidado de la piel.
Cuerpo	Cremas para manos y cuerpos, locio- nes refrescantes, crema contra la resequedad .
Pies	Cremas medicinales contra el pie de atleta, microbicidas y micoticidas.
Zonas genitales	Cremas y productos para la higiene y limpieza íntima.
Boca	Enjuagues Bucales, pastas dentales.

Los PEGS presentan la gran ventaja de que presentan varios estados a lo largo de toda su serie homologa, ya que por ejemplo se cuenta con productos líquidos, semisólidos y sólidos, por estos es posible

seleccionar el grado adecuado para cada formulación. Una información más detallada sobre diferentes formulaciones se dará al final del presente estudio. Es también importante señalar cierta bibliografía de manuales y literatura especializada editada por investigadores así como por casa fabricantes de productos cosméticos las cuales dan consejos y proporcionan recetas para llegar a formular diferentes tipos de cosméticos. Habrá que hacer hincapié en que dichas formulaciones son una mera guía para el técnico, químico o ingeniero formulador ya que dichas fórmulas deberán adecuarse tanto por disponibilidad de materias primas locales, así como en algunos paso del proceso. Polioles S.A. de C.V. a través de su servicio de ventas técnico ofrece al usuario toda la asesoría técnica para llegar a la formulación deseada por el cliente así como también corregir o mejorar formulaciones ya hechas y/o recomendadas por otros fabricantes, así como también minimizar costos y optimizar calidad de los mismos (35).

Crema Lociones y Lociones faciales

En las cremas así como en todos los productos que tienden a researse, los PEGS juegan un papel importantísimo, ya que estos al ser incluidos en las formulaciones de tales productos, realizan un efecto de estabilización de la humedad además de un efecto de acondicionamiento sobre la piel tratada. Después de la aplicación dejan una sensación de suavidad muy similar a la que dejan los aceites, pero con la diferencia de que no se tiene la sensación grasosa. En las lociones y las lociones faciales los PEGS tienen una función adiciones de dar un efecto lubricante no graso y estabilizador del perfume.

Sticks Desodorantes, Perfumes y Repelentes de insectos

Los PEGS son portadores ideales para el estearato de sodio y del hidroxiacetato sódico y de aluminio; por esta razón sin etanol o isopropanol, no son volátiles lo que permite un control real del ingrediente activo desodorante, perfume y repelente de insectos. Los PEGS

mas usados para estos productos son del PEG-200 al PEG-600. En estos y en otros casos los PEGS prueban ser de gran efectividad como solubilizador de algunos activos tales como el hexaclorofeno, ftalato de dimetilo y el penta hidroxicloruro de aluminio.

Lápiz Labial

Los PEGS se pueden usar en los lápices labiales como agentes solubilizadores de la tetrabromo fluoroseína y sus derivados. De acuerdo con los datos ya antes mencionados, la solubilidad en los PEGS, específicamente en el PEG-400, es de un 10%. Cantidades superiores a esta deberán evitarse ya que como son muy solubles en agua, los colores tienden a desvanecerse.

Pasta Dentales

Debido a que los PEGS no son tóxicos ni irritantes tanto a la piel como de mucosas, ellos reúnen los requisitos para ser incorporados en las pastas dentales, donde su principal función es mejorar la consistencia y la estabilidad de almacenamiento. Así, la glicerina y el sorbitol se pueden reemplazar por PEGS dentro de las formulaciones de pastas dentales. Conforme se incrementa el peso molecular, el ligero sabor amargo de los PEGS puede ser fácilmente contrareestado con saborizantes dulces.

Los PEGS han demostrado ser ampliamente útiles en la producción de pastas dentales transparentes. Usando los PEGS el índice de refracción de la mezcla, que usualmente contiene una alta cantidad de ácido Silicico, se pueden ajustar para ajustar tanto como para mejorar la transparencia (36).

Jabones Pastas Limpiadoras para Manos y Detergentes de Barra

Los PEGS especialmente el PEG-20000 es altamente apreciado como auxiliar de molienda en la manufactura de jabones de tocador. No solamente facilitan la plastificación mecánica, sino también mejoran la apariencia de los contornos de la pastilla, también estabilizan el aroma

y previenen que durante el almacenamiento la pastilla se reseque y se haga quebradiza. La acción intrínseca de limpieza de los jabones se mejoran sin afectar sus características.

Los PEGS proveen que las pastas para la limpieza de las manos se resequen y además dejan una sensación de suavidad placentera sobre la piel una vez que han secado.

Con los PEGS también se pueden producir cremas suaves para el rasurado. Se pueden moldear o prensar jabones en bloques (detergentes de pastilla) cuando los PEGS se incorporan dentro del rango de peso molecular entre 1500 y 20000 son de gran utilidad ya que son productos que se solubilizan rápidamente en agua (37).

La capacidad de solubilidad en el agua se puede ajustar según los requerimientos, con la adición de una pequeña cantidad de alcohol etílico.

Productos para el Cuidado del Cabello y Cara, y Productos depilatorios

Los PEGS han demostrado ser de gran utilidad como aditivos para mejorar la consistencia de los productos no grasos para el cuidado del cabello, para mascararas faciales y productos depilatorios. Es un factor esencial de estos productos el que puedan ser lavados y eliminados fácilmente con agua después de que estos han sido usados; dicho requerimiento es completamente satisfecho por los PEGS.

Sprays para el Cabello

La eficiencia de lacas y fijadores en Spray para el cabello se basa en las resinas sintéticas tales como los derivados de celulosa, alcohol polivinílico, etc. Los PEGS son de gran utilidad en estos productos y que actúan como plastificantes, evitando la molesta formación de "caspa", dando un efecto antiestático y además proveen de una película fina y homogénea (38).

Aceites para Baño y Baño de Burbujas

En la formulación de productos para el baño tales como el aceite, o baños de burbujas los PEGS sirven como agentes solubilizantes de los ingredientes activos y de los productos químicos-aromáticos constituyentes de los aromas. Además mejoran la consistencia y promueven la compatibilidad con la piel.

Tableteado de Productos para la Limpieza de Dentaduras y Cabello

Los PEGS son excelentes agentes de cople, para las sales de baño, shampoos y limpiadores de dentaduras, cuando estos van a ser prensados para formar tabletas. Seleccionando el grado de PEG adecuado, por ejemplo el PEG-4000 o el PEG-20000 polvos, e incorporando las cantidades adecuadas, el grado de disolución se puede controlar tanto como se requiera.

Una gran ventaja que tienen los PEGS en todas las especificaciones cosméticas es que no son productos nutrientes para los microorganismos y no son sensibles a la oxidación. Consecuentemente tales formulaciones presentan grandes beneficios. Los PEGS naturalmente están libres de bacterias en el momento de ser manufacturados. Otros compuestos cosméticos que si son sensibles a los microorganismos, deben de ser protegidos por antioxidantes o preservativos. Cuando los derivados del fenol como el PHB se usan como preservativos, forman complejos con cualquier PEG que este presente en la formulación, dando como resultado una pequeña inhibición en el efecto germicida (39).

Un efecto similar se observa en la presencia de emulsificantes no iónicos, que por supuesto es mucho mas pronunciado.

Aparte de otras múltiples combinaciones de productos con un amplio rango de efectividad a amplios rangos de PH, compuestos como las sales cuaternarias de amonio, como es el caso del Cloruro de Alquil dimetil Bencil Amonio ha demostrado tener una gran efectividad (40).

Existen publicaciones sobre la selección de el preservativo adecuado junto con la información sobre concentraciones requeridas (41).

Industria Textil y de Cuero

En la manufactura de auxiliares para la industria textil y del cuero se usan ampliamente los PEGS principalmente en forma de ésteres de ácidos grasos, ya anteriormente se han mencionado el gran número de posibilidades de esterificación de los ácidos grasos con los PEGS. Los tensoactivos no iónicos obtenidos por otra vía se usan principalmente en la siguiente forma:

Industria Textil

Para la preparación de suavizantes, antiestáticos, spin-finish, agentes acondicionadores, emulsificantes, agentes humectantes, limpiadores, lubricantes, aceite de enconado, aceites enfriadores para mecanismos de maquinarias que trabajan a altas velocidades, agentes de acabado de fibras no tejidas...etc.

Industria del cuero

Agentes de limpieza en el desengrasado del cuero, auxiliares para el acabado impregnación y textura. Las características mas importante de estos productos es su efecto lubricante y suavizante; las propiedades de limpieza y humectantes son menos pronunciadas, por ejemplo, en los éteres de poliglicol, que realmente se obtiene por etoxilación directa de alcoholes grasos. Así, es la cadena grasa la que determina el efecto final deseado sobre los textiles y el cuero. El principal propósito de hacer la esterificación con PEGS es por lo tanto hacer al componente lipofílico soluble en agua o al menos dispersable, debido a que virtualmente todos los procesos se llevan a cabo en medio acuoso. El largo de la cadena poliglicolica incorporada nos dará el grupo hidrofílico y por lo tanto el grado de solubilidad en agua. Los PEGS con

pesos moleculares arriba de 600 y mas de 1000, son usados como componentes para la esterificación solo en casos excepcionales.

Bajo ciertas condiciones los PEGS líquidos y sólidos se pueden también usar para el tratamiento de textiles. Los PEGS poseen propiedades de suavidad, acondicionamiento y lustre, proporcionan también un efecto antiestático. Los efectos son naturalmente de bajo efecto de lavado es por esta razón que proporcionan un buen poder de absorbencia en los diferentes artículos.

En la tintura textil se usan solamente en casos excepcionales, por ejemplo como agentes solubilizantes o dispersantes; generalmente se prefiere el etilenglicol como sustitutos del glicerol.

Para usos como suavizantes, existen en el mercado algunas formulaciones en las cuales los PEGS están integrados; ya sea solo o en forma de ésteres, dichos productos se comercializan bajo nombres o marcas registradas de las empresas comercializadoras, tal es el caso de los productos como la cera WL, Ceraninas WN, Belsoft etc.

PEGS en la Industria del Hule

Los PEGS con pesos moleculares del 4000 al 20000 son excelentes agentes auxiliares para el moldeo además proveen la lubricación necesaria durante el proceso de vulcanización, y por lo tanto aseguran que los artículos moldeados se puedan remover fácilmente de los moldes. Otro beneficio es que dan al producto terminado un acabado atractivo, que en el caso de los artículos de color negro los hace distinguir por darles un aspecto suave. El grado preferido para artículos industriales de hule de todos tipos de PEG es el E-20000 usado normalmente a una concentración de 0.4% en solución acuosa (4g/l). Esta solución que idealmente debe prepararse con agua destilada o desmineralizada también con agua condensada, se esprea dentro del molde de vulcanización por medio de una pistola que forma una delgada película.

Un exceso de humedad en el molde puede causar dobleces por un intenso efecto liberador. Los PEGS no contienen componentes que formen cenizas y por lo tanto no dejan residuos en los moldes.

Los PEGS son útiles en el moldeo y lubricación de hule natural y de toda clase de hules sintéticos; ya sean en artículos duros o blandos. En el sector hulero de fabricantes de llantas, a menudo se combinan con otros componente para producir agentes auxiliares especiales para el moldeo. Concentraciones mas altas se emplean para moldes espumados, por ejemplo 5% de PEG 4000 en solución acuosa.

Ventajas en el procesado del hule

Como los aceites minerales, los PEGS son altamente compatibles con el hule. Ninguno de los varios componentes usados en la industria hulera es atacado por los PEGS, ni la calidad del hule aún cuando el PEG sea incorporado en forma directa.

Los PEGS no dejan ninguna película sobre la superficie que pudiera causar algún problema en subsecuentes tratamientos como puede ser el laqueado.

Los PEGS pueden eliminarse fácilmente con agua en productos donde se requiera alta pureza del producto acabado; como por ejemplo en artículos farmacéuticos de hule.

Como lubricantes los PEGS son completamente no volátiles, aún cuando se calientan, además son fisiológicamente inocuos y tienen una excelente compatibilidad con la piel cuando son usados.

Artículos de Hule de Pureza Grado Alimenticio

Bajo la legislación alemana sobre alimentos, los PEGS están aprobados sobre la base de ciertas recomendaciones como auxiliares en el procesamiento, lubricación y moldeo de artículos para el consumo de alimentos, ya sean estos de hule natural o sintético.

Lubricantes para Bolsas de Aire y Vejigas

Los PEGS líquidos, particularmente el PEG 400, así como el PEG 1500 tipo unguento y sus soluciones acuosas de los PEGS sólidos, son útiles como lubricantes para bolsas de aire y vejigas, las cuales son usadas comúnmente en la industria llantera. Los PEGS como lubricantes a menudo se combinan con otros componentes como por ejemplo mica en polvo que ayuda a escapar el aire atrapado. El PEG solo o con aditivos especiales se puede usar como lubricante para facilitar la extracción de la llanta.

Agente Auxiliar para el Proceso del Látex

Cuando los textiles se vulcanizan, se pueden usar los PEGS como agentes auxiliares directos en el proceso de aplicación del látex. Un PEG altamente útil es el PEG 1500 tipo unguento como el Lanogen 1500 que se adiciona aproximadamente a un 5% en peso sobre el hule sólido contenido en el látex.

El PEG sirve como lubricante en el proceso de enrollado, y como un agente que previene que el látex se pegue en los rodillos.

Activador de la Vulcanización para Cargas Reforzadoras

El PEG 20000 y el 6000 son particularmente útiles para ciertos grados de hules que contienen cargas (por ejemplo el ácido silícico finamente dispersado). Los PEGS actúan como dispersantes de las cargas en el proceso de mezclado y aún más, actúan como agentes activadores aceleradores de la vulcanización. Las cantidades apropiadas y aconsejables para ser usadas oscilan entre el 4 y el 10% de PEG sobre el peso total de la carga utilizada.

El efecto del PEG sobre el producto terminado es el de incrementar la resistencia a la tensión, el moldeo y la resistencia al lagrimeo o llorado.

Medio de Transferencia Calorífica

Los PEGS del 400 al 1500 se pueden usar como medios de transferencia calorífica en cantidades pequeñas, las unidades de vulcanización calentadas eléctricamente y por baños de inmersión para la vulcanización de artículos de hule bajo presión atmosférica. El baño líquido se puede hacer térmicamente estable agregando de 1 al 3% de fenil alfa naftilamian.

Los PEGS en la Manufactura del Poliuretano

Como anteriormente se mencionó, los grupos hidroxilo terminales libres de los poliglicoles pueden reaccionar con diisocianatos para formar poliuretanos (PV). Los PEGS de diferentes pesos moleculares pueden ser por lo tanto ser usados como Polioles componentes para poliuretanos densos y espumados.

Los polietilén glicoles se emplean en la manufactura de prepolímeros (aductos de poliisocianatos y polioles) para espumas flexibles y elastómeros de poliuretano y como aditivos para los polioles en la manufactura de espumas de poliuretano ultra flexible.

PEGs para la Manufactura de Prepolímeros

Los prepolímeros se producen por la reacción química de un PEG, o por mezclas de poliéteres de PEG con un exceso de isocianato. La reacción se lleva a cabo en tal forma que deja libres grupos de isocianato. Esto no sucede sino hasta que una reacción final se lleva a cabo (espumación o formación del elastómero se lleva a cabo por una evolución de calor considerablemente menor). Estos dos procesos ofrecen más posibilidades de variación en las propiedades del producto.

PEGs como un Poliol Aditivo

La síntesis de espumas de poliuretanos se puede modificar por la adición de un PEG en tal forma que se puede producir una celda abierta muy

flexible y altamente elástica, como por ejemplo para tapicería. Para producir espumas de poliuretano ultraflexible, se pueden agregar el PEG-1500, el 600 o mezclas o mezclas de estos dos al polirol comercial basado en oxido de propileno, las cantidades pueden variar de un 2 a un 10% en peso basado en el poliéter usado.

Espumas extremadamente flexibles de peso ligero con buena resistencia se pueden producir combinando el PEG 1500 o el 600 con 10 a 15 partes de Frigen 115, relacionado a 100 partes pero de polirol incluyendo el PEG.

Debido a que los PEGS tienen excelente solubilidad en agua, ellos se pueden introducir en la mezcla de reacción como una solución concentrada en la cantidad de agua requerida, preferiblemente antes de la reacción (42).

La acción lubricante del PEG disminuye la necesidad por una lubricación especial del contador de la bomba. Los PEGS son compatibles con la mezcla convencional de activadores, pero el silicón comúnmente usado se debe bombear y medida separadamente.

PEGS en la Industria Cerámica

Agentes Plastificantes y Unidores para cuerpos Cerámicos

Los PEGS del 4000 al 20000 reúnen los siguientes requisitos en la manufactura de prensados basados en esteatita y como unidores temporales en los cuerpos de cerámica:

- 1).-Distribución fácil y suave en los cuerpos cerámicos, ya sea por mezcla seca como PEGS en polvo o en solución acuosa, y si es necesario seguido de un espreado en seco.
- 2).-Buenas propiedades plastificantes.
- 3).-Buena acción lubricante en el procesado, extracción y moldeo por inyección sin producir ninguna pegajosidad en el moldeo.

4).-Incremento en la potencia del prensado

5).-Horeado uniforme sin producción de residuos ó vapores.

Las propiedades eléctricas de los aisladores de cerámica se debe en parte a la adición de un PEG.Usualmente la adición de una cantidad tan pequeña como del 1% de algún PEG-20000 es suficiente para plastificar el cuerpo adecuadamente por extracción.El oxido de cerámica espreado en seco requiere un contenido de un 4% en promedio, mientras que por inyección las adiciones deben de ser considerablemente mas altas sin causar algún efecto adverso en las propiedades eléctricas (43).

Plastificantes para Materiales Férricos

Como en el caso de los cuerpos de cerámica, el efecto plastificante de los PEGS, se usa con buen efecto en la manufactura de materiales férricos.En estos casos se usa PEG-1000 en cantidades de 5% o mas tanto como se aumente el peso molecular.

Tintas para Screen-Process y Agentes Colorantes

para Vidrio y Cerámica

Mezclas de los PEGS líquidos son útiles para el preparado de tintas para Screen-Process por ejemplo para el pintado de cerámica.Seleccionando el glicol adecuado y agregando agua, la higroscopicidad de la tinta para el pintado se puede variar en un amplio rango.

La adhesión de los materiales vitreos se incrementa por la adición de un PEG de alto peso molecular (pesos moleculares que van desde el PEG 6000 hasta el 20000).

Si una parte de PEG 6000 fundida se mezcla con 5 partes de un agente colorante vitreo o cerámico, el resultado es una mezcla que,

cuando se solidifica, se puede aplicar como una pintura con agua y cepillo.

Su consistencia suave también hace a esta útil para colores transparentes. Los colores basados en PEGS son realmente gravables y son útiles en las técnicas por fragmentación. Cuando se calientan cerca de los 450°C, los PEGS se queman completamente sin dejar ningún residuo o depósito de carbón.

Los PEGS como Plastificantes para Abrasivos y Productos

industriales

Como en el caso de los cuerpos de cerámica, los PEGS del 6000 al 20000 se usan para plastificar y como ligantes para abrasivos debido a que estos realmente se queman sin dejar residuos.

Los PEGS también tienen un efecto benéfico sobre la estructura de los materiales. Adiciones de un 1 al 2 % de PEG 20000 en relación al peso de la dextrina usada, mejora las propiedades de libre flujo de los granulos en las maquinarias automáticas de prensado.

En la extracción del cemento y asbestocemento, aún la adición de pequeñas cantidades de PEG (del 1% o menos de PEG 20000) tienen un efecto plastificante y dan una superficie suave. Al mismo tiempo el lagrimeo y desgaste sobre las herramientas de acero se reduce. La adición de PEGS tienen un buen efecto lubricantes e incrementa la capacidad de trabajo de las materias de cemento en las lechadas a presión.

PEGS en detergentes y limpiadores

Detergentes Enzimáticos

Las enzimas proteolíticas están siendo usadas mas y mas frecuentemente en agentes de penetración y detergentes para trabajo pesado. Por prilado (granulación por espreado) de mezclas de PEG-Enzimas

es posible producir un concentrado de enzimas virtualmente libre de polvo que realmente se puede medir y no presenta riesgos cuando se maneja manualmente (44)

Los principales grados usados en esta aplicación son los PEGS de alto peso molecular con puntos de fusión entre 50-60°C. Uno de los grandes beneficios que presentan los PEGS es su distinto poder estabilizador sobre las enzimas (45).

La adición de PEGS líquidos a PEGS en estado de unguento bioactivan los detergentes enzimáticos mejorando grandemente su estabilidad al almacenamiento (46).

Limpiadores

El hecho de que los PEGS sean componentes usuales de los limpiadores, no importando que no tengan propiedades detergentes, se debe principalmente a los siguientes factores:

Los componentes activos detergentes en estos productos se ven reforzados por el poder solvente de los PEGS. En las fibras textiles presentan una textura suave y placentera al tacto. Cuando se agrega a las cremas para limpieza y lavado de las manos, la alta compatibilidad de los PEGS con la piel tiene un efecto benéfico sobre esta aún si la pasta contiene detergentes y abrasivos agresivos, sin impartir efectividad en la limpieza.

Los PEGS no son sensibles a los electrolitos y son compatibles con los ácidos comúnmente agregados a los limpiadores.

Como portadores y ligantes, los PEGS ofrecen la ventaja de que se pueden seleccionar en un amplio rango de peso moleculares de acuerdo a la consistencia de las preparaciones producidas para ser realmente ajustadas al acondicionamiento deseado. Los PEGS facilitan la remoción de los limpiadores utilizados, ya que pueden ser removidos simplemente con agua.

Los PEGS sólidos con un peso molecular de 4000 o más son ampliamente usados en la manufactura de auxiliares de enjuague tableteado y en limpiadores de W.C..La solubilidad en agua de los productos terminados se puede ajustar a los requerimientos deseados agregando pequeñas cantidades de productos insolubles tal como el ácido esteárico o alcohol etílico.

Aparte del uso de los PEGS en los limpiadores para manos, los PEGS se usan también como aditivos para limpiadores de metales y agentes de pulido.

PEGS en el sector de lubricantes

Como lubricantes sintéticos, los PEGS pertenecen al grupo de los polialquilen glicoles donde también se incluyen los polipropilenglicoles y los copolímeros de oxido de etileno y propileno así como sus mono y diésteres (47).

Nosotros daremos atención al amplio rango de poliglicoles con los que contamos.

Serie de poliglicol P 41

Lubricantes viscosos solubles en agua, para sistemas acuosos.

(pluracol V-10)

Serie de poliglicol B11

Poliglicoles solubles al agua (Pluracoles W)

Serie de poliglicol B01

Poliglicol insolubles en agua (Pluracoles O)

En cada una de estas series existe una amplia gama de viscosidades.Una característica común a todos los poliglicoles es su excelente característica de viscosidad-temperatura, esto hace que estos productos sean insensibles al esfuerzo de corte, aún bajo cargas muy severas.A altas temperaturas, los PEGS se descomponen completamente sin dejar residuos como son los lodos o carbón.Con inhibidores adecuados (aminas aromáticas, fenoles, fenotiazina) se logran lubricantes con excelentes propiedades a altas temperaturas.

Además, todos los poliglicoles tienen buenas propiedades lubricantes en condiciones de fricción forzada. El uso de los PEGS en el sector de lubricación esta básicamente restringido a los grados líquidos, PEG-200, 300 y 400. También son usados en casos donde la solubilidad en agua, seguridad fisiológica y compatibilidad con la piel son esenciales. Debido a su bajo punto de solidificación (-50°C) el PEG-200 es útil para la lubricación a bajas temperaturas (por ejemplo martillos pneumáticos).

Los PEGS son particularmente utilizados para todo tipo de lubricación en hule, debido esto a que no atacan ni producen hinchamientos en el hule natural ni en los diferentes tipos de hule sintético.

Trabajo de Metales

Debido a la solubilidad en agua de los PEGS, los productos que contienen PEGS pueden ser fácilmente lavados después de haber realizado el trabajo en metales. así se mejora la superficie tratada (para el pintado ó electroplatinado) para ser posteriormente eliminada de inmediato sin ningún trabajo laborioso de limpieza.

En el trabajo de los metales en frío, los lubricantes conteniendo soluciones acuosas de PEGS sólidos tienen la ventaja de que disipan bien el calor y pueden enjuagarse fácilmente.

Los PEGS son útiles también para el pintado de las tuberías y para el pintado de las secciones que han sido desincrustadas mecánicamente.

Las soluciones acuosas de PEG-400 se puede usar en el rolado de bloques de Aluminio. El PEG-600 por ejemplo es útil para el pintado a fondo de material catódico debido a que los PEGS están libres de azufre y otros venenos catódicos. El proceso de recubrimiento por moldeo de precisión de metales puede ser variado de una manera interesante agregando una mezcla de una cera tipo soluble tal como un PEG-4000 y mica (48).

La impregnación de abrasivos con PEGS de alto peso molecular cierra los poros y mejora la acción de lubricación en el pulido de metales suaves tales como el Cobre y el Aluminio. Los polietilenglicoles desde el 1500 hasta el 4000 se usan como ligantes para la fabricación de pastas para pulido (49).

La insensibilidad de los glicoles a los electrolitos los convierte de gran utilidad como aditivos de baños de electroplatinado. Aún con pequeñas adiciones de PEGS de alto peso molecular en procesos de estañado y cobrizado se asegura un buen depósito de metal sólido y brillante. En el electroplateado del aluminio y del acero inoxidable, pequeñas cantidades de PEGS se adicionan para producir una superficie brillante y atractiva.

Tratamiento en la Madera

Estabilización dimensional de la madera

Incorporando un PEG a las células de la pared de la madera, es posible prevenir que la madera se contraiga conforme esta se seca y así se produce una estabilización dimensional de la madera (50).

Gracias a que los PEGS no son volátiles, la madera mantiene permanentemente y sin variación sus dimensiones. Sobre los numerosos componentes solubles al agua que se pueden usar, los polietilenglicoles en el rango de pesos moleculares de 1000 a 2000 son los que presentan mayores ventajas. La moderada baja higroscopicidad de esos productos que son sólidos a temperatura ambiente, hace que se logre una alta estabilidad dimensional. La madera verde se puede impregnar por inmersión en soluciones acuosas de PEGS bajo un periodo de varias semanas.

La madera secada con aire es mejor tratada en procesos combinados de vacío-presión. Por ejemplo, el nogal se le puede dar casi una completa estabilidad dimensional sumergiendo esta en una solución aproximadamente al 50% de PEG 1500 en tal forma que absorba casi el 45% de PEG (51). Este proceso tiene dos ventajas:

a).-La madera tratada con PEG se puede secar a altas temperaturas sin que presente torsión ni se haga quebradiza.

b).-Como resultado del tratamiento, la madera es mas fácil de cortar y trabajar cuando va a ser finalmente utilizada.

Impregnando moderadamente la madera en forma de tablas y tablones o tratando todo el tronco de los árboles presentan dificultades propias de los largos tiempos de impregnación requeridos. Los artículos propios para la impregnación son, por lo tanto, aquellos que sean de pequeñas dimensiones tales como bloques de parquet para pisos y artículos fabricados manualmente. Otra de las ventajas es que la madera se conserva junto con el PEG. Del sinnúmero de aplicaciones que pueden tener los PEGS en la industria de la madera esta la de esprear los bordes de la madera fresca con un PEG líquido como el 200 o el 400 como para prevenir las rajaduras.

Los productos apropiados para pegar la madera impregnada con PEGS son los pegamentos a base de resinas polivinilacrílicas reforzadas, la goma Kaunt y las resinas epoxi libres de solventes. Ya que los PEGS tienen un efecto suavizante sobre las superficies de recubiertas, se prefieren los recubrimientos de poliuretano para el tratamiento de las superficies (52).

Conservación de Hallazgos Arqueológicos en Madera

La esencia de conservar maderas viejas húmedas, es contrarestar el peligro de la desintegración o resequedad y permitir que la madera sea manejable incorporando un PEG (53)

Los grados mas adecuados para esta aplicación son los PEGS del 1500 al 3000, los cuales se pueden también usar en soluciones acuosas. Los hallazgos en madera que van a ser conservados se colocan en una solución acuosa al 20% de PEG y se mantiene a 60°C durante varias semanas. Conforme el agua se evapora, esta se reemplaza continuamente con

mas PEG en solución hasta que finalmente la madera esta estabilizada por el PEG concentrado.Los objetos tratados de esta manera mantienen su apariencia mas natural.Este método ha sido sucesivamente utilizado sin ningún conocimiento para la conservación de tallas de madera en la sal de Samas.Los PEGS también se utilizan en la conservación de navíos(54).

Los PEGS como Humectantes de las Películas de Celulosa.

Los PEGS líquidos se usan principalmente para la producción de películas de celulosa, debido a sus invaluable propiedades como humectantes y plastificantes, esto se debe a que:

- 1.-Poseen una balanceada higroscopicidad.
- 2.-Son productos no volátiles
- 3.-Poseen una transparencia absoluta
- 4.-Poseen un efecto peptizante sobre los componentes de las resinas de la viscosa.
- 5.-Poseen un efecto de anclaje sobre las lacas de nitrocelulosa
- 6.-Imparten estabilidad dimensional.
- 7.-Son inocuos al organismo debido a su compatibilidad fisiológica
- 8.-Poseen una perfecta compatibilidad con la piel.

De acuerdo con las regulaciones Alemanas sobre películas de celulosa (Bundengesundheitsblatt,4 de febrero 1972), estas pueden contener hasta un 15% de PEG.El PEG se puede mezclar con otros humectantes comúnmente usados en las películas de celulosa.El PEG-300 es preferido por el grado PVT. (Plain Untreated,Transparent), el cual se usa ampliamente para la manufactura de cintas adhesivas.Para esta aplicación especial se requiere un grado especial que no amarillente de acuerdo con los requerimientos de la prueba Sidac(Sidac Test)

Modificadores de Viscosa

Además de las aminas etoxiladas, los PEGS de 400 al 4000 tienen una gran importancia como modificadores en la producción de celulosa regenerada de alta tenacidad (55).

Generalmente, los dos tipos de modificadores se usan juntos debido a que los PEGS son complementarios de las aminas grasas etoxiladas. Debido al protón receptor, el PEG agregado a la viscosa en el proceso del hilado (spinning) efectúa una acidificación limitada. Como modificadores, los PEGS mejoran los filamentos de celulosa dándoles una estructura de piel con reducida tendencia al hinchamiento y un alto poder de humectación así como resistencia a la resecación; estas propiedades se requieren para el rayón industrial utilizado en la fabricación de llantas, para rayones textiles de alta tenacidad y para fibras de rayón de alta tenacidad.

A no ser que existan factores determinantes para la selección, se aconseja considerar el PEG 1500 primero y alternativamente el PEG 400 ó 600. Esto sin embargo, no excluye otros grados de PEGS, como por ejemplo el PEG-1000 ó el 3000 para ser considerados como modificadores disponibles. Los PEGS se pueden agregar a la viceversa durante la etapa de disolución, de preferencia en el mezclador secundario, o justamente antes del hilado. Las cantidades agregadas van de un 1% al 3% en relación al peso de la celulosa. La cantidad total de modificadores debe considerarse sin considerar estos, el PEG deberá de ser usado como un modificador junto con las aminas grasas etoxiladas. Arriba de la mitad del total del contenido de modificador puede ser de PEG. Deberá de hacerse notar que las combinaciones de PEG-1500 con una amina grasa etoxilada tiene ventajas bajo ciertas circunstancias. La peptización de los componentes de la resina en la viscosa por los PEGS.

Industria Papelera

Los PEGS se pueden emplear para mantener varios grados de humedad en el papel así como diferentes consistencias, por ejemplo papel fotográfico, papel carbón o papel resistente a las grasas.

Los PEGS líquidos del 200 al 600 previenen al papel de excesiva resequedad y en comparación con el glicerol son menos higroscópicos y no volátiles. Los PEGS tienen la propiedad de no migrar además de una gran retención del agua. A diferencia de otros humectantes, no incrementan el endurecimiento ni el amarillamiento aún después de varias operaciones de secado. Bajo la ley alemana de alimentos (Bundergesundheitsblath, 2 april 1971) los PEGS están aprobados para ser usados como humectantes para papel, papel carbón, y papel para empaque de alimentos.

Tanto como los grados líquidos, se usan a menudo mezclas de los grados líquidos y sólido (ejemplo PEG-400 y PEG-1500 en la relación 1:1) se pueden aplicar del 1 al 5% en solución acuosa.

La cantidad aplicada esta regida por el peso por metro cuadrado, El batido y la composición del material. La solución se puede aplicar con cepillos remojados en esta, a través de de inmersión ,espreado etc. Cuando se agregan al papel sanitario, y en guatas o entretelas, mezclas de PEG-400 y PEG-1500 en la relación 1:1 se mejora la suavidad al tacto.

Los PEGS de otros pesos moleculares como del 600 al 20000 influyen en la consistencia la facilidad de esreado de los compuestos cubrientes (almidones modificados, barita pigmentos) y también facilitan el calandreado del papel. Ellos tienen un efecto beneficio sobre la suavidad de la superficie (56).

La adición de PEGS puede producir un efecto liberador que, por ejemplo, previene la adhesión de recubrimientos coagulados a los

rodillos o facilita la remoción o transferencia de los recubrimientos. La adición de PEGS mejora la impregnación de los papeles engomados y fotográficos contrarestando la tendencia a enrizarse (57).

También hace que las gomas a base de dextrina sean fácil de perforar. Debe hacerse hincapié, que el nivel de adhesión en los adhesivos puede reducirse con los PEGS. Debido a la insolubilidad en hidrocarburos alifáticos, los PEGS incrementan la resistencia a la impregnación de las telas a los aceites minerales y gasolinas.

Colores y Tintas

Las propiedades de los PEGS de mayor importancia en el sector de colorantes es su solubilidad en agua, su higroscopicidad y su poder de disolución del colorante, poder de fijación y sus características de evitar la formación de grumos. Estas propiedades, algunas de las cuales son complejas, se utilizan en las siguientes aplicaciones:

1).-En los procesos de tintura a vapor o en húmedo, los PEGS del 200 al 400 además del 1500 regulan la absorción de humedad, previniendo de esta manera que la tintura se lleve a cabo antes de tiempo. La higroscopicidad del dietilén glicol normalmente usado para este fin se puede modificar con la adición de un 2 al 25% de PEG en relación con el humectante.

2).-La alta compatibilidad del PEG-6000 con el hule en cantidades que oscilan entre el 3 y el 5% se puede usar en tintas para flexografía. El poder de dispersión del PEG mejora el contraste, la brillantes y las propiedades de tintura.

3).-El asentamiento de las pinturas de arte (por ejemplo la adhesividad junto con la transparencia de la tinta) se puede prevenir espreando las pinturas con una fina película de una solución acuosa de PEG-4000 ó 6000. El mismo efecto se obtiene usando un PEG para tratar las betas internas de pinturas valiosas.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

4).-En el estampado con marco y en las tinturas textiles, los PEGS previenen el secado prematuro.

5).-Como portadores de color y humectantes, los PEGS se pueden usar por ejemplo en los bolígrafos, marcadores y tintas para estampado (58).

6).-La buena solubilidad de los PEGS en medios acuosos se puede usar con muy buen efecto cuando los pigmentos receptivos al agua y tintas para matizado van a ser manufacturadas.

7).-Los PEGS de alto peso molecular en forma de polvo pueden ser usados como ceras solubles al agua para ligar colores en forma de tabletas o pelets y para crayones. Dependiendo del tipo de pigmento, se usa de un 3 a un 5% de PEG 6000 en polvo junto con otros aditivos (tales como dextrina o goma arábiga). La calidad del polvo es útil especialmente para el tableteado de mezclas secas.

Los crayones de cera para ser usados en acuarelas contienen arriba de un 50% de PEG-6000 ó 10000. Los poliglicoles líquidos también son muy útiles para la manufactura de colores en pasta vendidas en tubos; en estas formulaciones se emplean los PEGS para provenir que las pastas se sequen y mejoran así su fácil aplicación y flujo.

La selección del PEG adecuado esta esta regida por la consistencia y la higroscopicidad deseada. Adiciones tan pequeñas de PEG (alrededor del 5%) tienen un buen efecto plastificante y acondicionador.

Aplicaciones Biológicas

Los PEGS se usan como agentes de fijación para preparaciones orgánicas, en la preparación de secciones histológicas microtomias. El PEG-4000 es útil para fijar preparaciones citológicas (59)

Otros métodos están basados en la apropiada compatibilidad de los metacrilatos y los PEGS (60). En la preparación de especímenes animales y órganos humanos, el PEG-1500 se puede usar en lugar de cera de

parafina. Cuando se usa el PEG, no existen cambios significativos en cuanto al estado natural de los objetos.

El PEG-20000 en polvo se usa como un dializador para la rápida identificación de soluciones biológicas de proteínas. Los PEGS de alto peso molecular en tubos de diálisis extraen el agua de las proteínas de una manera muy delicada (61).

Aplicaciones en la Agricultura

Agrotratamiento Antiapelmazante de Compuestos Fertilizantes

Granulados

Los fertilizantes granulados NP y NPK se tienen que proteger contra el apelmazamiento con un tratamiento adecuado. Al mismo tiempo el consumidor requiere que los granulos terminados sean sellados contra el polvo. Ambos requerimientos se pueden obtener recubriendo los granulos de fertilizantes con aminas grasas primarias en combinación con PEGS de alto peso molecular.

Las siguientes cantidades han demostrado ser de suma utilidad para compuestos fertilizantes:

500 a 1500 g/ton de PEG-6000 y 100 250 g/ton de estearilemina.

Dependiendo del procedimiento de manufactura, los fertilizantes NPK ó similares en composición química diferirán en el contenido de agua, análisis de tamizado, forma del grano y superficie. Esto explica las diferencias en cantidades requeridas para producir óptimos resultados. Sobre la base de los resultados obtenidos, este método no se recomienda para el acondicionamiento del nitrato amónico de calcio.

Método de Aplicación

Si existe un tanque con enfriamiento en la planta de producción, los granulos de fertilizante se pueden recubrir mejor en este tanque.

parafina. Cuando se usa el PEG, no existen cambios significativos en cuanto al estado natural de los objetos.

El PEG-20000 en polvo se usa como un dializador para la rápida identificación de soluciones biológicas de proteínas. Los PEGS de alto peso molecular en tubos de diálisis extraen el agua de las proteínas de una manera muy delicada (61).

Aplicaciones en la Agricultura

Agrotrotamiento Antiapelmazante de Compuestos Fertilizantes

Granulados

Los fertilizantes granulados NP y NPK se tienen que proteger contra el apelmazamiento con un tratamiento adecuado. Al mismo tiempo el consumidor requiere que los granulos terminados sean sellados contra el polvo. Ambos requerimientos se pueden obtener recubriendo los granulos de fertilizantes con aminas grasas primarias en combinación con PEGS de alto peso molecular.

Las siguientes cantidades han demostrado ser de suma utilidad para compuestos fertilizantes:

500 a 1500 g/ton de PEG-6000 y 100 250 g/ton de estearilemina.

Dependiendo del procedimiento de manufactura, los fertilizantes NPK ó similares en composición química diferirán en el contenido de agua, análisis de tamizado, forma del grano y superficie. Esto explica las diferencias en cantidades requeridas para producir óptimos resultados. Sobre la base de los resultados obtenidos, este método no se recomienda para el acondicionamiento del nitrato amónico de calcio.

Método de Aplicación

Si existe un tanque con enfriamiento en la planta de producción, los granulos de fertilizante se pueden recubrir mejor en este tanque.

La amina y el PEG en estados líquido se agregan en el conducto principal del tanque de enfriamiento. La temperatura del producto en este proceso deberá de ser por lo menos de 55°C. La amina y el PEG pueden suministrarse en forma de un spray seco sobre los granulos de las hojuelas. En este caso sin embargo, los PEGS deben ser fundidos para ser agregados al producto caliente antes de poner a funcionar el tanque de enfriamiento. Esto se puede hacer en un cinturón transportador o en un tambor. La temperatura del producto en este caso deberá ser tan alta como la temperatura de fusión del PEG, por lo menos de 70°C (62).

De una manera similar en cantidades en la misma aplicación que las ceras, los PEGS mejoran el efecto antiapelmazante, además de tener la ventaja de que se pueden usar en el producto a temperaturas mas bajas.

Control de Pestes

Cuando se esterifican con ácidos grasos, los PEGS forman agentes dispersantes y emulsificantes para insecticidas y herbicidas. El producto de esterificación del PEG-200 y el ácido 2,4 diclorofenoxiacético no emite ningún vapor tóxico y así su actividad como un herbicida selectivo se mejora.

Medio de Absorción

Los PEGS líquidos se usan como medios de absorción en la limpieza industrial de gases. El PEG.400 es usado como medio de reacción en las plantas de desulfurización en el proceso IFP/uhde. Los vapores de solventes nocivos, también se pueden remover de otras mezclas de gases contaminantes debido a las propiedades selectivas de disolución de los glicoles para los hidrocarburos clorados, aromáticos, fenoles etc (63).

En esta aplicación, es una ventaja que los PEGS no sean volátiles ya que de esta forma no polulan al gas contaminante de manera alguna.

Adhesivos

Los PEGS especialmente los grados líquidos, son usados principalmente como humectantes y plastificantes en los adhesivos a base de dextrina. La adición de un PEG previene la fragilidad y reduce la tendencia de los papeles adhesivos a enrollarse.

En algunos casos se han agregado arriba de un 5% de PEG-600 a los compuestos adhesivos. Así se mejoró la extendibilidad de las estampas engomadas con adhesivos a base de dextrina adicionando cantidades tan pequeñas como un 0.5% de PEG-300 (64).

En los lápices adhesivos para papel y materiales porosos similares el PEG actúa como lubricante, plastificante y humectante (65).

Los PEGS más útiles para estos propósitos son los de alto peso molecular desde el PEG-6000 al 20000 en cantidades que van desde un 10 % en peso en relación al total de la fórmula.

Los PEGS para Soldaduras Fluidas Libres de Agua

La adición de un PEG líquido a una soldadura líquida fluidible previene el goteo durante la soldadura. Ya que los PEGS como solventes no se descomponen ni se vaporizan a elevadas temperaturas, sobre las superficies soldadas no se producen incrustaciones, y se tienen superficies suaves y limpias (66).

Por ejemplo, los ácidos fluidos de cloruro de Zinc o cloruro amoníaco de Zinc pueden ser usados en una solución acuosa del 10% en PEG-200. Es aconsejable disolver las sales metálicas que contienen agua de cristalización en el PEG aproximadamente a 100°C. Las soldaduras de resinas orgánicas disueltas en PEG-200 producen un fluido que es útil también para la soldaduras mares en la industria electrónica. Se deberá tener cuidado en remover todas las trazas de fluidos lavando únicamente con agua.

Los PEGS en el Sector de la Fotografía

En el sector fotográfico los PEGS son útiles para la elaboración de los siguientes productos:

- a).-Emulsiones sensibles a la luz.
- b).-Papeles fotográficos.
- c).-Desarrolladores.
- d).-Fijadores
- e).-Baños para acabados.

La baja compatibilidad de los PEGS con la gelatina en las emulsiones fotográficas deja sombras, y por lo tanto se recomienda tener cuidado a este respecto. Sin embargo, los PEGS son ampliamente utilizados en este sector. Los beneficios resultantes de la adición de PEGS en este sector son:

- 1).-Sensibilización de las emulsiones
- 2).-Suavidad
- 3).-Estabilización
- 4).-Gran contraste
- 5).- Mejora el aspecto de los papeles fotográficos

En los desarrolladores fotográficos, adiciones de PEGS del orden de 0.1-2.5 g/l reducen el periodo de inducción e incrementan el contraste (67).

Misceláneos

Para terminar con los usos de los PEGS a continuación se da una lista de otras diversas aplicaciones:

Una película extremadamente fina de PEG previene las cargas electrostáticas. Las partículas de polvo son atrapadas y así pueden ser fácilmente removibles (aún cuando se trata de materiales radioactivos). El problema que ocasiona la formación de polvo puede bajo ciertas circunstancias ser completamente prevenido adicionando pequeñas cantidades de PEGS.

La retención balanceada de humedad, la acción suavizante, la no volatilidad y la inmunidad al ataque de hongos son propiedades que hacen a los PEGS sumamente útiles para ser usados en la manufactura de artículos de corcho prensado.

Con su capacidad para repeler mugres minerales, los PEGS se pueden usar con gran ventaja en la manufactura de artículos de corcho por ejemplo en el sector vehicular la producción de juntas.

Como un ligante y agente acondicionador, el PEG es útil para la manufactura humectación del tabaco.

Almacenaje de los PEGS

Cuando los PEGS se almacenan en lugares secos y no sobrecalentados, los PEGS líquidos son altamente higroscópicos y aún los grados sólidos absorben cierta humedad debido a su solubilidad en agua; por esta razón cada vez que se abra un contenedor, este se debe sellar para evitar la entrada de aire.

Desafortunadamente, aún en los recipientes de laboratorio que están perfectamente sellados, es imposible prevenir la acción del oxígeno y de la humedad atmosférica sobre los PEGS debido a las aperturas del recipiente tan frecuentes (68).

Nosotros por lo tanto recomendamos que las muestras de laboratorio deben de ser almacenadas cuando mucho por 3 años.

Por experiencia, el material mas adecuado para los recipientes contenedores, aparte del acero inoxidable, es el aluminio puro; recipientes cubiertos con hule o polietileno así también como los de fibra de vidrioreforzados con poliéster. Los recipientes deberán ser ventilados por medio de secadores que contengan silica gel. Los recipientes convencionales de acero son de uso limitado ya que después de algún tiempo el producto se puede colorear debido a trazas de fierro. Los PEGS líquidos no se deben almacenar en recipientes con paredes recubiertas de laca ya que esta puede ser disuelta por el PEG; sin embargo recubrimientos de esmalte si son resistentes.

Deberá de hacerse notar que el PEG-600 solidifica cuando se almacena en lugares fríos y entonces se tiene que fundir antes de ser usado. Esto último también se aplica al PEG-1000 (punto de fusión de aproximadamente 40°C) el cual usualmente se suministra fundido debido a su consistencia cérea.

Los PEGS solidificados en tambores es mejor fundirlos en cámaras de calentamiento, teniendo muy en cuenta que la temperatura exterior no deberá exceder de los 60°C. Esta condición deberá de cumplirse también cuando se utilicen calentadores eléctricos. La inmersión de calentadores eléctricos no se recomienda debido a la tensión térmica producida.

El método recomendado de almacenamiento de los PEGS del 1000 al 6000 en estado fundido deberá ser en recipientes de acero inoxidable o de aluminio con un adecuado sistema externo de calentamiento.

La temperatura de almacenamiento no deberá exceder los 70°C, y se recomienda mezclar vigorosamente los contenedores de almacenamiento con una corriente de nitrógeno seco o con una bomba de recirculación.

Los PEGS líquidos del 200 al 600 se despachan normalmente en tambores de acero corrugado o polietileno. Debido a la seguridad fisiológica, la no volatilidad, altos flash points y alta solubilidad en agua, los PEGS no requieren instrucciones especiales para ser manejados ni requieren tomarse medidas de protección cuando son manejados.

CONCLUSIONES

1.-México cuenta en la actualidad con tres compañías productoras de polietilén-glicoles; con una capacidad sobreinstalada para el mercado nacional. En México el costo del óxido de etileno es inferior al precio internacional; y los márgenes de estos derivados petroquímicos son muy superiores al de otros productos, por lo que se concluye que la exportación de estos productos es una alternativa viable de captación de recursos y de utilización de capacidad sobreinstalada de los productores.

2.-En países como Italia los consumos de polietilén-glicoles son altísimos debido al uso tan variado de estas materias primas. En México estos usos no han sido debidamente desarrollados por falta de conocimiento de los mismos productores y consumidores, por lo que este manual será de suma utilidad para el desarrollo de nuevos mercados para estos productos.

3.-Los Polietilén-glicoles son prácticamente inócuos al ser humano y son biodegradables; además se encuentran aprobados por la F.D.A para consumo humano por lo que se recomiendan como sucedáneos de productos que no posean estas características.

BIBLIOGRAFIA

- (1).-H.F.Smyth, Ch.P.Carpenter y C.B.Shaffer, Journal Am. Pharm. Assoc. Sc. Ed. 34,172(1945)
- (2).-T.W.Tussini y colaboradores Jorn. Am. Pharm. Assoc. Scd. Ed. 43,489 (1954)
- (3).-Chem commun. 38,2665(1973)
- (4).-Surfactant Biodegradation, R.D. Swisher p 227-405(1970)
- (5).-Gr. Haberland, Mitteilungur der Dtsch Pharm Ges. 24,142 (1959)
- (6).-W.H.T. Davison , J. of the chemical Soc. p 3270-3274 (1955)
- (7).-K. Burger, Z. Anal. Chem, 196,251(1963)
- (8).-R. Vieneg and A. Höchtlen, Poliuretane, Kunststoff Hanelbuch, Vol VII, Carl Hauser Verlag , Muni di , Germany (1966)
- (9).-E. Schutz Berufsdermatosen 7,266(1959)
- (10).-K.nEV, Fette, Seifen, Antrichmittel 59,823(1957)
- (11).-E. Krölller, Dtsch.Lebensmittel-Pundsch.62,227 (1966).
- (12).-E Schiitz, Arngneimittel-Forschug 3,351(1958)
 - a).-W. Beutlner and K. Steiger-Trippi, Schweizerischi Apoth-Ztg 96,293(1958)
 - b).-L. Middendorf, Pharm. industrie 16,44(1954)
H.V. Czetsch-Linderwald, Hilfsstoffe fur Pharmuzie u
 - c).-Angrenzlude Gebute, Editis Cantar/ Aulendorf1 Wiiiitt(1963)
 - d).-K. Münzel, J. acli and O.E. Schultz, Galenesche Praktikum, Wiss Verlagsges. m.b.h. Stuttgoit 1959
 - e).-D. Le Hin, Prod. et. Prod Pharm 26,262(1966)
 - f).-M. Chalabala et. al. Dia Phamazie 24,262(1969)
 - g).-D. La Manna et al. Bollet della soc. Staliana d Farmacia ospedaliera, N.6(1970) Also Aavoidable as Hoechst Aktiengesllschaft reprint n.B 1120.
- (13).-H.Kaiser, Pharmazentisches, taschenbuchi p 226 ff., Winesschaftliche Verlagsgeseellschaft, Stuttgart (1962).

- a).-W. Beuttner and K. Steiger-Trippi, Schweiz Apoth Ztg. 96,293 and 346 (1958)
- b).-W. Hoesch Pharm Zentralpalle 99,99(1960)
- c).-F. Gstirner and E. Binde, DAZ 106,605(1966)
- d).-G.Richter, Arzneim Forschy 7,419(1957)
- e).-A. Mayer and G. Kedversy, Pharm ind. 31,323(1969)
- (14).-H.V. Czetch -Lenderwald,Suppositorien(monograph) Edit Cantor,Audendorf/ Würth (1958).
- (15).-W. Beuttner y k steiger-trippi,Schweiz Apoth Ztg 96,293 y 346(1958)
- (16).-T.W. Schwarz and K. Bichsel, Pharm Acta Helvetial,38,861(1963)
- (17).-G. Kedneng and G. Redgan Pharm Ind. 25,445(1963)
F. Newwald and P. Ackad, D. Apoth Ztg 105,1245(1965)
- (18).-A.P. Collins et al. Am. Prof. Pharmacist 23,231(1959)
- (19).-F. Gsteriner and G. Said, Pharm. Ind. 32,757(1970)
- (20).-B.J. Spiegel and M. Nozenworthy, V. Pharm. Sci; 52,917(1963) J. Aurchel,Pharm. ind.27,781(1965)
W.A. Ritschel,Pharm ind. 35,273(1973).
- (21).-C.P. Carpenter and C.B. Shaffer,Journ. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 41,27(1952)
- (22).-V.S. Pat. 2605209, Eli Lilly Comp.(1952)
- (23).-W.A. Rischel, Die Tablette(monograph) Editio Penter K. Er.Aundendorf i. Wiirtt(1966)
- (24).-B. Miller and Chavkin, J. Am. Pharm. Assoc.;Sc Ed. 43,486(1954).
a).-J. Maly and and A. Jarvs, Pharm. Ind. 29,399(1967)
- (25).-F. Jaminet and H. Hess, Pharm.Acta Helvetial 41,38(1966)
- (26).-E.H. Gans and L. Chavkin, Journ. Am. Pharm. Assoc.,Sc Ed. 48,483(1959)
a).-G. Kedversy and A. Selmeczi, D. Apoth- Ztg 102,635 (1962)
b).-M. Seiller and D. Ouchene, Annaler Pharmaceutiques Francaises 26,291 (1968).
- (27).-G. Kedvessy and Selmeczi, Pharm. Ind. 31,412 (1969)

- (28).-D.E. Wurster, Journ. Am. Pharm Assoc. Sc. Ed. 48,451 (1959).
- a).-U.S. Pat. 2,799,241, Wiscousi9n Alumni Reseach Fecundation(1957)
- b).-G. Corder, Pharm. Ind. 31,566(1969).
- (29).-K. Lehmann and D. Dieher, Pharm. ind. 34,894(1972)
- a).-W. Roth and Grsppenblechev, Pharm. Ind. 35,723(1973)
- (30).-P. Riechmann, Pharm. Ind. 25,172(1963)
- a).-K.H. Kunze,Pharm. Ind. 28,75(1966)
- 31).-R. Springer, Wehrmedizinische Monatsschrift 11,81(1967)
- 32).-L.V. Coates et. al. Pharmacy and Pharmacology 13,620(1964).
- 33).-P. Singh et. al. Hourn. of Pharm. Science 55,63(1966).
- a).-K. Uinzel,D. Apoth. Ztg 107,1261(1967)
- (34).-W. Beuttner and K. Steiger-Trippi, Schweizerach Apoth-Ztg 96,293(1958)
- (35).-Química Dermatológica Practica de Sigino Bonadeo Die Kosmetischen Preparate de G.A. Nowrk
- (36).-Gr. Dähn, Parfümerie und Kasmetik 54,36(1973)
- (37).-Norda Briefs N.447 in Söfn 99,628(1973)
- (38).-G.L. Roehl, Dragoco Report n.7,153(1962)
- (39).-K. Thoma, E. Vllmbnn and D. Fickez, Archin d. Pharmazie 303,289(1970).
- a).-G.A. Novak, Dragoco Repot N.5,107(1962)
- (40).-R.T. Jousek et al. Pharm. Ind. 35,154(1973)
- (41).-K. H. Waelhiuuzer, Seiken-Kole-Fetle-wasches 100,11(1974)
- (42).-DAB 1,298,286 Continental-Guimniweite (11963)
- (43).-DAS 1,232,866 Foulton and Co. Ltd(1964)
- (44).-O. Koch, Fette, Seifen, Anstrichmittel 75,331(1983)
- (45).-K. Roth, Fette, Seifen, Amstrichmittel 76,28 (1974)
- (46).-E. Tschakert,Seifen, öle, Fette, Wasche 97,633(1971)

- (28).-D.E. Wurster, Journ. Am. Pharm Assoc. Sc. Ed. 48,451 (1959).
- a).-U.S. Pat. 2,799,241, Wiscousi9n Alumni Reseaich Fecundation(1957)
- b).-G. Corder, Pharm. Ind. 31,566(1969).
- (29).-K. Lehmann and D. Dieher, Pharm. ind. 34,894(1972)
- a).-W. Roth and Grspenblechev, Pharm. Ind. 35,723(1973)
- (30).-P. Riechmann, Pharm. Ind. 25,172(1963)
- a).-K.H. Kunze, Pharm. Ind. 28,75(1966)
- 31).-R. Springer, Wehrmedizinische Monatsschrift 11,81(1967)
- 32).-L.V. Coates et. al. Pharmacy and Pharmacology 13,620(1964).
- 33).-P. Singh et. al. Hourn. of Pharm. Science 55,63(1966).
- a).-K. Uinzel, D. Apoth. Ztg 107,1261(1967)
- (34).-W. Beuttner and K. Steiger-Trippi, Schweizerach Apoth-Ztg 96,293(1958)
- (35).-Química Dermatológica Practica de Sigino Bonadeo Die Kosmetischen Preparate de G.A. Nowrk
- (36).-Gr. Dähn, Parfümerie und Kasmetik 54,36(1973)
- (37).-Norda Briefs N.447 in Söfn 99,628(1973)
- (38).-G.L. Roehl, Dragoco Report n.7,153(1962)
- (39).-K. Thoma, E. Vllmbnn and D. Ficzek, Archin d. Pharmazie 303,289(1970).
- a).-G.A. Novak, Dragoco Repot N.5,107(1962)
- (40).-R.T. Jousek et al. Pharm. Ind. 35,154(1973)
- (41).-K. H. Waelhiuizer, Seiken-Kole-Fetle-wasches 100,11(1974)
- (42).-DAB 1,298,286 Continental-Guimniweite (11963)
- (43).-DAS 1,232,866 Foulton and Co. Ltd(1964)
- (44).-O. Koch, Fette, Seifen, Anstrichmittel 75,331(1983)
- (45).-K. Roth, Fette, Seifen, Amstrichmittel 76,28 (1974)
- (46).-E. Tschakert, Seifen, öle, Fette, Wasche 97,633(1971)

- (47).-RC. Gundersen and A.W. Hart, Syntetic Lubricants, S Gifp, Reinhold Publising corp. New York (1962)
- a).-Ullmann, EnzyKopädie Der Technischen Chemie, 3rd Ed. Vol 15 p301 f.f.
- b).-G.H. Göttner, Schmiertechnik, 10, 25 (1963)
- (48).-C.W. Shwartz, Precision Metal Molding, January 1957, p.54ff.
- (49).-H. Benninghoff, Metall-Reinigung Und Vozbehandlung 9,194 (1960)
- (50).-R. Moren, Holz Als Roh-Und Werkstoff 23,142,(1965)
- a).-A. Schneider, Holz Als Roh-Und Wekstoff 27,209(1969)
- b).-A. Schneider,Holz Als Roh-Und Werkstoff 28,20 (1970)
- (51).-H.L. Mitchell and H. E. Wahlgren, Forest, Pros. J. 9,437(1959)
- a).-H.L. Mitchel and E.S. Iversen, Forest Prod. J. 11, Q (1961)
- b).-H.L. Mitchel and E.W. Fober, Forets Prod. J.12,476 (1962)
- c).-G.H. Englerth and H.L. Mitchell, Forest Prod. J.13,48(1963)
- (52).-R. Moren end F. Johansson, Schwed, Tischlerzeitung N.1 (1971)
- (53).-P. Gaudel, Der Präparator, Z. f. Museumtechnik 9,202 (1963)
- a).-G. Kopcke, Archäologischer Anzeiger, 1967 N.2, p165
- (54).-D. Noacj, Deutch. Kunst U. Denkmalpflege, p130(Jahrg 1969)
- a).-L. Barkmann and A. Franzen, Unterwasser Archäologie,p.241ff Hans Pvtty-Verlag (1973)
- (55).-D.K. Smith, Textile Res Journal 29,32(1959)
- a).-G.C. Daul and T.E. Miuller, Journal Appl. Polymer
- b).-K.P. Rose et. al; Faserforsch. u. Textil technik,16,499(1968)
- (56).-G.B. Kelly and G.W. Buttrick, Tappi Report on 21 st Coating conference Houston Texas,p323 (1970).
- (57).-A.F. Scmid, adhäsion p568 (1959)
- (58).-E.A. Apps, Paint Manufacture N.1 p5-7 (1962)
- (59).-W. Nusch, Gebustshilfe und Frauenheikund,25,1037 (1965)

- (60).-J. W. Bolllard and Th V. Hirsch,
Microscopie,13,386,(1959)
- (61).- M. Racik, Der Praperator ,20,N1/2 (1974)
- (62).-DAS 2,109,199 Farbwerke Hoechst AG (1971)
- (63).-DOS 2300844, Farkwerke Hoechst AG..(1973)
- (64).-W.T. Diefenbach, Adhesives Age,p-23-25 (Dic 1967).
- (65).-DOS 2204009, Farbruerke Hoechst AG.(1972)
- (66).-W.R. Lewis, Zinn surie Verwendung,51,13(1961)
- a).-E.J. Thwaites, Sheet Metal Industries 38,(412),583-587
(1961) (Disponible también como una reimpresión de:
W.R. Bjorklund,Zinn und seine Verwendung 70,12
(1966)dorf)
- (67).-USP 2531832 Dupont (1950)
- (68).-J. Reimann et al. Archiv a. Pharmazie, 307,321 y
328(1974)□