



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00680**

(22) Data de depozit: **28.09.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2012** BOPI nr. **2/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2009 BOPI nr. **3/2009**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ȘI PIELĂRIE - SUCURSALA - INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE - ÎNCĂLȚĂMINTE, STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MAIER STELIAN SERGIU, STR.GRĂDINARI NR.23, BL.C3, SC.C, ET.2, AP.21, IAȘI, IS, RO;**

• **DESELNICU VIORICA, STR. DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MAIER VASILICA, STR.GRĂDINARI NR.23, BL.C3, SC.C, ET.2, AP.21, IAȘI, IS, RO;**
• **PRUNEANU MELINDA, STR.VASILE LUPU NR.83 BL.D1, SC.C, ET.9, AP.33, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CA 501068 A; US 2470450;
DE 4108139 (A1); US 3068190

(54) **AGENT DE TANARE PE BAZĂ DE SINTAN, PROCEDEU DE OBȚINERE A UNEI SOLUȚII APOASE DE SINTAN ȘI METODĂ DE ANALIZĂ A POTENȚIALULUI TANANT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sintan din clasa policondensatelor melamino-formaldehidice, destinat pretăbăcirii wet-white a pieilor, la un procedeu de obținere a acestuia și la utilizarea acestuia. Sintanul conform invenției se obține printr-un procedeu care cuprinde următoarele etape: i. metilolarea controlată a unei triazine, de preferință melamină, cu formaldehidă, la 80°C, timp de 30 min; ii. benzulfonarea triazinei metilolate cu sarea de sodiu a acidului sulfanilic, la pH de maximum 11, temperatură de 80°C; iii. policondensarea controlată a triazinei metilolate benzulfonate, la temperatura de

55°C și pH 6, timp de 1 h, și iv. stoparea policondensării prin creșterea rapidă a pH-ului de la 6,0 la 10,0, și se prezintă ca o soluție de culoare slab gălbuie, cu o vâscozitate dinamică de circa 9 cP la 20°C și un conținut de substanță uscată de 20...24%. Sintanul conform invenției se utilizează pentru pretăbăcire, singur sau în asocieră cu un penetrator specific, cunoscut în domeniul tăbăcirii.

Revendicări: 4
Figuri: 1



RO 123403 B1

1 Invenția se referă la un agent de tanare pe bază de sintan și la un procedeu de
obținere a unei soluții apoase de sintan din clasa policondensatelor melamin-formaldehidice,
3 capabil să inducă efecte de stabilizare hidro- și higo-termică a pieilor pregătite în vederea
tăbăcirii.

5 Agenții tananți de sinteză, denumiți generic sintani, sunt specii chimice hidrofile, cu
capacitate de agregare supramoleculară, capabili a genera sisteme coloidale polidisperse,
7 caracterizate prin reactivitate fizico-chimică în raport cu proteinele dermei pieilor, cu care se
pot asocia prin diverse mecanisme, asigurând efecte specifice tăbăcirii. De regulă, în
9 comparație cu agenții tananți propriu-ziși, sintanii destinați pretăbăcirii wet-white induc doar
acele caracteristici de stabilizare structurală, compozițională și dimensională a dermei pieilor,
11 necesare pentru ca aceasta să parcurgă, fără alterări semnificative, operațiile chimice,
mecanice și fizico-mecanice de pregătire în vederea retăbăcirii și finisării.

13 Între sintanii cu perspective certe, se numără compușii de condensare ai derivaților
triazinici cu aldehide, eventual modificați în vederea modulării și nuanțării efectelor tanante.
15 În brevetul **GB 2 287 953**, Covington propune o variantă de asigurare a unor efecte tanante
similare celor furnizate de către complexii cromului trivalent, respectiv temperaturi de
17 contractie de peste 110°C, utilizând rășini melamin-formaldehidice reticulate suplimentar *in*
situ cu oxazolidine. Acest tandem de sintani se adaugă astfel perechii deja cunoscute din
19 deceniul șase al secolului trecut ca furnizând efecte tanante demne de remarcat, respectiv
rezorcina alături de clorura de tetrakis-(hidroximetil)-fosfoniu, care însă ridică temperatura
21 de contractie la doar 80...87°C.

23 Utilizarea în scopuri tanante a triazinelor divers modificate chimic ori condensate a
fost semnalată încă din 1943, când s-a propus aplicarea dispersiilor apoase ale melaminelor
metilolate, menționate în brevetul **US 2316741**.

25 Condensatele oligomere, cu molecule liniare, ale derivaților triazinici sulfonați au fost
testate drept agenți tananți individuali, dar și în asociere cu taninuri vegetale ori cu rășini
27 fenol-formaldehidice, constatându-se efecte acceptabile de pretăbăcire și chiar de tăbăcire,
specificate în brevetele **US 3068190** și **US 4822372**. Aceste condensate, numite generic
29 rășini melamin-formaldehidice sulfonate, prezintă însă și o serie de deficiențe, legate mai
ales de instabilitatea în timp la stocare și de faptul că ridică mult hidrofilia pielii asupra căreia
31 au fost aplicate ca tananți ori ca agenți de retanare. În plus, ele sunt costisitoare, ceea ce
le-a eliminat din rândul sintanilor cu aplicabilitate industrială.

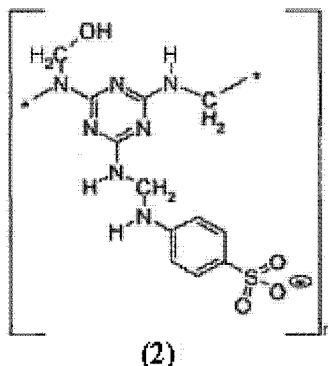
33 O serie de alți derivați de policondensare ai triazinelor au fost testați ca sintani, deși
inițial au fost concepuți pentru alte utilizări, cum ar fi lacurile electroizolante și hidroizolante,
35 adezivii, aditivii destinați modificării caracteristicilor reologice ale betoanelor, schimbul ionic,
tratarea apelor uzate, fertilizatorii agrochimici cu eliberare temporizată, consolidarea zăcă-
37 mintelor exploatate prin tehnica forajului etc., brevetele **US 3941734**, **US 5507963**,
US 5750634, **US 6458870** și **US 6579964**. Cu puține excepții, ei pot fi însă acceptați doar
39 ca agenți de retanare și ca dispersanți ai auxiliarilor pulverulenți aplicați în finisarea umedă
a pieilor, nefiind aplicabili în scopul pretăbăcirii.

41 Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de obținere
și de caracterizare constând dintr-o metodă de analiză a potențialului tanant a unui compus
43 de policondensare oligomer al melaminei cu fromaldehida, modificat prin benzsulfonare cu
acid sulfanilic.

45 Procedeu de obținere a unei soluții apoase de sintan oligomer liniar, din clasa poli-
condensatelor melamin-formaldehidice benzsulfonate, prin sinteză în patru pași, conform
47 invenției, se realizează prin (i) metilolare controlată a triazinei sau melaminei, în raport molar
mediu de triazină, opțional melamină: formaldehidă de 1:2,5, la temperaturi medii de 80°C
49 și pH mediu 11, timp de 30 min, și (ii) benzsulfonare controlată a triazinei metilolate, în raport

RO 123403 B1

molar mediu de triazină sau melamină:sulfanilat de sodiu 1:0,8, la temperaturi medii de 80°C și pH mediu 11, timp de 45 min, urmate de (iii) policondensare controlată a triazinei metilolbenzulfonate la pH mediu de 6 și temperatură medie de 55°C, timp de 60 min și (iv) stoparea fermă a policondensării prin creșterea pH-ului la 10, în condiții de termostatare la 80°C, într-un timp de 30 min, din care rezultă un produs care are formula structurală $[C_{12}H_{14}N_7O_4SNa]_n$,



și care prezintă următoarele caracteristici: are un conținut rezidual de formaldehidă în produsul final sub o treime de miligram la litrul de compus, 20...24% substanță uscată, 4...6% substanțe minerale, 27±1% azot total, este sub forma unei soluții clare, de nuanță slab gălbuie, cu viscozități dinamice de 9±1 cP la 20°C.

Procedeele conform invenției, mai pornește sinteza cu 96 moli melamină, 240 moli formaldehidă și 82 moli acid sulfanilic, de preferință, sarea de sodiu a acestuia, utilizând soluții de formaldehidă alcalinizate.

Metoda de analiză a potențialului tanant al policondensatului descris și obținut în cadrul invenției constă în aceea că se realizează o tăbăcire experimentală asupra unor eșantioane de piele gelatină cu caracteristici etalon, prelucrată anterior după un procedeu strict controlat, cu sau fără asistarea difuziei produsului în secțiunea dermei, utilizând o succesiune de operații cadru, ce include (I) preîncălzirea pieilor gelatină la o temperatură de 45°C, (II) pretăbăcirea cu 6% sintan oligomer raportat la masa probelor de piele gelatină, în flotă 100%, la o temperatură de 45°C, cu agitare timp de 60 min, cu sau fără 4% produs din clasa polielectroliților anionici carboxilici raportat la masa probelor de piele gelatină, (III) acidifierea secțiunii dermei cu 1,5...3% acid formic 86% diluat 1:10 % și (IV) îndepărtarea excesului de produs precipitat ca urmare a acidifierii pe suprafețele pielii prelucrate.

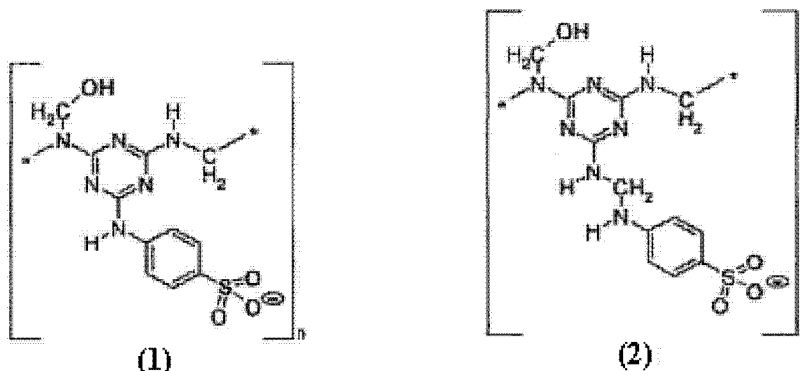
Avantajele aplicării procedeeului conform invenției constau din următoarele:

- sintanul descris în prezenta invenție are o particularitate ce constă în structura liniară a edificiului său macromolecular oligomer, fapt care îi permite adoptarea unei conformații particulare în soluție apoasă, favorabilă difuziei în microstructura dermei pieilor gelatină; în virtutea acestei particularități, sintanul descris în prezenta invenție este direct utilizabil în vederea pretăbăcirii wet-white a pieilor de orice tip, în special a celor din categoriile mici și medii.

- în termeni ai costurilor de sinteză, produsul ce face obiectul prezentei invenții este net avantajos în raport cu produse similare, de exemplu, comparativ cu produsul (1), obținut conform brevetului **US 3068190**; sintanul ce face obiectul prezentei invenții (2) se obține cu costuri de cel puțin șase ori mai mici, dar prezintă o polidispersitate mai accentuată a caracteristicilor macromoleculare. Acest fapt însă nu se constituie ca un impediment major în utilizarea sa drept sintan, polidispersitatea fiind specifică majorității speciilor chimice propriu-zis tanante. În asociere cu rezorcina, produsul (2) asigură efecte de pretăbăcire în măsură suficientă pentru a permite aplicarea de operații de pregătire a retăbăcirii și finisării asupra pieilor de bovine și ovine, fiind aplicabil și pieilor de porcine corespunzător degresate în cursul operațiilor preliminare.

RO 123403 B1

Deși diferența între cele două structuri este aparent minoră, modul de sinteză diferă esențial. Dacă pentru produsul (1) între reactanți se numără 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, pentru produsul (2) aceasta este înlocuită cu 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (cunoscută sub denumirea de melamină),



un compus de mare tonaj, cu un preț cu mult mai redus, larg utilizat în sinteza rășinilor cu diverse aplicații.

Modul de conducere a policondensării diferă de asemenea între cele două produse. În cazul primului, se sintetizează mai întâi derivatul triazinil-benzulfonat, care este apoi supus metilolării și policondensării. În consecință, se obțin catene strict liniare și monoton substituie la azotul neciclic. Rășina rezultată va avea caracteristici deosebit de favorabile potențialului tanant, dar raportul calitate/cost este dezavantajos pentru aplicațiile în prelucrarea pieilor.

În cazul celui de-al doilea produs, calea de sinteză este tipică rășinilor melamin-formaldehidice nepretențioase, controlul caracteristicilor catenei putând fi asigurat prin procedura de sinteză utilizată.

În măsura în care produsul de sinteză ce face obiectul prezentei invenții se menține oligomer și minimal ramificat, iar gradul de substituie la azotul neciclic rămâne doi, el poate fi un înlocuitor de succes al produsului (1). Scurtele catene laterale ale produsului (2) sunt mai flexibile și deci mai libere a se poziționa steric în corelație cu partenerii chimici, favorizând interacțiile cu substraturile complexe, așa cum este matricea colagenică dermică. Pe aceste considerente, produsul (2) va funcționa ca un agent tanant mai versatil. În urma sintezei și testărilor la nivel de laborator, autorii prezentei invenții au stabilit faptul că produsul (2) asociat cu rezorcina capătă certe calități tanante. El poate fi utilizat drept agent de pretăbăcire organică, asigurând sporuri cu 30...35°C ale temperaturii de contracție a pielii gelatină de bovine tinere, precum și capacitatea de șpăltuire și egalizare a acesteia. Utilizat fără asociere cu rezorcina, produsul (2) induce sporuri de 5...9°C ale temperaturii de contracție, superioare, în medie, cu 3°C celor pe care le asigură produsele din gama structurii (1). Astfel de sporuri, aparent minore, se traduc însă în creșteri semnificative ale caracteristicilor de prelucrabilitate în operații mecanice pentru pieile pretăbăcite în procedeul wet-white.

Sinteza unui produs de policondensare ridică severe probleme legate de reproductibilitatea caracteristicilor acestuia, dat fiind faptul că singura cale pentru controlul masei moleculare este aceea a procedurii de lucru. În lipsa unui control eficient al creșterii și ramificării catenelor macromoleculare, ori în lipsa unei căi de stopare a policondensării, în masa de reacție se pot obține structuri cu mase moleculare imense, iar la limită, o singură moleculă gigant, cel mai adesea auto-reticulată. În aceste condiții, produsele de reacție devin insolubile, indiferent de natura și de numărul grupărilor ionogene pe care le poartă. Atunci

RO 123403 B1

când sinteza are loc în prezența unui exces de solvent, care poate fi apa, la grade mari de avans ale policondensării rezultă un gel semirigid, mai mult sau mai puțin coloidal stabil.	1
Așadar, simplul lucru în soluții diluate nu reprezintă o soluție pentru controlul policondensării, chiar și atunci când se vizează obținerea de oligomeri ce posedă grupări ionogene.	3
Policondensarea speciilor triazinice cu specii carbonilice reprezintă un caz particular, în care controlul avansului reacției poate fi realizat variind parametrii termodinamici uzuali ai procesului, în special temperatura și pH-ul. Influențe semnificative induc și tăria ionică și concentrația speciilor active în mediul de reacție.	5
Particularitatea sintanului descris în prezenta invenție constă în structura liniară a edificiului său macromolecular oligomer, fapt care îi permite adoptarea unei conformații particulare în soluție apoasă, favorabilă difuziei în microstructura dermei pieilor gelatină. În virtutea acestei particularități, sintanul descris în prezenta invenție este direct utilizabil în vederea pretăbăcirii wet-white a pieilor de orice tip, în special a celor din categoriile mici și medii.	7
Pentru sinteza policondensatului melamin-formaldehidic benzsulfonat conform prezentei invenții, s-a elaborat o procedură în patru etape, care cuprinde:	9
(i) - metilolarea controlată a melaminei;	11
(ii) - benzsulfonarea controlată a melaminei metilolate;	13
(iii) - policondensarea controlată a melaminei metilol-benzsulfonate;	15
(iv) - stoparea fermă a procesului de policondensare.	17
Fiecare dintre aceste etape implică mecanisme incomplet elucidate, care pot conduce la mai multe produse de reacție, ori la varietăți moleculare nedorite. Prima și ultima etapă sunt deosebit de importante în realizarea edificiului molecular postulat al policondensatului (structura (2)).	19
Astfel, etapa de metilolare dictează gradul de ramificare al produsului, în timp ce stoparea policondensării impune valoarea masei moleculare medii. Etapa benzsulfonării melaminei metilolate asigură nivelul solubilității produsului de reacție, dar influențează și cinetica policondensării ulterioare.	21
Pentru obținerea structurii țintă postulate (2), se impune asigurarea următoarelor efecte de etapă în sinteză:	23
- obținerea cu preponderență a formei trimetilolată a melaminei;	25
- obținerea unui raport de metilol-benzsulfonare cât mai apropiat de unu, dar nu supraunitar;	27
- obținerea de punți dimetilen-eterice între unitățile metilol-benzsulfonate, în etapa de policondensare derulată în mediu acid; aceste punți sunt suficient de flexibile pentru a asigura o aranjare spațială favorabilă a unităților policondensatului, care să permită agregarea supramoleculară în entități cu dimensiuni coloidale;	29
- realizarea de punți metilenice între unitățile metilol-benzsulfonate, în etapa de stopare a policondensării, punți mult mai stabile la hidroliză comparativ cu cele dimetilen-eterice; de preferință, punțile metilenice trebuie obținute ca dubluri ale celor dimetilen-eterice, iar acestea din urmă trebuie apoi hidrolizate în mediu alcalin.	31
Deoarece, practic, metilolarea nu poate fi condusă astfel încât să decurgă stoichiometric, în proces va rezulta, cel puțin statistic, un produs care conține încă o grupare metilolică liberă per unitatea structurală. De asemenea, metilol-benzsulfonarea nu este proiectată a decurge stoichiometric, astfel încât, cel puțin statistic, vor exista unități structurale purtătoare de grupări aminice libere. Aceste fapte vin în sprijinul supoziției posibilităților de formare în paralel a punților dimetilen-eterice și respectiv metilenice. În acest context, pentru a obține o structură cu spațialitate extinsă și cu flexibilitate catenară suficientă, se impune scindarea hidrolitică a punții dimetilen-eterice, în mediu cu alcalinitate suficient de ridicată.	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 123403 B1

1 Dată fiind obligativitatea controlului prin procedură în cazul sintezei policondensatelor
2 melamin-formaldehidice benzulfonate cu structura (2), conform prezentei invenții,
3 elementele critice, obligatoriu de avut în vedere în etapa de sinteză, sunt legate de:

- 4 - completitudinea dizolvării melaminei, dozată sub formă de pulbere, în masa de
5 reacție formată din formaldehida alcalinizată;
- 6 - viteza procesului fizico-chimic de dizolvare a melaminei;
- 7 - valoarea pH -ului la finalul dizolvării melaminei în formaldehida alcalinizată;
- 8 - durata etapei de metilolare;
- 9 - evoluția valorii pH -ului în cursul metilolării;
- 10 - modul de preparare și „vechimea” soluției de sulfanilat de sodiu utilizată;
- 11 - valoarea temperaturii masei de reacție în momentul dozării soluției de sulfanilat de
12 sodiu;
- 13 - valoarea pH -ului masei de reacție la finalul dozării sulfanilatului de sodiu;
- 14 - valoarea parametrilor la care este condusă policondensarea (temperatura masei de
15 reacție, pH -ul masei de reacție, durata procesului, regimul hidrodinamic al agitării);
- 16 - panta creșterii temperaturii la finalul policondensării și corelația respectivei creșteri
17 cu ridicarea pH -ului masei de reacție;
- 18 - valoarea pH -ului la care este condusă stoparea policondensării.

19 Pe lângă aceste elemente critice de procedură, ca element critic suplimentar al
20 recepturii, se impune menținerea rapoartelor melamină:formaldehidă (la 1:2,5) și melamină
21 : sulfanilat de sodiu (la 1:0,8).

22 În figură, se redau evoluțiile celor doi parametri de majoră importanță în sinteza
23 oligomerilor tananți (valoarea pH -ului și temperatura în mediile în care au loc procesele
24 succesive), pe durata de derulare a sintezei controlată prin procedură, conform prezentei
25 invenții.

26 Pentru unitatea structurală a sării de sodiu a compusului (2), având formula
27 elementară $[C_{12}H_{14}N_7O_4SNa]_n$, masa moleculară teoretică este aproximativ 375 Da, iar
28 participația teoretică a azotului este circa 0,2613 ($98/375=0,2613$). Prin analiza produsului
29 de policondensare sintetizat conform prezentei invenții, s-a obținut o cantitate echivalentă
30 de azot de 0,2680 g, raportată la unitatea de masă a substanței uscate, ceea ce este în
31 excelent acord cu valoarea teoretică (eroarea relativă fiind de circa $(26,80 -$
32 $26,13)/26,13=0,0256\%$) și confirmă structura postulată pentru produsul de reacție la
33 proiectarea sintezei.

34 În cele ce urmează, se prezintă un exemplu de obținere la nivel semiindustrial a
35 sintanilor oligomeri liniari, din clasa policondensatelor melamin-formaldehidice benzulfonate,
36 precum și un exemplu de evaluare a potențialului tanant al respectivilor sintani, obținuți
37 conform prezentei invenții.

38 Se dau în continuare un exemplu de realizare a sintanului conform invenției și un
39 exemplu de efectuare a metodei de analiză a potențialului tanant al sintanului sintetizat prin
40 procedeul din invenție.

41 **Exemplul 1. Obținerea sintanului oligomer**

42 Sinteza se conduce în vas de reacție din oțel inoxidabil cu volumul util de 0,2 m³, cu
43 manta, prevăzut cu sistem de termostatare, agitator mixt, propeller și ancoră, cu turație
44 variabilă, căi de dozare a pulberilor și lichidelor, căi și sisteme de măsurare a temperaturii și
45 pH -ului, căi de supraveghere și sisteme pentru golirea rapidă și pentru curățare. Vasul de
46 reacție se umezește la interior și apoi se aduce la temperatura de 80°C, încălzindu-l prin
47 manta. Prin conducta de dozare a lichidelor se suflă aer până la completa uscare a pereților
vasului de reacție. În vasul uscat se dozează o cantitate de melamină pulbere echivalentă

RO 123403 B1

cu 96 moli (12,1kg melamină pură, sau o cantitate recalculată de melamină tehnică). Sub 1
agitare lentă (cu agitatorul ancoră), se începe dozarea, în fir subțire, a unei cantități de circa 3
12 l apă deionizată, preîncălzită la 80°C. Agitarea se continuă până la completa ampastare 3
a melaminei, evitându-se apariția de neomogenități în pastă. Pasta omogenă se menține sub
agitare lentă timp de 15 min, în vederea termostatării la 80°C. Pentru asigurarea omogenității 5
pastei de melamină, se poate doza un surplus de apă preîncălzită, fără însă a depăși un
volum total de 18 l. În paralel, în vase de reacție separate, se prepară formaldehida 7
alcalinizată și respectiv sarea de sodiu a acidului sulfanilic. Astfel, peste un volum de
formaldehida tehnică (soluție 37%) echivalent cu 240 moli formaldehidă se adaugă, în fir 9
subțire și sub agitare energetică, soluție 10% NaOH în cantitatea necesară atingerii pH-ului
de 10,5. Formaldehida alcalinizată se menține 15 min sub agitare, efectuând eventuale 11
corecții de pH. Concomitent, temperatura soluției se aduce la 45°C. Soluția apoasă a sării
de sodiu a acidului sulfanilic se prepară pornind de la o cantitate de acid sulfanilic 13
corespunzătoare a 82 moli (13,3 kg produs pur, sau o cantitate recalculată de produs tehnic).
Într-un vas de reacție prevăzut cu manta, se introduc 30,75 l de soluție 6% NaOH, se 15
termostatează la 80°C, iar apoi, sub agitare energetică, se adaugă, în mici porții, pulberea de
acid sulfanilic, preîntâmpinând stropirea pereților vasului. După adăugarea a trei părți din 17
cantitatea de acid sulfanilic, se începe dozarea a 8 l de apă deionizată, preîncălzită la 80°C,
în paralel cu adăugarea diferenței de acid sulfanilic. Agitarea în regim termostatat se 19
continuă până la dizolvarea completă a pulberii de acid sulfanilic. pH-ul soluției se
corectează în permanență prin adăos de soluție 6% NaOH, în vederea menținerii în zona 21
slab alcalină. La final, se corectează pH-ul sării de sodiu a acidului sulfanilic la valoarea 11.
Trimetilolarea melaminei se conduce injectând rapid soluția alcalină de formaldehidă peste 23
suspensia de melamină, în condiții de termostatare la 80°C. Volumul de lichid se menține la
această temperatură timp de 30 min, sub agitare energetică, urmărindu-se solubilizarea 25
melaminei și corectându-se pH-ul dacă acesta scade sub valoarea 10,5. Trimetilolarea se
consideră încheiată doar după completa dizolvare a melaminei. Acest proces nu trebuie însă 27
să depășească 30 min. Benzulfonarea melaminei trimetilolate se realizează dozând, peste
masa de reacție, soluția sării de sodiu a acidului sulfanilic. Dozarea se realizează în fir 29
subțire, pe durata a 15 min, sub agitare energetică, monitorizând pH-ul soluției, care nu trebuie
să depășească 11. După încheierea dozării sulfanilatului de sodiu se continuă agitarea 31
energetică timp de 30 min, la 80°C. Etapa de policondensare controlată se inițiază imediat
după încheierea benzulfonării metaminei trimetilolate. Astfel, masa de reacție se supune 33
unei răcirii rapide, pe durata a circa 5 min până la temperatura de 55°C. Pe durata intervalului
de răcire se coboară pH-ul masei de reacție până la 6 unități, prin dozarea cantității necesare 35
de soluție 10% H₂SO₄. Se urmărește și se evită formarea de precipitat la contactul soluției
acide cu masa de reacție. După încheierea acidifierii, masa de reacție se menține, sub 37
agitare, la 55°C, timp de 60 min. Stoparea eficientă a policondensării se realizează prin
acidularea masei de reacție, crescând rapid pH-ul, pe durata a circa 5 min, de la 6,0 la 10,0, 39
prin dozare de soluție 6% NaOH, sub agitare energetică. Pe durata a alte circa 10 min, se
urmărește stabilitatea valorii de pH și se realizează eventuale corecții. După stabilizarea pH- 41
ului sub efectul unei eventuale tamponări, se începe creșterea temperaturii masei de reacție,
pe durata a circa 20 de min, de la 55 la 80°C, sub agitare energetică. Masa de reacție se 43
menține sub agitare energetică, în regim de termostatare la 80°C, timp de 30 min, monitorizând
eventualele modificări de pH și operând corecții astfel încât alcalinitatea să se mențină relativ 45
constantă. În funcție de valoarea pH-ului la finalul stopării policondensării, se realizează
corecții în rate mici, repetate, sub agitare energetică, până la valoarea de 8,5 unități. 47
Temperatura se lasă să scadă lent. Se monitorizează aspectul și viscozitatea soluției de
oligomer obținută. 49

RO 123403 B1

1 Produsul obținut are caracteristicile unei soluții coloidale ușor vâscoase. Indicii medii
de caracterizare chimică și fizico-chimică sunt redați în tabelul 1, de mai jos.

Tabelul 1

Nr. crt.	Caracteristica/Proprietatea	UM	Valoarea	Metoda de determinare și/ sau aparatura
1.	Conținutul de substanță uscată	%	22,80	STAS 1883-84
2.	Reziduu sec obținut sub vid	%	22,93	STAS 1883-84
3.	Cenușă (la 600 °C)	%	5,73	STAS 1883-84
4.	Cenușă (la 800 °C)	%	5,31	STAS 1883-84
5.	Conținutul total de azot	%	26,80	STAS 9029 - 71
6.	Solubile totale	%	22,12	STAS 1883-84
7.	Substanțe netanante	%	6,20	STAS 1883-84
8.	Substanțe tanante	%	15,92	STAS 1883-84
9.	Cifra de raport	-	71,97	STAS 1883-84
10.	Substanțe insolubile	%	0,68	STAS 1883-84
11.	Puterea de tăbăcire	g produs 100 g pudră de piele	3,65	STAS 1883-84
12.	pH soluție 10 %	unități	8,4	Instrumental
13.	Viscozitatea dinamică la 4 °C	CP	11,75	Rheotest MLW
14.	Viscozitatea dinamică la 20 °C	CP	8,35	Rheotest MLW
15.	Viscozitatea dinamică la 40 °C	CP	4,28	Rheotest MLW
16.	Conținutul rezidual de formaldehidă	mg/l	0,31	Antrenare cu aer/ Captură/Titrare red-ox

Exemplul 2. Metodă de analiză a potențialului tanant al produsului de sinteză.

Analizarea se realizează prin aplicarea de pretăbăciri experimentale asupra unor eșantioane de piele gelatină având caracteristicile medii prezentate în tabelul 2, iar temperatura de contracție de 52±0,8°C.

Tabelul 2

Nr. crt.	Caracteristica/Proprietatea	UM	Valoarea		Metoda de determinare și/ sau aparatura
			calculată la masa probei umede	recalculată la umiditatea zero	
1.	Umiditate, U	%	77,51	-	STAS 8574 - 70
2.	Azot total, N	%	3,42	15,545	STAS 9029 - 71
3.	Substanță dermică, SD	%	19,21	87,318	STAS 9029 - 71
4.	Substanțe minerale, SM	%	0,63	2,863	STAS 7841 -67

Tabelul 2 (continuare)

Nr. crt.	Caracteristica/Proprietatea	UM	Valoarea		Metoda de determinare și/ sau aparatura
			calculată la masa probei umede	recalculată la umiditatea zero	
6.	Alcalinitate totală, A_{CaO}	% CaO	0,39	1,772	
7.	Oxid de calciu total, CaO_{total}	% CaO	0,0004	0,00181	
8.	Hidroxid de calciu liber și legat $CaOH_{total}$	% CaO	0,388	1,763	
9.	Substanță „piele”, SP (SD + SM + G + (SM - A_{CaO}))	%	22,00	-	Calcul
Bilanțul de masă (U + SD + SM + SG)			99,51 %	-	Calcul
Bilanțul de masă la umiditate zero (SD + SM + SG)				98,91	Calcul

- Fazele tratamentelor de pretăbăcire experimentală sunt după cum urmează:
- pregătirea pielii gelatină în vederea pretăbăcirii;
 - parcurgerea unei prime etape, de favorizare a difuziei compusului oligomer în microstructura dermei;
 - asistarea difuziei speciilor potențial tanante recurgând la auxiliari chimici uzuali la prelucrarea pieilor;
 - asigurarea depunerii speciilor potențial tanante oligomere în microstructura dermei, prin precipitare în mediu acid;
 - asigurarea reținerii compușilor potențial tananți în dermă, prin favorizarea interacțiilor cu funcțiunile proteinelor dermei.
- În vederea testării capacității de penetrare și de reținere a produsului de sinteză în derma pielii gelatină, se aplică tratamente de tipul pretăbăcirii, cu și fără utilizarea de auxiliari chimici tăbăcărești apti a îmbunătății epuizarea din flote a compușilor cu molecule voluminoase, ori care generează agregate voluminoase.
- Pretăbăcirea în lipsa penetratorilor se derulează conform etapelor descrise în tabelul 3 de mai jos.

Tabelul 3

Nr. crt.	Operația	Receptura	Procedura	Observații
1.	Preîncălzirea pieilor	-100% flotă, 45 °C	- agitare 30 min, la butoi; - scurgere avansată a flotei;	
2.	Pretăbăcire cu produsul melamin-formaldehidic sintetizat	-100% flotă, 45 °C; - 6% produs de sinteză, calculat ca substanță uscată raportată la substanța dermică	- agitare 60 min; scurgere flotă;	- temperatura flotei se menține la 45°C - controlul epuizării flotei; - controlul pH-ului flotei (7,5 - 8,0);

RO 123403 B1

Tabelul 3 (continuare)

Nr. crt.	Operația	Receptura	Procedura	Observații
3.	Clătire	- 200% flotă, 40°C;	- agitare 10 min; - scurgere flotă;	
4.	Acidifierea secțiunii dermei	- 200% flotă, 40°C; soluție acid formic diluat 1:10, în cantitatea necesară corecției de pH - scurgere flotă;	prin dozare lentă, în fir subțire, se acidifiază flota până la pH aproximativ 5,0	- controlul pH-ului în secțiunea dermei (sub 5,5).
5.	Spălare	- 100% flotă 40°C - 1% BORON SE;	- agitare 10 min; - scurgere flotă;	- îndepărtarea cantității de precipitat depus pe suprafețele pielii;
6.	Clătire	- 200% flotă, la temperatura rețelei de apă industrială	- agitare 15 min; -pieile se scot din flotă, fără scurgerea anterioară a acesteia.	

- Se obțin piei cu nuanță slab gălbuie.
 - Gradul de pătrundere în secțiune, estimat în stare umedă, circa 50 %.
 - Temperatura de contracție după scoaterea din flotă: 58±1,2°C (media a 5 valori).
 - Temperatura de contracție după odihnă (10 ore): 60±0,7°C (media a 5 valori).
 - Temperatura de contracție după uscare și operații mecanice: 61 ±1,5 °C (media a 5 valori).

Pretăbăcirea în prezența penetratorilor se realizează conform etapelor prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Nr. crt.	Operația	Receptura	Procedura	Observații
1.	Preîncălzirea pieilor	-100% flotă, 45°C	- agitare 30 minute, la butoi; - scurgere avansată a flotei;	
2.	Pretăbăcire cu produsul melamin-formaldehidic sintetizat	-100% flotă, 45°C - 4 % DENSOTAN A 6 % produs de sinteză, calculat ca substanță uscată raportată la substanța dermică	- agitare 10 minute; - dozare penetrator, diluat 1:2, în amestec cu rășina; - agitare 60 minute; - scurgere flotă;	- temperatura flotei se menține la 45°C; - controlul epuizării flotei; - controlul pH-ului flotei (7,5 - 8,0);
3.	Clătire	- 200% flotă, 40°C;	- agitare 10 min.; - scurgere flotă;	
4.	Acidifierea secțiunii dermei	- 200 % flotă, 40°C; - soluție acid formic diluat 1:10, în cantitatea necesară corecției de pH	- prin dozare lentă, în fir subțire, se acidifiază flota până la pH aproximativ 5,0 - scurgere flotă;	- controlul pH-ului în secțiunea dermei (sub 5,5).

Tabelul 4 (continuare)

Nr. crt.	Operația	Receptura	Procedura	Observații
5.	Spălare	-100% flotă 40°C -1% BORON SE;	- agitare 10 min.; - scurgere flotă;	- îndepărtarea cantității de precipitat depus pe suprafețele pielii;
6.	Clătire	- 200 % flotă, la temperatura rețelei de apă industrială	- agitare 15 min.; - pieile se scot din flotă, fără scurgerea anterioară a acesteia.	
<ul style="list-style-type: none"> - Se obțin piei cu nuanță slab gălbuie. - Gradul de pătrundere în secțiune, estimat în stare umedă, circa 80%. - Temperatura de contracție după scoaterea din flotă: 59±0,6°C (media a 5 valori). - Temperatura de contracție după odihnă (10 h): 63±1,2°C (media a 5 valori). - Temperatura de contracție după uscare și operații mecanice: 63±0,8°C (media a 5 valori). 				

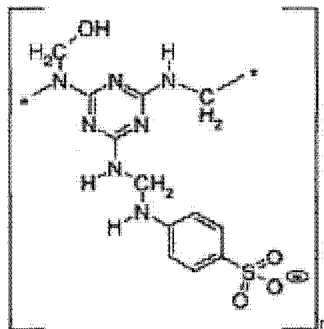
Pentru fiecare protocol de testare a capacității tanante a produsului de sinteză, se stabilește sporul de stabilitate hidrotermică al dermei pielii tratate, prin precizarea creșterii temperaturii de contracție. În cazurile concrete prezentate mai sus, se constată creșteri de peste 8±10°C, fapt care califică produsul de sinteză drept agent de pretăbăcire, dat fiind faptul că acestora din urmă li se impune să asigure un spor minim de 5°C al temperaturii de contracție.

Sintanul obținut conform descrierii este apt utilizării drept agent de pretăbăcire wet-white. În asociere cu rezorcina, el asigură creșteri de peste 30°C a temperaturii de contracție a pielii gelatină de ovine, caprine, bovine ori porcine.

RO 123403 B1

Revendicări

1. Agent de tanare pe bază de derivat de sintan cu formula structurală $[C_{12}H_{14}N_7O_4SNa]_n$, în care $n=2...200$,



(2)

caracterizat prin aceea că are un conținut rezidual de formaldehidă în produsul final sub o treime de miligram la litrul de compus, 20...24% substanță uscată, 4...6% substanțe minerale, $27\pm 1\%$ azot total, se prezintă sub forma unei soluții clare, de nuanță slab gălbuie, cu viscozități dinamice de 9 ± 1 cP la $20^\circ C$.

2. Procedeu de obținere a unei soluții apoase de sintan oligomer liniar, din clasa policondensatelor melamin-formaldehidice benzsulfonate, prin sinteză în patru etape, **caracterizat prin aceea că** se realizează succesiv:

(i) metilolarea controlată a triazinei, de preferință melamină, în raport molar mediu de triazină:formaldehidă de 1:2,5, la temperaturi medii de $80^\circ C$ și pH mediu 11, timp de 30 min, și

(ii) benzsulfonarea controlată a triazinei metilolate, în raport molar mediu de triazină:sulfanilat de sodiu 1:0,8, la temperaturi medii de $80^\circ C$ și pH mediu 11, timp de 45 min, urmate de

(iii) policondensarea controlată a triazinei metilol-benzulfonate la pH mediu de 6 și temperatură medie de $55^\circ C$, timp de 60 min și

(iv) stoparea fermă a policondensării prin creșterea pH-ului la 10, în condiții de termostatare la $80^\circ C$, într-un timp de 30 min.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sinteza se pornește cu 96 moli melamină, 240 moli formaldehidă și 82 moli acid sulfanilic, de preferință sarea de sodiu a acestuia, utilizând soluții apoase de 37% formaldehidă alcalinizate până la pH 10,5 cu soluție alcalină de NaOH 50 %.

4. Metodă de analiză a potențialului tanant al policondensatului descris și obținut în cadrul revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se realizează o tăbăcire experimentală asupra unor eșantioane de piele gelatină cu caracteristici etalon, prelucrată anterior după un procedeu strict controlat, cu sau fără asistarea difuziei produsului în secțiunea dermei, utilizând o succesiune de operații cadru ce include

(i) preîncălzirea pieilor gelatină la o temperatură de $45^\circ C$,

RO 123403 B1

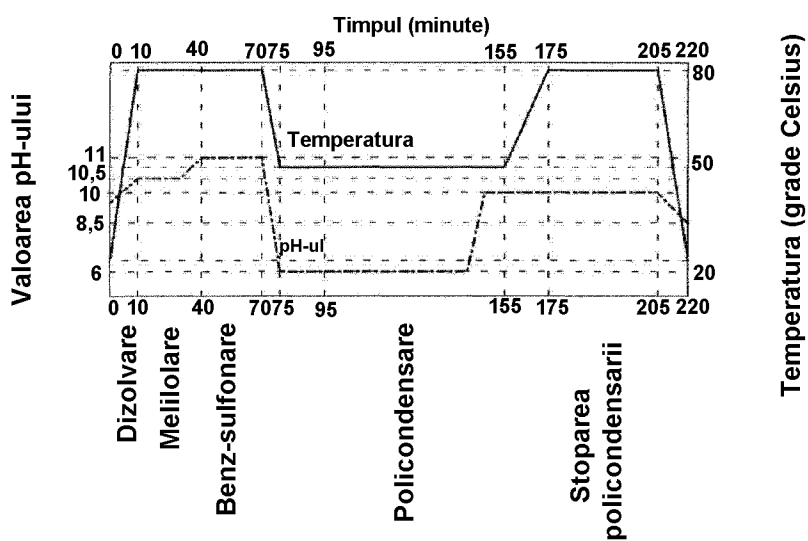
- (ii) pretăbăcirea cu 6% sintan oligomer raportat la masa probelor de piele gelatină, 1
în flotă 100%, la o temperatură de 45°C, cu agitare timp de 60 min, cu sau fără 4% produs
din clasa polielectroliților anionici carboxilici raportat la masa probelor de piele gelatină, 3
- (iii) acidifierea secțiunii dermei cu 1,5...3% acid formic 86% diluat 1:10 și
- (iv) îndepărtarea excesului de produs precipitat pe suprafețele pielii prelucrate, ca 5
urmare a acidifierii.

(51) Int.Cl.

C14C 3/20 (2006.01),

C14C 9/00 (2006.01),

C08G 12/32 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 73/2012